ავტორის სტილი დაცულია

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

ქიმიის დეპარტამენტი

დოქტორანტურის საგანმანათლებლო პროგრამა - ქიმია

ნათია მზარეულიშვილი

ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემოს შესწავლა მოლეკულური სინჯის მეთილნარინჯის გამოყენებით

ქიმიის დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად წარმოდგენილი დისერტაცია

სამეცნიერო ხელმძღვანელი:

მარინა რუხაძე

ქიმ. მეცნ. დოქტორი, თსუ ასოც.პროფესორი

თბილისი

2025

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

Faculty of Exact and Natural Sciences

Doctoral Program – Chemistry

Natia Mzareulishvili

Study of the Microenvironment of Tetraethylene Glycol Monododecyl Ether Reverse Microemulsions with Methyl Orange as Molecular Probe

The thesis work is performed to obtain a PhD academic degree in Chemistry

Scientific Supervisor:

Marina Rukhadze

Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor

Tbilisi

2025

აბსტრაქტი

შესწავლილია არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის ნანო წვეთების სტრუქტურა ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით, მოლეკულურ ზონდად მეთილნარინჯის გამოყენებით. გამოკვლეულია სხვადასხვა ფაქტორების, კერძოდ, ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის კონცენტრაციის, ზეთის ფაზის და თანა-ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ბუნების გავლენა მეთილნარინჯის ელექტრონულ სპექტრზე, აგრეთვე მეთილნარინჯის შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირების ხარისხის მნიშვნელობაზე. ოპტიკური სინჯის მეთილნარინჯის შეკავშირების ხარისხი ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებულ მიცელებთან გამოთვლილია მეთილნარინჯის შთანთქმის მონაცემების საფუძველზე წყალი/ზან სხვადასხვა თანაფარდობაზე (W). შესწავლილია კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონური და არაიონური დანამატების გავლენა შებრუნებული მიცელის წყლის წვეთის ფორმირებაზე.

შესწავლილია შერეული შებრუნებული მიკროემულსიების სტრუქტურა სხვადასხვა ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების დანამატებით, კერძოდ: კათიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება პრომეტაზინის ჰიდროქლორიდის, ბიოლოგიური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ნატრიუმის ქოლატის და ანიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატით მოდიფიცირების პირობებში. შესწავლილია არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემო, მოდიფიცირებული ზეთში უხსნადი ორგანული გამხსნელებით, კერძოდ, დიმეთილფორმამიდით, აცეტონიტრილით, ძმარმჟავათი.

Abstract

The structure of water nanodroplets enclosed in reverse micelles of the nonionic surfactant tetraethylene glycol monododecyl ether was studied by ultraviolet-visible spectroscopy using methylene orange as a molecular probe. The influence of various factors, namely the concentration of tetraethylene glycol monododecyl ether, the oil phase and the nature of the co-surfactant, on the electronic spectrum of methylene orange was investigated.

The influence of these factors on the degree of binding of methylene orange to reverse micelles was studied. The degree of binding of methylene orange to reverse micelles of tetraethylene glycol monododecyl ether was calculated based on the data on the absorption of methylene orange at different water/surfactant molar ratios (W). The influence of kosmotropic and chaotropic ionic and nonionic additives on the formation of reverse micelles of water droplets was studied.

The structure of mixed reverse microemulsions with the additives of various surfactants was studied: the cationic surfactant promethazine hydrochloride, the biological surfactant sodium cholate, and the anionic surfactant sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate.

The microenvironment of reverse microemulsions of nonionic surfactant tetraethylene glycol monododecyl ether was studied modified with organic solvents insoluble in oil phase, namely, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, acetonitrile and acetic acid.

სარჩევი

აბსტრაქტი ---------- i

გამოყენებული შემოკლებები ---------- 1

1.შესავალი ---------- 3

2. ლიტერატურის მიმოხილვა ---------- 8

2.1. მიკროემულსიების ზოგადი მიმოხილვა ---------- 8

2.2. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა ---------- 23

2.2.1.შებრუნებული მიცელების გულში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურა ---------- 23

2.2.2.უწყლო შებრუნებული მიცელები; ორგანული გამხსნელებით მოდიფიცირებული შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა ---------- 33

2.2.3.ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების დანამატები ანუ შერეული მიკროემულსიები ---------- 37

2.2.4.კოსმოტროპული და ქაოტროპული დანამატები. ჰოფმაისტერის ლიოტროპული სერია ---------- 45

2.3. შებრუნებული მიკროემულსიების კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები ---- 52

2.3.1. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული მეთოდი ---------- 52

2.3.2. სინათლის დინამიკური გაბნევის მეთოდი ---------- 58

2.3.3. ბირთვულ-მაგნიტურ რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდი ---------- 64

2.3.4.ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპია. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურის შესწავლა ოპტიკური სინჯების გამოყენებით ---------- 67

2.3.5. დიფერენციალურ-მასკანირებელი კალორიმეტრია ---------- 90

2.3.6. სხვა მეთოდები ---------- 93

3. ექსპერიმენტული ნაწილი ---------- 99

3.1.გამოყენებული რეაქტივები, აპარატურა, შესრულების ტექნიკა ---------- 99

3.2.მოლეკულური სინჯის შებრუნებულ მიცელასთან ასოციაციის ხარისხის მნიშვნელობების გამოთვლა ---------- 101

4. შედეგები და განსჯა ---------- 102

4.1. ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიცელების ოპტიკური სინჯის მეთილნარინჯის მოლეკულებთან შეკავშირებაზე წყლის დანამატის, ზეთის ფაზის, ზან-ის კონცენტრაციის და თანა-ზან-ის ბუნების გავლენის შესწავლა. ---------- 102

4.2. ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის წყლიანი და უწყლო (ორგანული გამხსნელებით) მოდიფიცირებული შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემოს შესწავლა ---------- 107

4.3. ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შერეული შებრუნებული მიცელების სტრუქტურის შესწავლა მოლეკულური სინჯის მეთილნარინჯის გამოყენებით ----------113

4.3.1.ანიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ნატრიუმის ბის (2 ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის და $C_{12}E_4$-ის შერეული შებრუნებული სისტემა ----------113

4.3.2. ანიონური ბიოლოგიური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ნატრიუმის ქოლატის და $C_{12}E_4$-ის შერეული შებრუნებული სისტემა ----------116

4.3.3.კათიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების პრომეტაზინის ჰიდროქლორიდის და $C_{12}E_4$-ის შერეული შებრუნებული სისტემა----------121

4.4. ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიცელების მიკროგარემოზე კოსმოტროპული და ქაოტროპული ბუნების ნივთიერებების დანამატების გავლენის შესწავლა----------125

4.4.1. იონური დანამატების გავლენა ----------125

4.4.2. არაიონური დანამატები ----------128

4.4. 3. მარილების ხსნარების pH-ის გავლენის შესწავლა ----------129

5.დასკვნები ----------134

6. გამოყენებული ლიტერატურა ----------136

გამოყენებული შემოკლებები

ზან – ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება
თანა-ზან – თანაზედაპირულად აქტიური ნივთიერება
ზ/წ - ზეთი წყალში მიკროემულსია
წ/ზ - წყალი ზეთში მიკროემულსია
BC-ურთიერთუწყვეტი მიკროემულსია
HLB – ჰიდროფილურ-ლიპოფილური ბალანსი
CPP - ჩალაგების კრიტიკული პარამეტრი
CMC-მიცელის წარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაცია
$C_{12}E_4$–ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერი
(პოლიოქსიეთილენ(4)ლაურილის ეთერი)
UV-visible – ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპია
IR – ინფრაწითელი სპექტროსკოპია
FT-IR - ელექტრომაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპია
NMR – ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპია
DLS – სინათლის დინამიკური გაბნევის მეთოდი
DSC-დიფერენციალურ-მასკანირებელი კალორიმეტრია
SANS-მცირე კუთხეების ნეიტრონული განბნევა
AOT – ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატი; (Aerosol -OT)
SC- ნატრიუმის ქოლატი
PMT-პრომეტაზინის ჰიდროქლორიდი
Brij-52-პოლიოქსიეთილენ (2) ცეტილის ეთერი
Brij-56-პოლიოქსიეთილენ (10) ცეტილის ეთერი
Brij-58-პოლიოქსიეთილენ (20) ცეტილის ეთერი
Brij-93- პოლიოქსიეთილენ (2) ოლეილის ეთერი
Brij-78-ეიკოზაეთილენ გლიკოლ ოქტადეცილის ეთერი
Brij-99 –პოლიოქსიეთილენ (20) ოლეილის ეთერი
$C_{18}E_8$ - პოლიოქსიეთილენ (8) სტეარილის ეთერი
$C_{12}E_8$-ოქტა(ეთილენგლიკოლიმონოდოდეცილეთერი)
EAN-ეთილამონიუმის ნიტრატი
SDS – ნატრიუმის დოდეცილსულფატი
CTAB- ჰექსადეცილტრიმეთილამონიუმის ბრომიდი
CPC -ცეტილპირიდინიუმის ქლორიდი
DTAB -დოდეცილტრიმეთილამონიუმის ბრომიდი
Triton X-100(TX-100) - 2-[4-(2,4,4-ტრიმეთილპენტან-2-ილ)ფენოქსი] ეთანოლი
Triton X-114 - 4-(1,1,3,3-ტეტრამეთილბუტილ) ფენილ-პოლიეთილენგლიკოლი
OPE_{10} - დეკა (ეთილენგლიკოლ) მონოოქტილფენოლის ეთერი

SDOC- ნატრიუმის დეზოქსიქოლატი
BHDC – ბენზილ-ნ-ჰექსადეცილდიმეთილამონიუმ ქლორიდი
LES-ნატრიუმის ლაურილის სულფატი ან ნატრიუმის ლაურილ ეთერის სულფატი
NaTC-ნატრიუმის ტაუროქოლატი
PC -ფოსფოლიპიდ ფოსფატიდილქოლინი
CHAPS -3-[(3-ქოლამიდოპროპილ)დიმეთილამონიო]-1-პროპანსულფონატიჰიდრატი
EO – ეთილენის ოქსიდი
MO – მეთილნარინჯი
MB – მეთილენის ლურჯი
CV -კრისტალური იისფერი
o-NA, pNA, mNA- ნიტროანილინები
QB – 1-მეთილ-8-ოქსიქინოლინ ბეტაინი
4-AP -ფლუოროფორის4-ამინოფთალიმიდი
POH -პირანინი
AO- აკრიდინის ნარინჯისფერი
5-SASL-სპინური მარკერი
DMF- დიმეთილფორმამიდი
DMSO-დიმეთილსულფოქსიდი
EG -ეთილენგლიკოლი
PG -პროპილენ გლიკოლი
GY - გლიცეროლი
BSA- ხარის შრატის ალბუმინი
HSA -ადამიანის შრატის ალბუმინი
SFME-მიკროემულსია ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების გარეშე
IL-იონურ სითხე
KTSCM -კამლეტ-ტაფტის სოლვატოქრომული შედარების მეთოდი
EMT -ბრუგემენის განტოლება
BW -ბემასკონი-ვეისმანის თეორია
DSTA - 4-(N7N-დიმეთილ-N-(3-სულფოპროპილ)ამონო)-2,2,6,6-ტეტრამეთილ-პიპერიდინ-1-ოქსილი.
CAT-4-(N,N-დიმეთილ-N-ჰექსადეცილ)ამონიო)-2,2,6,6-ტეტრამეთილპიპერიდინ-1-ოქსილ იოდიდი (CAT)
TGME -ტრიეთილენ გლიკოლის მონო მეთილეთერი
TGDE -ტრიეთილენ გლიკოლის დიმეთილეთერი
HTAB- ჰექსადეცილ ტრიმეთილ ამონიუმის ბრომიდი
Span60-სორბიტოლ მონოსტეარატი
Tween- 85 - პოლიოქსიეთილენ სორბიტანის ტრიოლეატი

შესავალი

კვლევის აქტუალობა. შებრუნებული მიცელები იზოლირებული, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებებით (ზან) გარემოცული წყლის წვეთებია, რომელიც ბიოლოგიურ სისტემებში ჩაჭერილი წყლის საუკეთესო მოდელს წარმოადგენს. მრავალი უნიკალური თვისებების, მათ შორის ჰიდროფობური და ჰიდროფილური ნივთიერებების სოლუბილიზაციის უნარის გამო, მიკროემულსიები ყურადღებას იქცევს ბიოლოგიურ და სამედიცინო მეცნიერებებში მათი ფართე გამოყენებით, განსაკუთრებით, ბიოლოგიური მემბრანების მოდელირებისა და უჯრედში წამლების ტრანსპორტისთვის. განსაკუთრებული აქტუალობით გამოირჩევა კვლევები, რომლებიც ეძღვნება შებრუნებული მიცელების გულში მყოფი წყლის თვისებების შესწავლას, ვინაიდან წყლის ისედაც რთული სტრუქტურა უფრო რთულდება, როცა იგი ჩაჭერილია ნანომეტრის რიგის ღრმულებში. შებრუნებული მიცელები თვითაგრეგირებადი სისტემებია. აგრეგაცია კი სიცოცხლის საფუძველს წარმოადგენს. წყალი სიცოცხლის გარემოა, უფრო ზუსტად, წყალი მხოლოდ მარილების დანამატებით გვევლინება სიცოცხლის გარემოდ, იონების არსებობა წყალში ბიოლოგიური მოლეკულების მიერ სიცოცხლის განმაპირობებელ ფაქტორს ანუ სიცოცხლის წყაროს წარმოადგენს, იონები გავლენას ახდენს სისხლის თვისებებზე, ნერვულ სისტემის ფუნქციონირებაზე, საჭმლის მონელების პროცესებზე და ზოგადად, საკვანძო ბიოლოგიურ ფუნქციებზე. აგრეგირებულ მიცელურ სტრუქტურებს გააჩნიათ სხვადასხვა უნიკალური თვისებები, კერძოდ, როგორიცაა ჰიდროფილური და ჰიდროფობური ნივთიერებების სოლუბილიზაციის უნარი. აღნიშნული თვისება კი, განაპირობებს მიცელური სტრუქტურების ფართე გამოყენებას სხვადასხვა სფეროებში.

ლიტერატურაში ცნობილია, რომ არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები, იონურ ზან-ებთან შედარებით, უზრუნველყოფს უფრო რბილ გარემოს ენზიმების და პროტეინების სოლუბილიზაციისთვის შებრუნებული მიცელების წყლის ნანოგალიებში. მაგალითად, კატალაზა, რომელიც მოთავსებულია არაიონური ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის ($C_{12}E_4$) შებრუნებულ მიცელებში ამჟღავნებს განსაკუთრებულ აქტიურობას.

მიკროემულსიების თვისებების ცვლილებების შესაძლებლობები და სიადვილე იძლევა მიკროემულსიების გამოყენების საშუალებას მრავალ სამეცნიერო და კომერციულ სფეროებში. უფრო მეტიც, არაიონური ზან-ი ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერი ($C_{12}E_4$) არის არატოქსიკური, ბიოლოგიურად თავსებადი ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება. ამიტომ, $C_{12}E_4$-ის საფუძველზე მომზადებულ მიკროემულსიებს შეიძლება ჰქონდეთ მნიშვნელოვანი ფარმაცევტული ინტერესი წამლის მიწოდების სფეროში, რადგანაც აღნიშნული სტრუქტურებით შესაძლებელია წამლების და გენების ტრანსპორტირება უჯრედში.

შებრუნებული მიცელების მიკროგარემოს ულტრაიისფერი-ხილული სპექტრომეტრიის მეთოდით კვლევა ოპტიკური სინჯების გამოყენებით ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების პოლარულ ბოლოსთან ახლოს მდებარე წყლის აგრეგატების თვისებების შესწავლის უნიკალურ შესაძლებლობას იძლევა. ეს ნიშნავს, რომ დამატებითი ინფორმაცია შეიძლება იქნას მიღებული შებრუნებული მიცელის პოლარული გულის (ჯიბის) ბუნების შესახებ. შებრუნებულ მიცელურ სისტემებში გამოკვლევები ოპტიკური ზონდის გამოყენებით ეფუძნება მიცელებთან ბმული მოლეკულური ზონდის მოლეკულების და მოცულობით ფაზაში მყოფი მათი თავისუფალი მოლეკულების ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმებს შორის განსხვავებას.

სამეცნიერო სიახლე. წინამდებარე სამეცნიერო ნაშრომი ფუნდამენტურ კვლევათა კატეგორიას განეკუთვნება. აბსორბციული უი-ხილული სპექტროსკოპიის გამოყენებით მიღებულია ინფორმაცია წყალი-ზეთში მიკროემულსიის მიკროგარემოს შესახებ. შესწავლილია არაწყლიანი, ორგანული გამხსნელებით მოდიფიცირებული შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემო ოპტიკური ზონდის მეთილნარინჯის გამოყენებით ნანო-წვეთების ფორმირებაზე. წარმოქმნილი წყლის წვეთი ფორმირდება წყალი/ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების განსხვავებულ მოლურ თანაფარდობაზე, სხვადასხვა ორგანული გამხსნელებისა და თანა-ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების შემთხვევაში.

შეფასდა მოლეკულური სინჯის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირებაზე და ნანო-წვეთების ფორმირებაზე იონური და არაიონური კოსმოტროპული და ქაოტროპული დანამატების გავლენა.

ნაშრომის თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობა. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურის კვლევა ნატიფი ფუნდამენტური ხასიათის სამუშაოა თავისი ცალსახა თეორიული მნიშვნელობით. პრაქტიკული გამოყენება მოიცავს ძირითადად მიღებული შედეგების გამოყენებას ისეთ სამეცნიერო საკითხებში, როგორიცაა ბიომემბრანების მოდელირება, მემბრანული ტრანსპორტი, წამლების მიკროემულსიური გადატანა ორგანიზმში, სოლუბილიზაცია, უჯრედში წამლების და გენების ტრანსპორტი და ა.შ.

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის ($C_{12}E_4$) საფუძველზე მომზადებული შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემოს შესწავლა ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით მოლეკულურ სინჯად მეთილნარინჯის გამოყენებით. ამ მიზნის მისაღწევად შესრულდა შემდეგი ამოცანები:

1. ოპტიკური სინჯის მეთილნარინჯის, ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის ($C_{12}E_4$), პოლიოქსიეთილენურ პოლარულ ჯგუფებთან ასოციაციის ხარისხზე როგორც გამხსნელების, ასევე ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების და თანა-ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების დანამატების გავლენის შესწავლა.
2. კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონური და არაიონური დანამატების განსხვავებული გავლენის შესწავლა შებრუნებულ მიცელაში თავისუფალი წყლის ფორმირებაზე.
3. შერეული შებრუნებული მიკროემულსიების სტრუქტურის შესწავლა სხვადასხვა ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების (ნატრიუმის ქოლატი (3α,7α,12α-ტრიჰიდროქსი-5β-ქოლან-24-მჟავას ნატრიუმის მარილი), ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატი, პრომეტაზინის ჰიდროქლორიდი (N,N-

დიმეთილ-1-(10H-ფენოთიაზინ-10-ილ) პროპან-2-ამინის ჰიდროქლორიდი) დანამატებით.

4. უწყლო, ორგანული გამხსნელებით (დიმეთილფორმამიდი, აცეტონიტრილი, ძმარმჟავა) მოდიფიცირებული შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემოს შესწავლა.

თემასთან დაკავშირებით გამოქვეყნებულია 3 სამეცნიერო ნაშრომი, აქედან 2 იმპაქტ-ფაქტორიან ჟურნალში:

1. Manoni Kurtanidze, Natia Mzareulishvili, Marina Rukhadze, George Bezarashvili, Nelly Sidamonidze. Study of structure of nonaqueous reverse micelles with o-nitroaniline and methyl orange as molecular probes: comparison with an aqueous reverse micelles. Zeitschrift für Physikalische Chemie, https://doi.org/10.1515/zpch-2022-0011, 2022,Vol. 237, Numbers 1-2, pp. 99-119(21)

2. N. Mzareulishvili, M. Kurtanidze, G. Bezarashvili, M. Rukhadze. Study of influence of oil phase and co-surfactant on the microenvironment of polyoxyethylene (4) lauryl ether reverse micelles via methyl orange as optical probe. J. Geo. Chem. Soc., 2021, Vol. 1, Issue: 1, ID: 20

3. Manoni Kurtanidze, Natia Mzareulishvili, Marina Rukhadze, Maka Alexishvili, George Bezarashvili and Ketevan Sigua. Study of structure of water droplets of nonionic polyoxyethylene (4) lauryl ether reverse micelles in the presence of sodium cholate, Tenside Surfactants Detergents, 2020, March, vol. 57, Issue 2, Pages 146-153. https://www.hanser-elibrary.com/doi/10.3139/113.110673

სადისერტაციო ნაშრომში მიღებული შედეგები წარმოდგენილი იყო 4 საერთაშორისო კონფერენციაზე:

1. 7th International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials,Study of Influence of Kosmotropic and Chaotropics Salts on Microenvironment of Polyoxyethylene (4) Lauryl Ether Reverse Micelles at Different pH of Water Pockets.27-30 ივლისი, 2021 წელი, თბილისი, საქართველო.
2. 6th International Colloids Conference. Investigation of Structure of Water Nano Droplets Confined in Brij-30 Reverse Micelles Using Methyl Orange as an Optical Probe. 19-22 ივნისი, 2016 წელი,ბერლინი,გერმანია.
3. 15th European Student Colloid Conference. Study of Microenvironment of Brij30 Reverse Micelles with Optical Probes. 8-11ივნისი,2015 წელი, კრაკოვი, პოლონეთი.
4. 4th International Caucasian Symposium On Polymers Advanced Materials,Stady Of Influence Of Ionic Additives On The Structural Changes Of Water Confined In The Mixed Reverse Micelles UV-VIZ Spectroscopy. 1-4 ივლისი, 2015 წელი,ბათუმი,საქართველო.

ნაშრომი მოცემულია 162 ნაბეჭდ გვერდზე, მოიცავს 13 სურათს, 20 ნახაზს, 4 სქემას და 2 ცხრილს. გამოყენებულია 319 დასახელების ლიტერატურული წყარო.

2. ლიტერატურის მიმოხილვა

2.1. მიკროემულსიების ზოგადი მიმოხილვა

მიკროემულსიური სტრუქტურების კვლევის ფუნდამენტური საფუძვლების ჩამოყალიბებაში მნიშვნელოვანი როლი ითამაშეს მეცნიერებმა ვინსორმა [1] და შულმანმა [2], რომლებმაც საფუძველი ჩაუყარეს მიკროემულსიური სისტემების პრაქტიკულ გამოყენებას სხვადასხვა მეცნიერულ და ტექნოლოგიურ სფეროებში. შესაბამისად, მეოცე საუკუნის მეორე ნახევრიდან მოყოლებული, მიკროემულსიური სისტემებისადმი ინტერესი მუდმივად იზრდება.

სამეცნიერო ლიტერატურაში მიკროემულსიების აღსაწერად სხვადასხვა განმარტებებია ცნობილი. მაგალითად, მეცნიერების დე და მაიტრას [3] განმარტებით, მიკროემულსია წარმოადგენს ხსნარების შემცველ სამფაზიან ან უფრო მეტ ფაზიან ნარევს, რომელიც მთლიანობაში ერთ ფაზას ქმნის. სამეცნიერო საზოგადოებაში სიტყვა „მიკროემულსია“ (μE) თავდაპირველად არ გამოიყენებოდა. პირველად, შულმანის სამეცნიერო კვლევაში იყო მოხსენიებული სახელწოდება „მიკროემულსია“ 1959 წელს [2]. მისი განმარტებით „მიკროემულსია“ წარმოადგენს კოლოიდურ დისპერსიას; ზეთის, წყლის და ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებისაგან (ზან) შემდგარ სისტემას. ზოგიერთ შემთხვევაში, სხვადასხვა ფაქტორებიდან გამომდინარე, სისტემაში შესაძლებელია მეოთხე კომპონენტის, თანა-ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების (თანა-ზან) დამატებაც [4]. ლიპოფილური, ჰიდროფილური და ამფიფილური კომპონენტების იზოტროპული ნარევისთვის, დამახასიათებელია გამჭირვალობა,თერმოდინამიკური სტაბილურობა, ზედაპირული დაჭიმულობა, სოლუბილიზაციის მაღალი ხარისხი და დაბალი სიბლანტე [5].

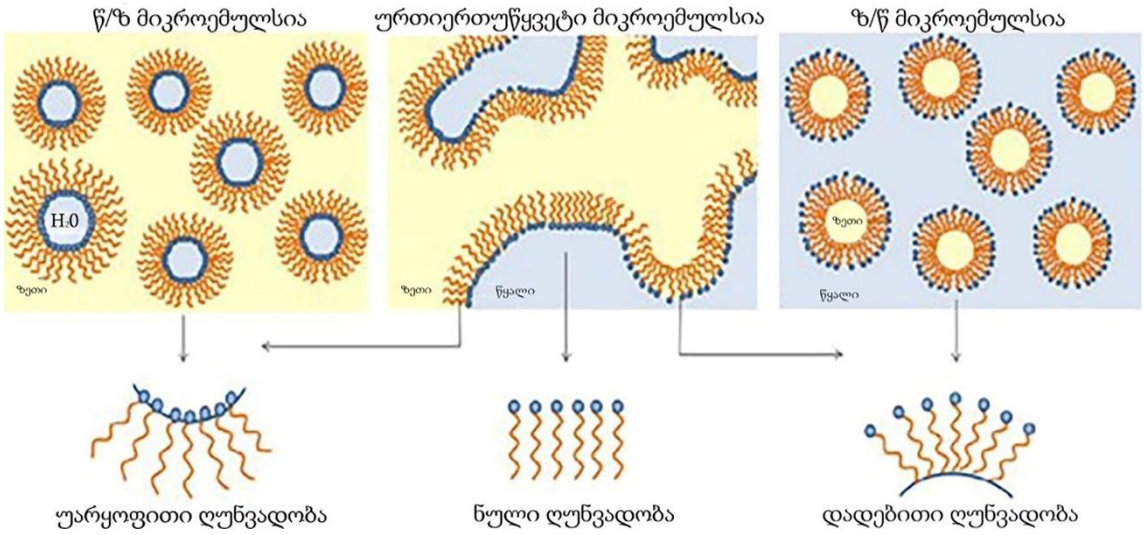
მიკროემულსიებისაგან განსხვავდება ემულსიები. მიკროემულსიფიკაცია არის სპონტანური, მოითხოვს ძალიან მცირე ენერგიას, შედეგად წარმოიმქნება თერმოდინამიკურად სტაბილური კოლოიდური დისპერსიული სისტემები [5]. მიკროემულსიებს აქვთ ძალიან მიცრე ზედაპირული დაჭიმულობა ემუსლიებთან შედარებით. მისი წვეთების ზომა ნანომეტრების რიგისაა, რომლებსაც აღენიშნებათ

მოქნილი ფაზათაშორისი ფენა, ხოლო წვეთის დიამეტრის ზომები 100 ნმ-ზე მცირეა, ხოლო ემულსიებში 1-20 მიკრომეტრების რიგისაა. ემულსიებში ზედაპირული დაჭიმულობა მეტად მაღალია. ფაზათა გაყოფა გარკვეული დროის შემდეგ, გარე ფაქტორების ჩარევის გარეშე ხორციელდება, რის შედეგადაც ადგილი აქვს დისპერგირებული ფაზის წვეთების შერწყმას (კოალესცენცია).

დისპერსიული და სადისპერსიო ფაზათა სიმკვრივეზე დამოკიდებულების მიხედვით, ხდება ნაწილაკების მიგრაცია სითხის ზედა ან ქვედა ნაწილებში, რაც იწვევს სისტემის კინეტიკურ არასტაბილურობას [6]. ამიტომ ემულსიები ლიოფობური დისპერსიული სისტემებს მიეკუთვნება. მიკროემულსიების ნანოსტრუქტურული სისტემებისაგან განსხვავებით, ემულსიებს მღვრიე შეფერილობა ახასიათებთ.

მიკროემულსიების (μE) მიკროსტრუქტურების განხილვა, 1950–იან წლებიდან იწყებს ათვლას. ამავდროულად, 1960–იან წლებში, პირველი ზუსტი თერმოდინამიკური მონაცემებია მათი სისტემების შესახებ გამოქვეყნებული. მეცნიერების პოლის და მოლიკის, მიერ შემოთავაზებულია თერმოდინამიკური თეორია რომელიც მიკროემულსიის წარმოქმნის პროცესს სისტემის თავისუფალი ენერგიით ხსნის. თეორიის მიხედვით, მიღებული უარყოფითი მნიშვნელობა სპონტანურ და თერმოდინამიკურად სტაბილურ მიკროემულსიფიკაციის პროცესს ასახავს [7,8].

მიკროემულსიები, შემადგენელი კომპონენტების თანაფარდობის მიხედვით, წარმოქმნის სხვადასხვა სახის „ჩაკეტილ“ სფერულ მიკროსტრუქტურებს. მაგალითად, როდესაც ზეთის წვეთები დისპერგირებულია წყლის ფაზაში (ზ/წ), წარმოქიმნება პირდაპირი მიკროემულსია. ხოლო როდესაც წყლის წვეთები დისპერგირებულია ზეთის ფაზაში (წ/ზ), შებრუნებული მიკროემულსია. არსებობს ასევე ურთიერთუწყვეტი მიკროემულსია, (წ/ზ და ზ/წ), სადაც ერთმანეთის მიმართ წონასწორულ მდოგმარეობაში იმყოფება წყლის და ზეთის ფაზები [9,10] (ნახ.1). აგრეგირებული წვეთების ზომა ყველა სისტემებისთვის დაახლოებით 10–100 ნმ-ია.



ნახაზი 1. მიკროემულსიური სისტემების დიაგრამა: 1) წყალი/ზეთი მიკროემულსია, 2) ურთიერთუწყვეტი მიკროემულსია 3) ზეთი/წყალი მიკროემულსია

ფორმირებულ შებრუნებულ მიცელებს ახასიათებენ სიდიდით W_0 , რომელიც წარმოადგენს წყლის მოლური კონცენტრაციის ფარდობას, ზან-ის მოლურ კონცენტრაციასთან: $W=\frac{[H_2O]}{[\text{ზან}]}$. ფორმირებული შებრუნებული მიცელების სიდიდე W_0 , განსაზღვრავს მიკროემულსიის წვეთების ფორმას. მაგალითად, როდესაც $W>10$ ან $W>15$, წარმოიქმნება პირდაპირი მიკროემულსიები; ხოლო თუ $W<10$, მაშინ წარმოიქმნება შებრუნებული მიკროემულსიები [11,12].

სისტემაში წყლის, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების და ორგანული გამხსნელის შემცველობის რეგულირებით, სხვადასხვა მემბრანული სტრუქტურების მიღებაა შესაძლებელი. კერძოდ; ორმაგშრიანი, ჰექსაგონალური, მიცელური და შებრუნებულ მიცელებიანი [13,14].

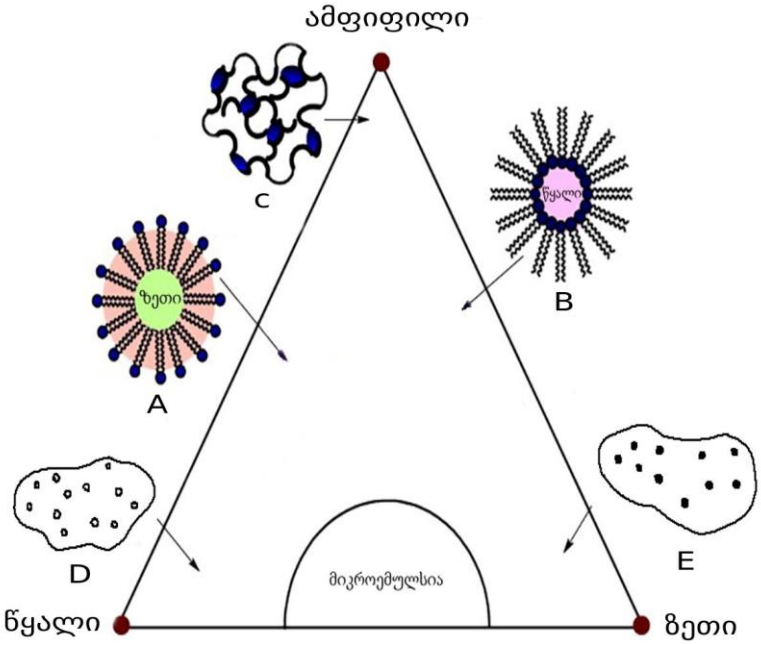
როგორც ცნობილია წყალი და ზეთი ერთმანეთში უხსნადი ფაზებია. რომელთა შორის ზედაპირული დაჭიმულობა 30-50 დ/სმ-ზე მეტია. ამიტომ დიდი ენერგიაა საჭირო მისი შემცირებისთვის, რაც ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების გამოყენებით არის შესაძლებელი. ზოგიერთ შემთხვევაში თანა-ზანის დამატებაა სასჭირო სტაბილური მიკროემულსიის ფორმირებისთვის. ძირითადად, თანა-ზანი ემატება იმ სისტემებს, სადაც იონური ზანია გამოყენებული. თუმცა, არსებობს

ისეთი ზანები, როგორიცაა ანიონური ზანი ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატი (AOT)(AerosolOT) [15,16] და რამდენიმე არაიონური ზანი, მაგალითად, 2-[4-(2,4,4-ტრიმეთილპენტან-2-ილ)ფენოქსი] ეთანოლი (Triton X-100) [17,18], რომლებიც თანა-ზანის დამატებას ყოველთვის არ საჭიროებენ.

სამმაგი ფაზური დიაგრამა და მიკროემულსიის სტრუქტურა

მიკროემულსიების ფორმირების აუცილებელი პირობაა დაბალი ფაზათაშორისი დაჭიმულობა და კარგი სოლუბილიზაციის უნარი. შესაბამისად მიკროემულსიის მომზადებისას მნიშვნელოვანია შემადგენელი კომპონენტების რაოდენობრივი განსაზღვრა საჭირო მიკროემულსიის მისაღებად. ამ მიზნით, მზადდება ნარევი, კომპონენტების განსხვავებული შემცველობით და მოწმდება მიკროემულსიის ტიპი და ფაზათა რაოდენობა სისტემაში. სწორედ ამ მიზანს ემსახურება სამმაგი ფაზური დიაგრამა, რომლის საშუალებით შეისწავლება ფაზათა ქცევა მიკროემულსიურ სისტემაში, რომელიც შეიცავს ზან-ს, ზეთს და წყალს ფიქსირებულ წნევაზე და ტემპერატურაზე. სამმაგი ფაზური დიაგრამის თითოეული კუთხე შეესაბამება კონკრეტული კომპონენტის 100 % კონცენტრაციას [5].

1960–იან წლებში შეისწავლეს სხვადასხვა სისტემების ფაზური დიაგრამები ანიონური, კათიონური და არაიონური ზან–ების მონაწილეობით. ზან–ის და თანა–ზან–ის ოპტიმალური თანაფარდობის დროს მიღებულია მაქსიმალური სოლუბილიზაცია. შესწავლილია დიაგრამები, სადაც ასახულია ფაზათა რიცხვი და სხვადასხვა ზან-ის დამოკიდებულება თითოეულ შემადგენელ კომპონენტთან მიმართებაში (ნახ. 2).



ნახაზი 2.სამმაგი ფაზური დიაგრამა a)ზეთი/წყალში მიკროემულსია b)წყალი/ზეთში მიკროემულსია c) ურთიერთუწყვეტი მიკროემულსია d) და e) სხვადასხვა დისპერსიები

1948 წელს, მიკროემულსიის დისპერსიული ფაზის და სადისპერსიო გარემოს ბუნების მიხედვით, მეცნიერმა ვინსორმა შემოგვთავაზა მიკროემულსიების ოთხი სხვადასხვა სტრუქტურა Winsor R-თანაფარდობის გამოყენებით, რომლის საფუძველზეც [19-21], R= ASO net / ASW net.

სადაც ASOnet და ASWnet არის ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერების მოლეკულის და ზეთის და წყლის ფაზებს შორის ურთიერთქმედების ენერგიები ზედაპირის ფართობის ერთეულზე. ვინსორის მიხედვით, სისტემას აქვს მაღალი სოლუბილიზაციური ტევადობა, როცა R თანაფარდობა 1-ს უახლოვდება, რაც გვიჩვენებს ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ურთიერთქმედების ბალანსს ზეთის და წყლის ფაზებთან.

ასევე, ASO არის ზან-ის ჰიდროფობურ ნაწილსა და ჰიდროფობურ ზეთს შორის ურთიერთქმედების ენერგია, ხოლო ASW არის ზან-ის ჰიდროფილურ ნაწილსა და წყლის ფაზებს შორის ურთიერთქმედების ენერგია [21].

როგორც აღვნიშნეთ, ვინსორის მიხედვით, სისტემას მაღალი სოლუბილიზაციის უნარი აქვს, როდესაც R თანაფარდობა უახლოვდება 1-ს. Winsor I ტიპისაა

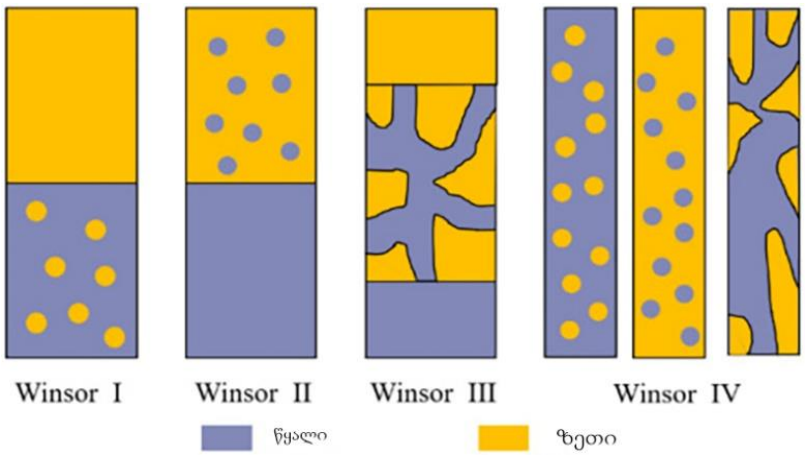
(ზეთი/წყალში) სისტემა, როდესაც R < 1, ხოლო Winsor II-ია (წყალი/ზეთში), როდესაც R > 1. როდესაც R=1, მიკროემულსია Winsor III ტიპისაა. იმ პირობებს, როცა R=1 ოპტიმალური ეწოდება, ამ პირობებში ზედაპირული დაჭიმულობა მინიმალურია, ხოლო სოლუბილიზაციის პარამეტრი მაქსიმალური [22].

ამრიგად, მიკროემულსიური სისტემების R-კოეფიციენტების ანუ ზან-ის სხვადასხვა ზეთთან ოპტიმალური პირობების ერთმანეთთან შედარებით, შეიძლება შეფასდეს ზან-ის ფარდობითი ურთიერთქმედება თითოეული ტიპის სახის ზეთთან [22,19].

სისტემაში ჰიდროფობური ფაზის რაოდენობრივი გაზრდით შესაძლებელია სისტემის შეცვლა Winsor I-დან, Winsor III-ის და Winsor II-ის სისტემებად [20-24]. (ნახ.3).

- Winsor I (W-I) სისტემაში ზეთის სფერული წვეთები დისპერგირებულია წყლის უწყვეტ ფაზაში (ზ/წ).
- Winsor II (W-II) სისტემაში წყლის სფერული წვეთები დისპერგირებულია ზეთის უწყვეტ ფაზაში (წ/ზ).
- Winsor III (W-III) სისტემაში, როგორც ზ/წ, ასევე წ/ზ დისპერსიები წონასწორობაშია ერთმანეთთან, რომელიც ცნობილია ურთიერთუწყვეტი მიკროემულსიების სახელწოდებით (BC).
- Winsor IV(W-IV) სისტემა წამოიქმნება ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების მაღალი კონცენტრაციით, რომელშიც მხოლოდ წ/ზ ან მხოლოდ ზ/წ დისპერსია არსებობს.

BC მიკროემულსიებისათვის, დამახასიათებელია დიდი ფაზათაშორისი ზედაპირი. BC მიკროემულსიებში სტერიული, ელექტროსტატიკური და დისპერსიული ტიპის ძალების ბალანსი ზან-ის ფენის ორივე მხარეს წარმოიქმნება [23].



ნახაზი 3 : Winsor-ის ოთხი სახის სისტემის სქემა.
სხვადასხვა ფაზის ფორმირება წყალი/ზან/ზეთის ნარევში.

მიკროემულსიების სხვადასხვა სტრუქტურის ფორმირებაზე გავლენას ახდენს ზანის, თანაზანის, ზეთის, წყლის კონცენტრაციები და მათი ქცევის განმსაზღვრელი პარამეტრები როგორიცაა ბუნება, pH, ტემპერატურა, ზან-ის ჰიდროფილურ-ჰიდროფობური ბალანსი (HLB), ზან-ის ჩალაგების პარამეტრი, იონური ძალა და სხვა ფაქტორები [24].

ზან-ის გეომეტრიული ჩალაგების პარამეტრი გვაძლევს საშუალებას გავიგოთ, თუ როგორია სპონტანურად ფორმირებული აგრეგატის მოხაზულობა. თვითაგრეგირებადი ზან-ების გეომეტრიული ჩალაგების თანაფარდობა დეტალურად შესწავლილია ისრაელაშვილის მიერ, რომელიც გამოისახება ფორმულით [25]:

$$CPP=v/al$$

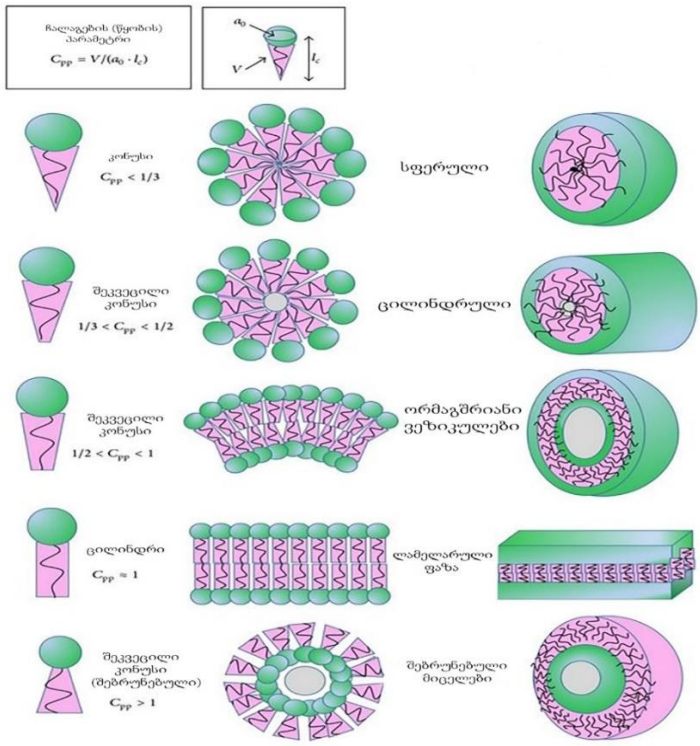
სადაც ზან-ის ჰიდროფობური ჯაჭვის მოცულობაა - v, ჰიდროფილური თავური ჯგუფის ფართობია - a, და ჰიდროფობური ნახშირწყალბადის ჯაჭვის სიგრძეა - l, ხოლო CPP კრიტიკული ჩალაგების პარამეტრია.

ნაჩვენებია, რომ მიცელის ფორმა დამოკიდებულია ნახშირწყალბადური ჯაჭვის სიგრძეზე (l), თავური ჯგუფის ფართობზე და მოლეკულის მოლეკულურ მოცულობაზე (v).

ამ თეორიიდან გამომდინარეობს რომ, როდესაც CPP<1 ფორმირდება ელიფსოიდური შებრუნებული მიკროემულსია (წ/ზ). ამ შემთხვევაში ზან-ის

ჰიდროფილური თავური ჯგუფი მცირეა, ვიდრე მისი ჰიდროფობური კუდების სიგრძე. ხოლო, როდესაც $1/3 < CPP > 1/2$ ფორმირდება ელიფსოიდური და ცილინდრული ფორმები, პირდაპირი მიკროემულსია (ზ/წ). ამ შემთხვევაშიც ზან-ის ჰიდროფილური თავური ჯგუფი დიდია მის ჰიდროფობურ კუდებთან შედარებით. ხოლო როდესაც CPP~1 და CPP=1 ფორმირდება ურთიერთუწყვეტი და ლამელარული მიკროემულსიური სისტემები. რაც ნიშნავს, რომ პოლარული თავური ჯგუფი და არაპოლარული ჯგუფის ნაწილები დაახლოებით ერთმანეთის ტოლია (ნახ. 4) [26].

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ Winsor R თანაფარდობა გვიჩვენებს ამფიფილების და გამხსნელების გავლენას სისტემის ფაზათაშორისი ფენის სიმრუდეზე. ზან-ის მოლეკულის ფენების ღუნვადობაზე გავლენას ახდენს ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ტიპი. აქედან გამომდინარე ზან-ის გეომეტრიული ჩალაგების პარამეტრი უშუალოდაა დაკავშირებული აგრეგატის ფაზათაშორისი ფენის სიმრუდის კოეფიციენტთან (H) [21,23] (ნახ.4).



ნახაზი 4.სხვადასხვა ტიპის ზან-ის გეომეტრიული ჩალაგების პარამეტრი და მასთან დაკავშირებული ღუნვადობის კოეფიციენტი სხვადასხვა მიკროემულსიური სტრუქტურების არსებობისას.

ასევე, ზან-ის ტიპი და მისი ჰიდროფილურ-ლიპოფილური ბალანსი (HLB) განაპირობებს თუ რა სახის მიკროემულსია ჩამოყალიბდება. შესაბამისად, ზან-ების არჩევისას გასათვალისწინებელია მისი ჰიდროფილურ-ლიპოფილური ბალანსი (HLB), რომელიც მიკროემულსიების ფორმირების დამატებით კრიტერიუმს წარმოადგენს.

ზან-ის ჰიდროფილურ-ლიპოფილური ბალანსის (HLB) საკითხი შესწავლილია გრიფინის მიერ [27,28]. მის მიერ მოწოდებულია ზან-ის მოლეკულაში ჰიდროფილური და ჰიდროფობური ჯგუფების ფარდობითი პროცენტული შემცველობის სკალა. დაბალი HLB-რიცხვი (HLB< 10), მიუთითებს ზან-ის ლიპოფილურობას, მის ორგანულ გამხსნელში ხსნადობას ანუ ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს წყალი/ზეთში მიკროემულსიის ფორმირებას. HLB-ის მაღალი რიცხვი (HLB> 10), მიუთითებს ზან-ის ჰიდროფილურობას, მის წყალში ხსნადობას, შედეგად წარმოიქმნება ზეთი/წყალში მიკროემულსია [5]. რაც შეეხება ურთიერთუწყვეტი სტრუქტურის ფორმირებას ამ შემთვევაში HLB-ის რიცხვი დაახლოებით 10-ის ტოლია (HLB≈10) [27]. აქედან გამომდინარე, როდესაც იზრდება ზ/წ მიკროემულსიის წვეთების ზომა, ზან-ის ფენის სიმრუდე მცირდება HLB-ის რიცხვის შემცირებასთან ერთად. ასევე, HLB-რიცხვის გაზრდას ხელს უწყობს ზან-ის თავური ნაწილის ელექტრული მუხტი, რაც იწვევს აგრეგატის წვეთების დადებით სიმრუდეს (ზ/წ) [21,23].

ზოდაგად, შებრუნებული მიკროემულსია (წ/ზ) ან პირდაპირი მიკროემულსია (ზ/წ) მგრძნობიარეა ტემპერატურის ცვლილების მიმართ, ძირითადად არაიონური ზან-ებით წარმოქმნილი მიკროემულსიები. დაბალ ტემპერატურაზე არაიონური ზან-ები ზომიერად ხსნადია წყალში, მაღალ ტემპერატურაზე კი ისინი შედარებით კარგად იხსნებიან ზეთში.

ტემპერატურის ზრდა ცვლის არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ბუნებას ჰიდროფილურიდან ჰიდროფობურამდე, რაც იწვევს მიკროემულსიის

ბუნების ცვლილებას [29,24]. აღნიშნულიდან გამომდინარე, მიცელაწარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაცია (CMC) დამოკიდებულია როგორც ტემპერატურაზე, ასევე HLB პარამეტრზეც.

მიკროემულსიის სხვადასხვა სახეები

მიკროემულსიების და ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების შემსწავლელი მეცნიერების კვლევის სფეროში შედის ასევე უწყლო მიკროემულსიები, მიკროემულსიები ზან-ის გარეშე და იონური სითხით მოდიფიცირებული მიკროემულსიები.

მრავალი სამეცნიერო შრომა ეძღვნება უწყლო მიკროემულსიების შესწავლას. ამ შრომებში წყალი ჩანაცვლებულია პოლარული არაწყლიანი გამხსნელებით მაგ; ეთილენგლიკოლით, ფორმამიდით, გლიცერინით, დიმეთილსულფოქსიდით. ასეთ მიკროემულსიებში სადისპერსიო არეს წარმოადგენს ზეთი. შებრუნებულ მიცელაში ინკაფსულირდება არა ყველა გამხსნელი, არამედ მხოლოდ ისინი, რომლებიც ხასიათდება დიელექტრიკული მუდმივას მაღალი მნიშვნელობით და არაპოლარულ გამხსნელებში სოლუბილიზაციის დაბალი ხარისხით. ლიტერატურაში ასეთი სახის მიკროემულსია ცნობილია „უწყლო მიკროემულსიის“ სახელწოდებით. აღნიშნული სისტემის ტიპი განსხვავებულია წყლიანი შებრუნებული მიკროემულსიისგან და ხასიათდება მრავალი უპირატესობით [30].

ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება მიკროემულსიის აუცილებელი კომპონენტია, თუმცა მიკროემულსიები შეიძლება წარმოიქმნას ასევე ტრადიციული ზან-ების გარეშეც. პირველი კვლევა "მიკროემულსია ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების გარეშე'' (SFME) გამოქვეყნდა 1977 წელს [31]. ორი ერთმანეთთან შეურევადი სითხის და ,,ამფი-გამხსნელისგან'' შესაძლოა წარმოიქმნას მიკროემულსიის მსგავსი ნანოდისპერსია, რომელსაც უწოდებენ ზან-ისგან თავისუფალ მიკროემულსიებს ან მიკროემულსიას ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების გარეშე. ამფი-გამხსნელი მთლიანად ან ნაწილობრივ ერევა ორივე ერთმანეთში შეურევად სითხეს [32].

ბუნების დამაბინძურებელი ქიმიური რეაგენტები, ძირითადად გამხსნელები ყველაზე მნიშვნელოვან დამაბინძურებლებად ითვლება. ამის გამო აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს ორგანული გამხსნელების ჩანაცვლება ისეთი ნივთიერებებით, რომლებიც ნაკლებად დააზიანებს გარემოს.

პროტონირებული იონური სითხეები (პროტონირებული მარილები) განეკუთვნება ნეოთერიკული გამხსნელების ჯგუფს, ისინი დიდ ყურადღებას იქცევენ უწყლო შებრუნებული მიცელების დასამზადებლად. მათთვის დამახასიათებელია განსაკუთრებული ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები, როგორიცაა დაბალი აქროლადობა, ფართე ელექტროქიმიური ფანჯარა, არა-აალებადობა, მაღალი თერმოსტაბილურობა, და სითხურ მდგომარეობაში ყოფნის ფართე დიაპაზონი. იონური სითხეების (IL) უნიკალურობას განაპირობებს მათი მიკროემულსიებში გამოყენების შესაძლებლობა. ასეთ სისტემაში, საჭიროებიდან გამომდინარე, იონური სითხე ერთ-ერთი კომპონენტის როლს ითავსებს, იონური სითხე შეიძლება იყოს წყლის, ზეთის ან ზან-ის შემცვლელი წ/ზ/ზან-ის ტიპიურ მიკროემულსიებში [33,34].

ფარმაცევტული ინდუსტრია ხშირად აწყდება პრობლემებს იმ წამლებთან დაკავშირებით, რომლებიც ან არ იხსნება, ან ცუდად ხსნადია წყალში და ფარმაცევტულ ორგანულ გამხსნელებში. ამ შეზღუდვის დასაძლევად იყენებენ იონური სითხე/ზეთში მიკროემულსიებს (IL/ზ), რათა გაზარდონ ცუდად ხსნადი პრეპარატის ხსნადობა, გააძლიერონ მისი ბიოშემთვისებლობა და მისი ტრანსდერმული გადატანა [35].

მათი პროტონული ბუნება, სისტემას ანიჭებს მნიშვნელოვან თვისებებს, რის გამოც მათი გამოყენება ასევე შესაძლებელია ბიოლოგიაში, ორგანულ სინთეზში, ქრომატოგრაფიაში, ცილების გამტარ ელექტროლიტებად პოლიმერული მემბრანისგან დამზადებული სითბური ელემენტებისთვის, თვითაგრეგირებადი ანსამბლების გარემო არედ, კატალიზატორებად [36] და ა.შ.

მიკროემულსიების წარმოება და გამოყენება

მიკროემულსიების უნიკალური ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მათ შეუცვლელ კომპონენტებად აქცევს ისეთ დარგებში, როგორიცაა ფარმაცია, ნანოტექნოლოგია, ქიმიური ინჟინერია და კოსმეტიკა. ისინი ფართოდ გამოიყენება საკვები დანამატების, პარფიუმერული პროდუქტების, ნავთობის მოპოვებისა და გადამუშავების, საპოხი და საიზოლაციო მასალების წარმოებაში. მიკროემულსიები წამლის ტრანსპორტირების მაღალეფექტურ სისტემებს წარმოადგენენ და მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ ნანონაწილაკების სინთეზში. მათი გამოყენება აქტუალურია დეტერგენტების წარმოებაში, ბიოტექნოლოგიასა და აგროქიმიაში. მიკროემულსიების უნიკალურობა განპირობებულია ისეთი მახასიათებლების ერთობლიობით, როგორიცაა ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე ზედაპირული დაჭიმულობის დაბალი მნიშვნელობა, დისპერსიული ფაზის ნანოზომის წვეთების არსებობა, სოლუბილიზებული ნივთიერებების ეტაპობრივი გამოთავისუფლება, ინკაფსულირებული ნივთიერებების სტაბილური შენახვა და ბიოლოგიურ მემბრანებში ეფექტური შეღწევადობა.

მიკროემულსიური ზ/წ და წ/ზ სისტემები გამოირჩევა მაღალი სოლუბილიზაციის უნარით: ჰიდროფილური ნივთიერებები ხსნადია წყლის ფაზაში, ხოლო ძლიერი ჰიდროფობური კომპონენტები — ზეთის სადისპერსიო ფაზაში. მათი პრაქტიკული გამოყენება დეტალურადაა განხილული პოლის და მოლიკის, ასევე მოლიკის და რაკშიტის სამეცნიერო ნაშრომებში [5,8].

ფარმაციაში მათი გამოყენება განპირობებულია მცირე ზომის წვეთებით, რომლებიც უზრუნველყოფს აქტიური ნივთიერებების უკეთეს გადატანას, აუმჯობესებს მათ ხსნადობას, ზრდის ბიოშეღწევადობას და ახანგრძლივებს შენახვის ვადას. მიკროემულსიის წვეთებში ფორმირებული და „ჩაჭერილი“ ნივთიერებები ნაკლებად მიდრეკილნი არიან დიფუზიის მიმართ, ახასიათებთ მეტწილად სფერული ფორმა და დაბალი ჰეტეროგენულობა. სწორედ ამიტომ, მიკროემულსია წარმოადგენს საუკეთესო საშუალებას წამლის ინკაფსულირებისა და მისი უჯრედში გადატანისთვის [37,38]. გარდა ამისა, მიკროემულსიები ბიოლოგიურ სითხეებთან მაღალი თავსებადობით გამოირჩევიან, რაც მათ უპირატესობას

ანიჭებს სხვა წამლის გადამტან სისტემებთან შედარებით. კვლევებით დადასტურდა, რომ ჰიდროფობური პრეპარატების ბიოშემთვისებლობა მიკროემულსიების გამოყენებით მნიშვნელოვნად იზრდება [39].

ლიტერატურის მიხედვით, ნივთიერების სოლუბილიზაციისა და გამოთავისუფლებისათვის აუცილებელია ბიო-მეგობრული სისტემების გამოყენება, რომლებიც არ აზიანებს მათ შემადგენლობაში არსებულ ნივთიერებებს. ასეთი დისპერსიები ფართოდ გამოიყენება კოსმეტიკის სფეროში. მიკროემულსიურ სისტემებში შემავალი წვეთების მცირე ზომის გამო, მათ ახასიათებთ დიდი გამყოფი ზედაპირი, გამჭირვალობა ან ნახევრადგამჭირვალობა, მაღალი ხსნადობა, დაბალი სიბლანტე და სხვა სასარგებლო თვისებები. სწორედ ამიტომ, მიკროემულსიური სისტემები წარმოადგენენ საუკეთესო არჩევანს კოსმეტიკისა და პარფიუმერული პროდუქციის წარმოებისათვის. კოსმეტიკაში გამოიყენება როგორც ბუნებრივი, ისე სინთეზური გზით მიღებული იონური და არაიონური ზანები, თანა-ზანები და ზეთები. ჰიდროფილური და ლიპოფილური კომპონენტები, უზრუნველყოფენ კანის სტრუქტურაში კოსმეტიკური საშუალებების ეფექტურ გადატანას და მოქმედებას. ჰიდროფილური არაიონური ზანები, როგორიცაა პოლისორბატები, რომლებიც წარმოადგენენ პოლიოქსიეთილირებული სორბიტანის ეთერებს, ხშირად გამოიყენება კოსმეტიკურ პროდუქტებში. ბიოაქტიური აგენტები, მათ შორის ანტიოქსიდანტები და კანის მათეთრებელი აგენტები, კანს მიეწოდება მიკროემულსიური კოსმეტიკური პროდუქტების საშუალებით [40,41]. ნატრიუმის ლაურილის სულფატი ან ნატრიუმის ლაურილ ეთერის სულფატი (SLES) ანიონური ზედაპირული აქტიური ნივთიერებაა, რომელიც გვხვდება პირადი ჰიგიენის მრავალ პროდუქტში (საპნები, შამპუნები, კბილის პასტები და ა.შ). საინტერესო გამოგონება ეკუთვნით ჰალორენს და ჰოუგს, რომლებმაც სილიკონის ზეთისა და კათიონური ზან-ის საფუძველზე მომზადებული მიკროემულსია, გამოიყენეს თმის მოვლის საშუალებად [42]. ასევე, ვონ რიბინსკიმ და სხვა მეცნიერებმა თმის კონდიციონერის სტაბილური ფორმულა დაადგინეს [43]. უფრო მოგვიანებით კი, შეიქმნა დაბალი სიბლანტის და ტენიანობის შემცველი წ/ზ მიკროემულსიური სისტემები, კოსმეტიკური მაკიაჟის მოსაშორებლად [44]. მზისგან

დამცავი კოსმეტიკის წარმოება მნიშვნელოვანია UV-A სხივებისგან თავის დასაცავად. მიკროემულსია, რომელიც შეიცავს ბენზოტრიაზოლს, ბისესორეცინილ ტრიაზინს და S-ტრიაზინს, ზრდის ფოტოდაცვითი მოქმედების ეფექტურობას. მელანინი კანს იცავს ჭარბი UV-A სხივებისგან, ამიტომ დიდეკანოილის გლიცერინი გამოიყენება მელანინის შემცველობის გასაზრდელად. ასკორბილის პალმიტატი ხელს უშლის UV-A გამოსხივებით გამოწვეულ ლიპიდების პეროქსიდაციას, ხოლო ანტოციანინები, როგორც ბუნებრივი ანტიოქსიდანტები, აძლიერებენ მიკროემულსიის სტაბილურობას და ცხიმების სოლუბილიზაციას. საინტერესოა ის ფაქტი რომ, მიკროემულსიაში გამოყენებული ერთ-ერთი მთავარი კომპონენტის ზეთისხილის ზეთის ანტიოქსიდანტური და დამატენიანებელი ეფექტები ძლიერდება, როდესაც ის მიკროემულსიის შემადგენლობაშია [45].

მიკროემულსიის თვისებებზეა დაფუძნებული სინთეზური სარეცხი საშუალებების წარმოება. სარეცხი საშუალება შეიცავს ზან-ს და დამხმარე ნივთიერებებს, რომლებიც წყალს ანიჭებს დარბილების უნარს, ბუფერულ და ემულგატორულ თვისებებს. მიკროემულსიების საშუალებით, შესაძლებელია სხვადასხვა სახის ქსოვილიდან საღებავების და ცხიმოვანი ნივთიერებების მოცილება. რადგან მიკროემულსიაში შემავალი ზან-ი შეიცავს როგორც პოლარულ, ასევე არაპოლარულ ნაწილებს, რითიც აკავებს, როგორც წყლის, ასევე ზეთის ფაზას, შესაბამისად ორივე ბუნების (ჰიდროფილური და ჰიდროფობური) მქონე ნივთიერებების სოლუბილიზაციაა შესაძლებელი. არსებობს ასევე ისეთი ზედაპირები, რომელთა გასუფთავება წყლით ვერ ხდება, ამ დროს გამოიყენება უწყლო მიკროემულსიები. მეცნიერული კვლევებით დადგინდა, რომ ცხიმით დაბინძურებული ზედაპირის გასუფთავების ძირითადი მექანიზმი მიკროემულსიის ფორმირება და სისტემაში ფაზათაშორისი დაჭიმულობის შემცირებაა [46].

მიკროემულსიების უნიკალური სისტემები გამოიყენება ასევე, კვების მრეწველობაში. ბოლო კვლევების მიხედვით დადგინდა, რომ ზ/წ მიკროემულსიაში ინკაფსულირებული ნივრის ეთერზეთები, გამოირჩევიან ანტიმიკრობული აქტივობით, რის გამოც გაიზარდა მათი გამოყენების პოტენციალი კვების ინდუსტრიაში [47]. ასევე, მიკროემულსიაში ინკაფსულირებული მცენარე

ზაფრანას შემადგენელობაში შემავალი ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებები, იძლევა ნელი გამოთავისუფლების საშუალებას და სტაბილურობის შენარჩუნებას კუჭ-ნაწლავში [48].

მიკროემულსიები ფართოდ გამოიყენება ბუნებრივი ნავთობის რეზერვუარიდან ნავთობის ამოსაკრებად. ნავთობის ამოკრების გასაუმჯობესებლად, ფერეირამ და სხვა მეცნიერებმა შემოგვთავაზეს გლიცერინით მოდიფიცირებული მიკროემულსია. ნავთობის მოპოვება შეისწავლეს ქვიშაქვის ქანების მაგალითზე. დაადგინეს რომ, ნარჩენი ნათობიდან უწყლო მიკროემულსიების გამოყენებით შესაძლებელია 49%-ის ამოკრება, წყლიანი სისტემების გამოყენების შემთხვევაში კი 36%-ის [49].

მიკროემულსიები ასევე გამოიყენება ბიო-საწვავის წარმოებაში. მათში შემავალი ბიო-ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები ხელს უწყობენ მცენარეული ზეთის ექსტრაქციას. სწორედ ექსტრაქციის შედეგად მიღებული მცენარეული ზეთები გამოიყენება ბიო-საწვავებად. ვინსორის სამი ტიპის მიკროემულსიიდან, მხოლოდ W-II ტიპის მიკროემულსია გამოიყენება მცენარეული ზეთის ექსტრაქციისთვის [50]. კვლევებმა აჩვენა, რომ წყლიანი ეთანოლის და თანა-ზანის (ნ-ბუტანოლი) საფუძველზე მომზადებული მიკროემულსია ეფექტურია საწვავად, ვიდრე მარტო დიზელის საწვავი. ამასთან, ამ საწვავის შემადგენელი კომპონენტები ბუნებაში გავრცელებულია და გარემოსთვის საფრთხეს არ წარმოადგენს. ასევე, იონური სითხეების გამოყენებით ნავთობის გამდიდრების მიზნით ჩატარებულია მრავალი კვლევა [51,52].

მიკროემულსიები გამოიყენება კოროზიის ინჰიბიტორებად. როგორც კოროზიის ინჰიბიტორები, მიკროემულსიები მოქმედებენ სხვადასხვა მექანიზმით. კოროზიის გამომწვევი ნივთიერებები მიკროემულსიით გამოიხსნებიან, რის გამოც ლითონის ზედაპირი აღარ ზიანდება და ლითონის ჰიდროფობური საფარი თავიდან იცილებს კოროზიას [53].

მიკროემულსიები აქტუალურია ნანო-სტრუქტურირებული მასალის სინთეზის სფეროში. მეტალის ნანო ოქსიდები, სულფიდები, სელენიდები, ნახშირბადის ნანო

მილაკები და სხვა მოთხოვნადია ელექტრონიკაში და ციფრული აპარატების წარმოებაში.

კატალიზატორები, ნახევარგამტარები, და ა.შ ძირითადად არაორგანული ნივთიერებების ჯგუფს განეკუთვნებიან, რომლებიც წყალში არ იხსნებიან. ამიტომ, სათანადო ქიმიური პროცესების მეშვეობით, მათი მომზადება ხდება, წ/ზ-ის მიკროემულსიაში [54,55,56,57].

მიკროემულსიები გამოიყენება ბიმეტალური ნანოკატალიზატორების წარმოებაშიც. მაგ; Cu და Ni ბიმეტალური ნანოკატალიზატორები მიიღეს წ/ზ მიკროემულსიაში ნანონაწილაკების სხვადასხვა ზომებით [58].

შებრუნებული მიკროემულსიის მეთოდით მიღებული მეტალის ნანონაწილაკების მნიშვნელოვანი მახასიათებელებია ნაწილაკთა ზომის ვიწრო განაწილება და ნაწილაკთა რეგულარული ფორმა [59,60]. არაორგანული ნანონაწილაკების გარდა, ასევე მზადდება ორგანული ნანონაწილაკებიც. ნანონაწილაკების თვისებები შეიძლება, გარკვეულ შემთხვევებში, მოდიფიცირდეს მიკროემულსიების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შეცვლით [61].

2.2. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა

2.2.1.შებრუნებული მიცელების გულში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურა

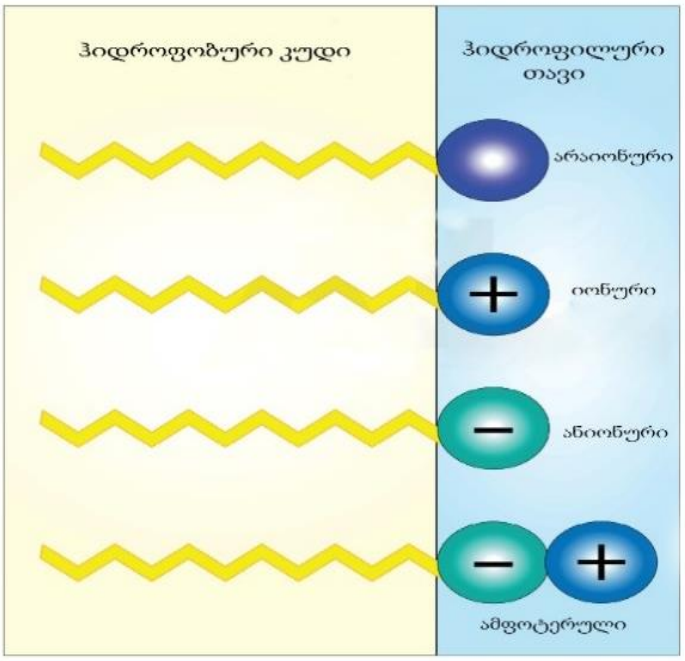
ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება (ზან): ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება ბუნებრივი ან სინთეზური გზით მიღებული ამფოტერული მოლეკულაა, რომლის თვითაგრეგირების თვისება იძლევა შესაძლებლობას კონკრეტულ კონცენტრაციაზე წარმოქმნას სხვადასხვა სტრუქტურის მქონე მიცელების კლასტერები. კონკრეტულ კონცენტრაციაზე წარმოქმნილ ორგანიზებულ მიცელას კი, მიცელის წარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაციას ვუწოდებთ (CMC) [66]. ზან-ების უნიკალური თვისებაა ერთმანეთისაგან გამოყონ პოლარული და არაპოლარული ფაზები და შეამცირონ მათ შორის ზედაპირული დაჭიმულობა. ამფიფილის ჰიდროფილურ-ჰიდროფობურ ბუნებას განაპირობებს მის შემადგენლობაში მყოფი პოლარული თავური ნაწილი და არაპოლარული ნახშირწყალბადური ჯაჭვი. ზან-ის პოლარული თავი ურთიერთქმედებს წყალთან, ხოლო არაპოლარული ნახშირწყალბადური ჯაჭვი მიგრირდება არაპოლარულ არეში. ამ მოვლენის გამო სისტემაში, წყლის მოლეკულების კოჰეზიური ენრგია ირღვევა, შედეგად გამოიყოფა მიკროფაზა სელექტიურ გამხსნელსა და ამფიფილებს შორის, რის შედეგადაც ფორმირდება პატარა ჩაკეტილი სისტემები ანუ მიცელების აგრეგატები. ცნობილია, რომ თვითაგრეგირებად ამფიფილებს შორის მიმდინარეობს სუსტი არაკოვალენტური ურთიერთქმედებები. კერძოდ, წყალბადური ბმა, ჰიდროფობური ეფექტი, ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედება და ვან დერ ვაალსის ძალები. მიუხედავად ამისა, მათ გარკვეულ რაოდენობებს შორის აღნიშნული ურთიერთქმედებები წარმოქმნის ძლიერ საერთო ძალას, რომელიც იჭერს ერთად ამფიფილის მოლეკულებს, რაც უზრუნველყოფს გამხსნელში მათ სტაბილურობას [67,68]. ზან-ის ჰიდროფობური ეფექტი, თვითაგრეგირების მეორე მთავარი მამოძრავებელი ძალაა. იგი არეგულირებს ჰიდროფობური მოლეკულების თვითაგრეგირების პროცესს. როდესაც ჰიდროფობური ნაწილი მდებარეობს წყალში, ადგილი აქვს წყალბადური ბმის ქსელის დარღვევას. ამ დროს არაპოლარული ჯგუფები ურთიერთმიიზიდება და პოლარული წყლის გარეთ ჯგუფდება. ჰიდროფილურ

თავურ ჯგუფებს კი, ტოვებს წყლის მოლეკულებთან საურთიერთობოდ. ამ შემთხვევაში, ჰიდროფობური ნაწილის არსებობით გამოწვეული, წყლის მოლეკულების დარღვეული სტრუქტურა, ჰიდროფობური მოლეკულების გარშემო წარმოქმნის ახალი წყალბადური ბმებით, ყინულის მესერის მსგავს სტრუქტურას, სადაც ხორციელდება „სტუმარი“ მოლეკულების ინკაფსულირება. ჰიდროფობური და წყალბადური ბმის სინერგიული ეფექტები, თამაშობენ გადამწყვეტ როლს არამარტო ზან-ით მიცელების წვეთების ფორმირებაში, ასევე ისეთ ბიოლოგიურ პროცესებში როგორიცაა, ცილის ჩაჭერა ან ბიომემბრანებში წამლის გადატანა [69,70]. მიკროემულსიაში, აგრეგატული მდგრადობის გაზრდა განპირობებულია, სადისპერსიო არესა და დისპერსიული ფაზის გამყოფ ზედაპირზე ზან-ის ჯგუფების დისოციაციით და იონთა ადსორბციით, რის შედეგადაც აღნიშნულ ზედაპირებზე წარმოიქმნება ორმაგი ელექტრული შრე.

ლიტერატურაში ცნობილია არაიონური, იონური და ცვიტერიონური ზან-ის ჰიდროფილური თავური ჯგუფები (71,72,73) (ნახ.5). არაიონური ზან-ის თავის ნაწილი შედგება მუხტის არმქონე პოლიეთერის ან პოლიჰიდროქსილის მოლეკულებისგან, ხოლო ჰიდროფილური პოლიოქსიეთილენური ჯაჭვი, (იგივე ეთოქსილატები), დაკავშირებულია ჰიდროფობური ალკილის ჯაჭთან. ასეთი ტიპის ზანები ძირითადად გამწმენდი თვისებებით ხასიათდება. მაგალითად, არაიონური ზანი, პოლიოქსიეთილენ-ალკილის ეთერები (C_nE_m). რაც შეეხება ანიონურ ზან-ებს, ისინი ფართოდ გამოიყენება დეტრგენტების და საპნების საწარმოებლად. მათ შემადგენლობაშია უარყოფითი მუხტის მქონე კარბოქსილატის, სულფატის, სულფონატის ან ფოსფატის თავური ჯგუფები და დადებითი მუხტის მქონე Na^+, K^+, ან NH_4^+ საწინააღმდეგო იონები. კათიონური ზან-ები შეიცავენ დადებითად დამუხტულ თავურ ჯგუფებს, როგორიცაა მეოთხეული ამინები (NR^+_4) და თავურ ჯგუფთან მდგომ ჰალოგენური რიგის, საწინააღმდეგო იონს. ასეთი ზან-ები გამოიყენება პირადი ჰიგიენის საშუალებების წარმოებაში. ყველაზე გამოყენებადი კათიონური ამფიფილებია, ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის (AOT) და ცეტილტრიმეთილ ამონიუმის ბრომიდი (CTAB). ფოსფოლიპიდ ფოსფატიდილქოლინის (PC) ამფიფილა ხასითდება ცვიტერიონური (ამფოტერული)

ბუნებით, რომლის ჰიდროფილური თავები შეიცავენ როგორც დადებითად, ასევე უარყოფითად დამუხტულ ჯგუფებს. მაგალითად, თუ ცვიტერიონი შედგება კარბოქსილატის და პროტონირებული ამონიუმისაგან, ამფოტერული თვისებებიდან გამომდინარე, შეიძლება იმ აზრის დაშვება, რომ მას მაღალ pH -ზე ექნება ანიონური ბუნება, ხოლო დაბალ pH-ზე კათიონური. ასევე უნდა აღინიშნოს, რომ იონური ზან-ების თანაობისას, წონასწორობაზე გავლენას ახდენს მარილიანობის ზრდა, ხოლო არაიონური ზან-ების შემთხვევაში კი, ტემპერატურის მომატება [29,24].

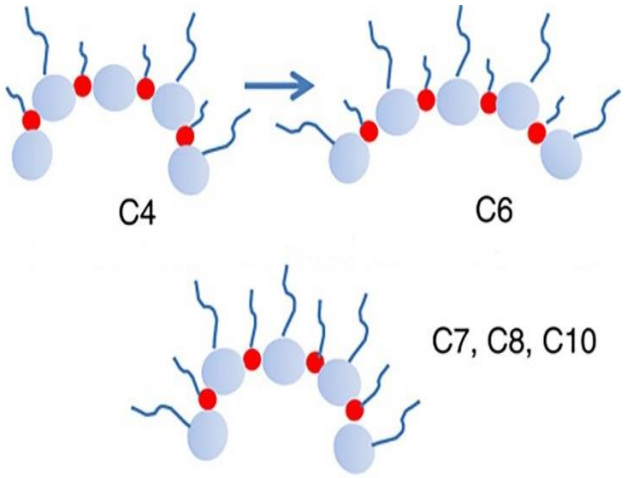
არაიონური ზან-ების სისტემები, იონურ ზან-ებთან შედარებით, არაპოლარულ გამხსნელებში გამოირჩევიან მაღალი მგრძნობელობით ტემპერატურისა [74] და გამხსნელის ცვლილებების [75] მიმართ, რაც გავლენას ახდენს მათი ფაზური ქცევის დინამიკაზე. გარდა ამისა, ისინი უფრო ეფექტურად ათავსებენ წყალხსნარებს შებრუნებულ მიცელებში და ქმნიან კომპარტმენტალიზებულ გარემოს ქიმიური რეაქციებისათვის [76,34].



ნახაზი 5. 1) არაიონური ზან 2) იონური ზან 3) ცვიტერიონური ზან

თანა-ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება: ორგანულ გამხსნელში ზოგიერეთი ზან-ის აგრეგაციისთვის მნიშვნელოვანია მეოთხე კომპონენტის არსებობა. ყველაზე ხშირად გამოყენებადი თანა-ზანებია სპირტები. თანა-ზანის ამფიფილის ბუნებიდან

გამომდინარე მათთვის დამახასიათებელია მოკლე ჯაჭვი, რომლის მეშვეობით შესაძლებელი ხდება ზედაპირზე ზან-ის მოლეკულების ჩალაგების ხელშეწყობა, როდესაც მხოლოდ ზან-ები ვერ ამცირებენ წყლისა და ზეთის ფაზის გამყოფ ზედაპირზე ზედაპირულ დაჭიმულობას. მიკროემულსიის სტრუქტურაზე და ზედაპირის ღუნვადობაზე გავლენას ახდენს თანა-ზანის ჯაჭვის სიგრძე. როდესაც, თანა-ზანი შეიცავს გრძელ ჯაჭვიან სპირტებს, მიცელის ფორმირებისას მეტად ფართოვდება ზან-ის ჰიდროფობური კუდის არე, ვიდრე თავური ჯგუფის არე. შედეგად ღუნვადობა უარყოფითი სიდიდისაა და ამ დროს წარმოიქმნება ცილინდრული მიცელები. ხოლო მოკლე ჯაჭვიანი სპირტების შემთხვევაში ზან-ის თავური ჯგუფის არე იზრდება მეტად, ვიდრე მისი ჰიდროფობური კუდის არე, ღუნვადობა დადებითი სიდიდისაა და წარმოიქმნება სფერული მიცელები [77]. როდესაც თანა-ზანი შეაღწევს ზან-ის მონოშრეში, დამატებითი მოქნილობა უზრუნველყოფილია მიცელის შიდა ფენაში. მცირე ფაზათაშორისი ენერგია იწვევს ზან-ისა და თანა-ზანის ჰიდროფილურობასა და ლიპოფილურობას შორის წონასწორობას, რაც საბოლოოდ წარმოქმნის ზედაპირის გაზრდილ ფართობს (ნახ.6).

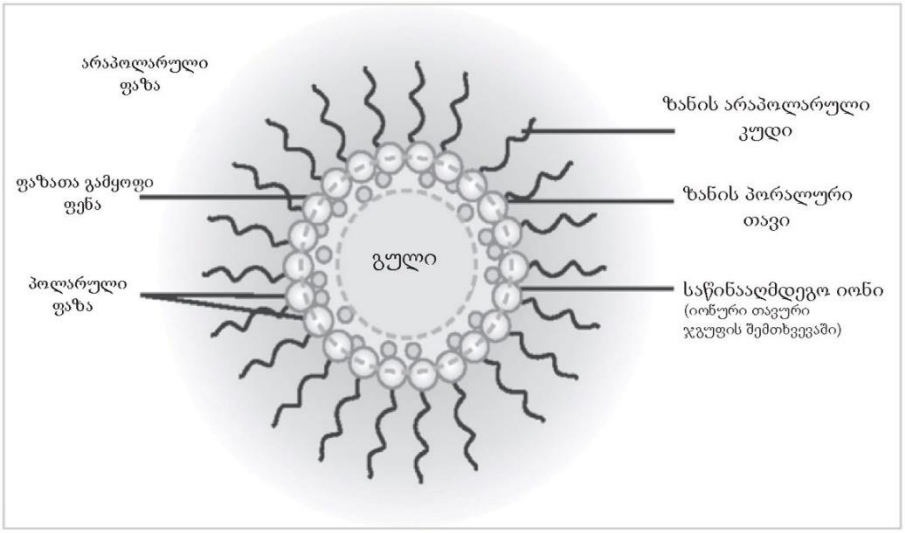


ნახაზი 6. სქემატურ დიაგრამა- რომელიც ასახავს თანა-ზანის ჯაჭვის სიგრძის გავლენას, შებრუნებული მიცელის ღუნვადობაზე.

მიცელაწარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაცია: ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების მოლეკულებს აქვთ საკუთარი ლიმიტი, თუ რა სიდიდემდე შეუძლიათ ზედაპირული დაჭიმულობის შემცირება სისტემის გამყოფ ზედაპირზე. გარკვეულ კონცენტრაციაზე, როდესაც ზან-ის მოლეკულები დაიკავებენ სისტემის ზედაპირის მთლიან ნაწილს, იწყება მიცელების ფორმირება. ექსპერიმენტული გზით დადგენილია ამფიფილების თვითაგრეგირების პროცესი.იგი დაკავშირებულია მიცელის ფორმირებასთან, კონკრეტულ კონცენტრაციაზე(CMC) და ტემპერატურაზე (CMCT) [78-79].

ოსმოსური წნევა, სიმღვრივე, ზედაპირული დაჭიმულობა, ექვივალენტური ელექტროგამტარობა, ხსნარში დამატებული ქრომოფორების ფლუორესცენცია მიცელაწარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაციის (CMC) შემოწმების სასარგებლო ფიზიკური მაჩვენებლებია, რომელიც შესაბამის გამხსნელში მიცელების ფორმირების პროცესს ასახავენ. ჩვეულებრივ ზან-ების მიცელაწარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაცია (CMC) 0.01M-ზე ნაკლებია. მაგ; ნატრიუმის დოდეცილსულფატის CMC=0.008M. ასევე, ექსპერიმენტული კვლევებით დადგენილია, რომ შებრუნებული მიცელების არაპოლარული ზან-ების CMC წყლიან გარემოში არის სხვადასხვა. კერძოდ, Brij-ის ზან-ების შემთხვდევაში: Brij-52:0.0067mM, Brij-56:0.002mM, Brij-58:0.007mM, Brij-93:24.845mM [80]. თვითაგრეგირებადი მოდელის მიხედვით, გამოვლენილი მიცელაწარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაციის (CMC) გამოყენება შესაძლებელია მიცელიზაციის პროცესის თერმოდინამიკური პარამეტრების განსაზღვრისთვის [78,79,81].

შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა: მეცნიერები, დე და მაიტრა [3], შებრუნებულ მიცელებს განმარტავენ, როგორც ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების მონომერებისგან შემდგარ უწყვეტ, ერთმანეთთან არაურთიერთქმედებად სფერულ აგრეგატებს, რომლებიც ერთმანეთისაგან გამოყოფენ პოლარულ და არაპოლარულ ფაზებს (ნახ.7).



ნახაზი 7. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა

გამხსნელში ზან-ის აგრეგატების სტაბილურობა, დამოკიდებულია ზან-ის ორივე ნაწილზე, პოლარული თავური ჯგუფების ჰიდრატაციაზე და ორგანულ გამხსნელში, არაპოლარული კუდის მდებარეობაზე. პირველ შემთხვევაში წყალბადური ბმების წარმოქმნა იწვევს ენთალპიის მატებას, ხოლო მეორე შემთხვევაში, ადგილი აქვს ჰიდროფობურ ეფექტს, რომელიც ენტროპიულად უფრო ხელსაყრელი აგრეგირებულ სტრუქტურებს წარმოქმნიან [82,83].

როგორც ცნობილია, შებრუნებული მიცელის პოლარულ გულში ხდება გარკვეული წყლის რაოდენობის სოლუბილიზაცია, რომელსაც 1973 წელს მეცნიერმა მენგერმა წყლის „აუზი“ უწოდა [84,85]. შებრუნებული მიცელის პოლარული გული ქიმიური რეაქციების ჩატარებისთვის საუკეთესო ადგილად (მასპინძლად) ხასიათდება. მაგალითად, არაპოლარულ გამხსნელში, აგრეგირებული ზან-ის მონომერების გულში არსებულ წყალს, აქვს ჰიდროფილური ბიომოლეკულების სოლუბილიზაციის უნარი. შესაბამისად, შებრუნებულ მიცელებს აქვთ უნარი იმოქმედონ ენზიმების და ბიოლოგიური მემბრანების მოდელებად, რაც მათ მნიშვნელოვან ინსტრუმენტად აქცევს ბიოქიმიურ და ბიოფიზიკურ კვლევებში [85,86].

სისტემაში, შებრუნებული მიცელა გარშემორტყმულია არაპოლარული გამხსნელით და განაწილებულია სხვადასხვა ლოკაციაზე. შებრუნებული მიცელის

გული ელექტრონულად ნეიტრალურია, რადგან ზან-ის პოლარული თავი მთლიანად იონიზირებული ან ნაწილობრივ დისოცირებულია. რაც შეეხება შებრუნებული მიცელის ზომას, იგი დამოკიდებულია როგორც სისტემაზე დამატებული წყლის რაოდენობაზე, ასევე ზან-ის ჩალაგების პარამეტრებზე (v/αl) [25]. პირველ შემთხვევაში, წყლის თანდათანობით მატებასთან ერთად, იზრდება წვეთების ზომა და ბირთვის რადიუსი, რის შედაგადაც ფორმირდება სფერული წვეთები [87]. ხოლო, მეორე შემთხვევაში, შებრუნებული მიცელის ზომა, იზრდება მაშინ როდესაც ჩალაგების პარამეტრის მნიშვნელობები არის მცირე, და პირიქით, ზომა მცირდება, როდესაც ჩალაგების პარამეტრების მნიშვნელობები მეტია [75]. ამრიგად, შებრუნებული მიცელების ფორმა წარმოდგენილია დისკრეტული სფერული ან სფერულ წვეთებთან მიმსგავსებული, დაბალი დისპერსიულობის მქონე ნაწილაკებად. დადგენილია, რომ ზან-ის კონცენტრაციის ცვლილება (W-ს მუდმივ მნიშვნელობაზე) ცვლის მხოლოდ შებრუნებული მიცელების რაოდენობას, მათი თვისებების შეცვლის გარეშე. თუმცა, ცნობილია ისეთი კვლევა, სადაც W-ს დაბალ მნიშვნელობაზე, ზან-ის კონცენტრაციის ზრდამ გამოიწვია შებრუნებული მიცელების ზომების შემცირება [88]. შებრუნებული მიცელის, წ/ზ მიკროემულსიაში, მიცელიზაციის მთავარი კომპონენტი წყალია [89]. სხვადასხვა ზან-ების გამოყენებისას, კვლევებით დასტურდება წყლის, ანტი მიცელიზაციური და შებრუნებული მიცელის წარმომქნელი წყლის, როგორც „შემაწებებელი“ აგენტის მოქმედებები [66-90].

შებრუნებული მიცელების გულში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურა: ყველა ბიოლოგიური მოვლენა და მათი მიმდინარეობა უშუალოდ დაკავშირებულია წყალთან, რომელიც სიცოცხლის არსებობისა და ფუნქციონირების საფუძველია. ის უზრუნველყოფს ბიოქიმიური რეაქციების მიმდინარეობას, უჯრედული სტრუქტურების შენარჩუნებას და საკვები ნივთიერებების ტრანსპორტირებას ცოცხალ ორგანიზმებში.

წყლის ფენომენი განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია არა მხოლოდ ბიოლოგიაში, არამედ ფიზიკაში, ქიმიასა და მედიცინაში. წყლის მოლეკულები შეიძლება იმყოფებოდნენ ყინულის-მსგავს გარემოცვაში (როცა წყალბადური ბმები ძლიერია)

და სუსტი წყალბადური ბმების შემთხვევაში შეიძლება ჰქონდეთ ,,დამსხვრეული” სტრუქტურა. ბიოპოლიმერები წყლის გარემოცვაში არსებით ცვლილებებს განიცდიან. მაგ; ფოსფოლიპიდების თვითასოციაცია, ცილა-ცილა, ცილა-მემბრანა, ცილა-დნმ ურთიერთქმედებები. დნმ-ის ორმაგი სპირალური სტრუქტურა უშუალოდ დაკავშირებულია ერთის მხრივ სიცოცხლესთან და მეორეს მხრივ წყლის სტრუქტურასთან. ამის გამო წყალს ბიოლოგიურ გამხსნელსაც უწოდებენ.

შებრუნებული მიცელის გულში მყოფი წყლის სტრუქტურა კარგად იმეორებს ცოცხალ უჯრედში არსებული წყლის სტრუქტურას, რის გამოც მისი კვლევა აქტუალურია სიცოცხლის შემსწავლელი მეცნიერებებისათვის. შესაბამისად, შებრუნებული მიცელის პოლარულ გულში სოლუბილიზირებული წყლის თვისებების შესწავლა ძალზედ მნიშვნელოვანია.

მეცნიერების უელსის [91,92] და ზინსლის მიერ [93], შემოთავაზებული მოდელის მიხედვით, პოლარულ გულში თავდაპირველად წყლის მოლეკულები ჰიდრატირდება ზან-ის თავურ ჯგუფებთან, დანარჩენი წყლის მოლეკულები კი წარმოქმნიან წყლის “გულს“ (ჯიბე, მიკროაუზი), რომელთა თვისებები ქიმიურად სუფთა წყლის თვისებების მსგავსია და ნანომეტრის რიგის ღრმულებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურისგან განსხვავებულია. ამ მოდელის მიხედვით შებრუნებული მიცელის ნანოგალიებში აღიარებულია ორზე მეტი სახის წყლის არსებობა [94]. აქედან გამომდინარე, შებრუნებული მიცელის წყლიან გულში სამი სახის წყალი არსებობს: პირველადი ბმული წყალი, მეორადი ბმული წყალი და თავისუფალი წყალი [95]. თუმცა არის ისეთი, კვლევები სადაც მეცნიერების მიერ გამოყოფილია წყლის ოთხი ტიპიც [96-97]. ასევე, აღსანიშნავია რომ შებრუნებულ მიცელაში, წყლის მოლეკულათა თვისობრივი სხვაობა განპირობებულია მათი ლოკალიზაციით. პირველადად ბმული წყალი ზან-თან ყველაზე ახლოს მდებარე “ჩაჭერილი“ წყლის ფენაა, რომლის მოლეკულები უშუალოდ ურთიერთქმედებაშია ზან-ის ეთილენის ოქსიდურ ჯგუფთან (EO) და ფორმირდებიან კლასტერებად ზან-ის თავების გარშემო. ამ შემთვევაში წყლის მოლეკულებს შორის არ ხორციელდება წყალბადური ბმა და წყლის მოლეკულები შეზღუდულნი არიან მოძრაობაში, ვიდრე მოლეკულები „თავისუფალ“ წყალში. კვლევებით დადგენილია, რომ ანიონური

ზანის, ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის (AOT) შებრუნებული მიცელის შემთხვევაში, პირველადად ბმული წყალი კოორდინაციაშია AOT-ის თავურ და კარბონილის ჯგუფებთან (დაახლოებით წყლის 13 მოლეკულა ურთიერთქმედებს ზან-ის ერთ მოლეკულასთან) [98]. წყლის მეორე ფაზა (მეორეული ბმული წყალი) ზანის შიდა ზედაპირთან ახლოს მდებარეობს. ზან-ის დამუხტული თავური ჯგუფები და წყლის მოლეკულები ერთმანეთთან ძლიერედაა დაკავშირებული წყალბადური ბმებით, ხოლო ზანის საპირისპირო იონებსა და წყლის მოლეკულებს შორის ყალიბდება იონ-დიპოლური ურთიერთქმედებები, რაც განაპირობებს მეორადად ბმული წყლის სიძლიერეს.

მესამე ფაზად აღიარებულია, თავისუფალი წყლის მოლეკულები, რომლებიც მდებარეობენ შებრუნებული მიცელის პოლარულ გულში და ქმნიან წყლის „თავსუფალ“ მდგომარეობას, ისინი ქიმიურად სუფთა წყლის მსგავსი სტრუქტურით ხასიათდებიან. ძირითადად, შებრუნებულ მიცელაში წყლის ფენათა რაოდენობა პირდაპირ კავშირშია შებრუნებული მიცელის ზომაზე, ჰიდრატაციის რიცხვზე და შიდაფაზური ურთიერთქმედების სიძლიერეზე [99]. ასე, რომ განსხვავებული პროცენტული მაჩვენებლებია დაფიქსირებული მცირე, საშუალო და დიდი ზომის შებრუნებულ მიცელებში [100-101].

წყლის წვეთების სტრუქტურის სირთულის გამო, შებრუნებული მიცელები შეისწავლება სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით.

დადგენილია, რომ შებრუნებულ მიცელაში ჩაჭერილი წყლის მოლეკულის თვისებები დამოკიდებულია როგორც W-ს (W=[წყალი]/[ზან]), მნიშვნელობაზე [102,103], ასევე ზან-ის თავური ჯგუფების ბუნებაზე [103,104].

აღსანიშნავია ის ფაქტიც რომ, როდესაც მცირე რაოდენობით წყალია სისტემაში, წყლის ყველა მოლეკულა ურთიერთქმედებს ზან-ის თავურ ჯგუფებთან და თავურ ჯგუფთან ბმულ იონთან, ამ ფაქტის მიხედვით სისტემაში განსხვავებული წყალი არ ფიქსირდება [89,103,105,106].

მეცნიერული კვლევების საფუძველზე, „ორკუდიანი“ ანიონური AOT-ისთვის აღმოჩნდა, რომ წყლის მოლეკულები ზან-ის თავურ ჯგუფთან და მასთან მდგომ იონთან ძლიერ სტრუქტურირებულია W=10-ის მნიშვნელობაზე [89,103,105,107].

ხოლო, W>20-ზე დომინანტია თავისუფალი წყალი. ასევე დაფიქსირდა შუალედური მდგომარეობაც, როდესაც $10 < W < 20$ [107-108].

სხვადასხვა შებრუნებულ მიცელაში, ბგერითი და დენსიმეტრული კვლევებით, დადგინდა ჩაჭერილი წყლის სპეციფიკური თვისებები მოცულობითი წყლის კუმშვადობის პარამეტრთა სხვაობათა მიხედვით W-ს მაღალ მნიშვნელობებზე [109].

ასევე, გამოკლვეულია ტერაჰერცული სპექტროსკოპიის გამოყენებით, აეროზოლ-OT (AOT)/ნ-ჰეპტანის შებრუნებულ მიცელაში, წყლის დიელექტრიკული თვისებები. მონაცემთა საფუძველზე დადგინდა, დიელექტრიკული რელაქსაციის ამპლიტუდის სიმცირე, მოცულობით წყალთან შედრებით. აღნიშნული სხვაობა მცირე ზომის ღრმულებში ჩაჭერილი წყლის მოქმედებას განეკუთვნება [110].

ულტრაჩქარი ფლუორესცენციული მეთოდით, AOT/წყალი/იზოოქტანის შებრუნებულ მიცელაში შეისწავლეს წყლის ძვრადობა პოლარული გამხსნელის დინამიკაზე დაკვირვებით [111].

შებრუნებულ მიცელებში,^{13}C ქიმიური წანაცვლებამ და სპინ-მესერული რელაქსაციის დროის გაზომვამ, აჩვენა რომ სოლუბილიზირებული ^{13}C გლიცინის მოლეკულების უმეტესობა არაა დაკავშირებული ზან-ის თავურ ჯგუფებთან და გლიცინის მოლეკულათა უმრავლესობა სოლვატირებულია წყლის მოლეკულებით [112].

საბოლოოდ მნიშვნელოვანია აღვნიშნოთ, რომ მიცელური აგრეგატები არ უნდა შევადაროთ „მუდმივად“ გაყინულ სტრუქტურებს. ისინი საკმაოდ კარგი თერმოდინამიკურად წონასწორული სისტემებია.

2.2.2. უწყლო შებრუნებული მიცელები; ორგანული გამხსნელებით მოდიფიცირებული შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა

უწყლო მიკროემულსიები უნიკალური კოლოიდური სისტემებია, რომელთა კვლევა განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს თანამედროვე სამეცნიერო და

ტექნოლოგიურ დისწიპლინებში. მათი უნარი, სტაბილურად გააერთიანონ პოლარული და არაპოლარული კომპონენტები, მათ მნიშვნელოვან ინსტრუმენტად აქცევს ნანოტექნოლოგიაში, ქიმიურ ინჟინერიასა და ბიომეცნიერებაში. განსაკუთრებით აღსანიშნავია, რომ ამ სფეროში ფუნდამენტური კვლევები, რომელთა დასაწყისი დაახლოებით 50 წლის წინ იღებს სათავეს, საფუძვლად დაედო ინოვაციური მიდგომების ჩამოყალიბებას. ამ მიდგომებმა შესაძლებელი გახადა ახალი ფუნქციური მასალებისა და სისტემების შექმნა, რომლებიც ფართოდ გამოიყენება მრავალი მნიშვნელოვანი გამოწვევის გადასაჭრელად.

უწყლო მიკრომიცელები ან მიკროემულსიები წარმოადგენენ საინტერესო მიკრორეაქტორებს სხვადასხვა რეაქციებისთვის, განსაკუთრებით იმ რეაქციებისთვის, სადაც რეაგენტები შეიძლება ურთიერთქმედებდნენ წყალთან.

შებრუნებული მიცელა შეიძლება წარმოიქმნას წყლის ნაცვლად კონკრეტული ზეთის არეში უხსნადი პოლარული ორგანული სითხეების საშუალებითაც [113-114]. ასეთ გამხსნელებს დიელექტრიკული მუდმივას მაღალი მნიშვნელობა და ნახშირწყალბადურ გამხსნელებში ძლიერ დაბალი ხსნადობა ახასიათებთ, მაგ; ეთილენგლიკოლი(EG), დიმეთილფორმამიდი(DMF), დიმეთილაცეტამიდი (DMA), პროპილენ გლიკოლი(PG), გლიცეროლი(GY) და სხვა. ზეთში უხსნადი ორგანული გამხსნელებით მოდიფიცირებულ შებრუნებულ მიცელებს უწყლო შებრუნებულ მიცელებს უწოდებენ, ვინაიდან მიცელის ჯიბეებს ორგანული გამხსნელის წვეთები ქმნის. ასეთი ტიპის შებრუნებული მიკროემულსიები წარმოადგენენ ძალიან მნიშვნელოვან მიკრორეაქტორებს სხვადასხვა რეაქციებისთვის, მაგალითად, დილს-ალდერის რეაქციები [115]. უწყლო შებრუნებული მიცელური სისტემები განსაკუთრებით საინტერესოა ორგანულ გამხსნელებში ისეთი რეაქციების ჩასატარებლად, სადაც რეაგენტები წყალთან რეაქციაში შედიან. ასეთ სისტემებში, გახსნილი ნივთიერება შესაძლებელია მოთავსდეს სხვადასხვა მიკროგარემოში, კერძოდ, გარემომცველ არაპოლარულ ორგანულ გამხსნელში, მასთან შეურევადი პოლარული გამხსნელის ჯიბეში, წყლის აუზში ან მიცელურ ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე. აგრეგატში მოლეკულური სინჯების ლოკალიზაციის ცოდნა

მნიშვნელოვან ინფორმაციას იძლევა მათი შესაძლო განთავსების შესახებ ბიოლოგიურ სისტემებში.

უწყლო შებრუნებული მიცელების სტრუქტურის შესწავლა ნიშნავს, გამოვავლინოთ ის ფაქტორები, რომლებიც პასუხისმგებელია ზან-ის თავური ჯგუფებისა და პოლარული გამხსნელის ურთიერთქმედებაზე, პოლარული გამხსნელის სტრუქტურაზე, რომელიც ჩაჭერილია ზან-ის მონომერებით გარშემორტყმული ნანოზომის წვეთების სახით არაპოლარულ გამხსნელში, რამდენად ავლენს ესა თუ ის პოლარული გამხსნელი დონორულ, აქცეპტორულ თუ დიპოლ-დიპოლური ურთიერთქმედების უნარს ზან-ის თავურ ჯგუფებთან [113].

ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით (UV-vis), ოპტიკურ სინჯად 1-მეთილ-8-ოქსიქინოლინ ბეტაინი (QB)-ს გამოყენებით, შესწავლილია პოლარული ორგანული გამხსნელები: AOT/ნ-ჰექსანი ან ნ-ჰეპტანი, წყლის სხვადასხვა ჩამნაცვლებლებით; GY, EG, PG, FA, DMF, DMA. W_s-ის (W_s=[პოლარული გამხსნელი]/[AOT]) სხვადასხვა მნიშვნელობებზე. მონაცემების საფუძველზე, გაირკვა რომ, სისტემაზე დამატებული გლიცეროლის (GY) შემთხვევაში მოლეკულური სინჯის QB, სოლვატოქრომული ქცევა არ ფიქსირდება, რადგან მიცელის ზედაპირზე GY-ის მოლეკულები მთლიანად შეკავშირებულია ზანის პოლარულ თავებთან, რაც თანხვედრაშია შებრუნებული მიცელის წყლიან მიკროემულსიებში მიმდინარე პროცესებთან [116]. როგორც ცნობილია, სხვა გამხსნელებისგან განსხვავებით, DMF და DMA პოლარული ორგანული გამხსნელები არ ხასიათდებიან წყალბადური ბმების დონორული უნარით. შესაბამისად, QB-ს მიერ აღქმული შებრუნებული მიცელის გულის პოლარობა DMF ან DMA თანაობისას, აღმოჩნდა მზარდი, სუფთა გამხსნელთან შედარებით [116]. სპექტროსკოპ-FT-IR-ის კვლევების მიხედვით, AOT-ის მიცელის გულში ინკაფსულირდება FA, რომელიც ძლიერად უკავშირდება ზან-ის თავურ ჯგუფთან მდგომ იონს (Na^+), სადაც ზან-ის სულფო ჯგუფის მიერ ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით ხდება გაძლიერება FA-ში არსებული წყალბადური ბმების [117-118]. ასევე, QB-ს გამოთვლილი შეკავშირების მუდმივების მიხედვით, დადგინდა რომ უწყლო შერუნებულ მიცელაში ყველაზე მაღალი შეკავშირების ხარისხი აქვს ფორმამიდს (FA). ლიტერატურიდან ცნობილია ანიონური

ზან-ის AOT-ის უწყლო შებრუნებული მიცელის პოლარულ გულში ჩაჭერილი ფორმამიდის(FA) და ეთილენგლიკოლის(EG) თვისებათა იდენტურობა AOT-ის წყლიან სისტემასთან [116].

უწყლო შებრუნებული მიკროემულსია AOT/ზეთის სისტემა მიეკუთვნება ვინსორ IV-ის (W-IV) ტიპს, რომლის თერმოდინამიკა განსაზღვრულია მიკროკალორიმეტრიული მეთოდით [119]. თუმცა ისეთი სისტემა, როგორიცაა AOT/აცეტონიტრილი/ნ-ჰეპტანის უწყლო მიკროემულსია, ჰიდროფილური, სოლვატოქრომული ფლუოროფორის4-ამინოფთალიმიდის (4-AP) სპექტრულმა და დინამიკურმა შედეგებმა აჩვენა რომ, როდესაც Ws<1, ფორმირდება W-II ტიპის შებრუნებული მიკროემულსია, ხოლო Ws>1, ფორმირდება W-III ტიპის ურთიერთუწყვეტი მიკროემულსია (BC) [120].

მიცელაწარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაციის (CMC) ფიზიკური მაჩვენებლების მიხედვით, დადგინდა რომ პოლარული გამხსნელით მიცელის გულის ფორმირება ხდება უფრო სწრაფად, ვიდრე ანიონური ზან AOT-ის წყლიანი მიკროემულსიის შემთხვევაში [116].

ფრიბერგის და ლიანგის მიერ, სამმაგი ფაზური დიაგრამის გამოყენებით, უწყლო ოთხკომპონენტიანი სისტემისთვის, დამახასიათებელი აღმოჩნდა იზოტრპულობა და თხევადი კრისტალური ფაზა, რომლის გამტარუნარიანობა და სიბლანტე თანხვედრაშია წყლიანი შებრუნებული მიცელების სფერულ და ელიფსოიდურ უხსნად დისპერსიებთან [121-116].

სამმაგი ფაზური დიაგრამის კვლევებით (40°C) TX-100/DMF/ციკლოჰექსანისა და TX-100+1-პროპანოლი/DMF/ციკლოჰექსანის სისტემებისთვის დადგინდა, რომ თანა-ზანის არსებობისას უწყლო მიკროემულსიაში ერთ-ერთი ფაზის ფართობი იზრდება. გარდა ამისა, დაფიქსირდა რომ მაღალ ტემპერატურაზე მიკროემულსიის მოცულობა თანა-ზანთან ერთად უფრო დიდია, ვიდრე მხოლოდ ზანის თანაობისას [122].

სინათლის დინამიკური განბნევის მეთოდით (DLS) დადგინდა, უწყლო შებრუნებულ მიცელებში, წვეთებს შორის ურთიერთქმედების სიჭარბე, წყლიან მიკროემულსიასთან შედარებით [111].

სხვა პოლარული გამხსნელების შემთხვევაში, როგორიცაა აცეტონიტრილი, მეთანოლი, N,N-დიმეთილფორმამიდი და 172-პროპანედიოლი, დამახასიათებელია მცირე ხსნადობა არაპოლარულ გამხსნელებში. სისტემაში მათი განაწილება ხდება მიცელასა და გარე არაპოლარულ გამხსნელს შორის. ამ შემთხვევაში წარმოქმნილი შებრუნებული მიცელებიდან, მხოლოდ მცირე ზომის აგრეგატებია სტაბილური [119].

შესწავლილია დილს-ალდერის რეაქცია უწყლო მიკროემულსიაში [123,124]. სპექტრომეტრულად განისაზღვრა რეაქციის მუდმივა, რომლის მიხედვით უწყლო მიკროემულსიაში მიმდინარე რეაქციები აღმოჩნდა სწრაფი წყლიან მიკროემულსიებთან შედარებით [125].

ფიშერმა და სხვა მეცნიერებმა, შეისწავლეს ზან-ის გარეშე და წყლის გარეშე მწვანე მიკროემულსიები; აღნიშნულ სისტემებში ნანოკლასტერების არსებობა შემოწმებულია სხვადასხვა მეთოდებით. კვლევებმა აჩვენა, რომ აღმოჩენილი სტრუქტურები კლასიკური მიკროემულსიების იდენტურია. თუმცა, კლასიკურ სისტემებში, ერთმანეთში უხსნად ფაზებს მკაცრი, მკვეთრი საზღვარი აქვთ, უწყლო შებრუნებულ მიკროემულსიებთან შედარებით [126, 120].

2.2.3. ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების დანამატები ანუ შერეული მიკროემულსიები

ბოლო წლებში მეცნიერები სულ უფრო და უფრო აქტიურად აღწერენ შერეულ მიცელებს, რომელიც წარმოქმნილია ორი სხვადასხვა ზან-ისგან. შერეული მიკროემულსიების თეორიული აღწერა მეტად მნიშვნელოვანია, რადგან ასეთ სისტემაში ერთდროულად თანაარსებობს ორი სხვადასხვა ტიპის მიცელა, ერთი მიცელა მდიდარია ერთი ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებით, ხოლო მეორე სხვა ტიპის ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებით. საინტერესოა კათიონური და ანიონური ზან-ებისგან წარმოქმნილი სისტემები (კათანიონურები), რომლებშიც წარმოიქმნება ვეზიკულები და სხვა რთული სტრუქტურები. უმეტეს შემთხვევებში

ზან-ის ფაზა იყოფა ორი ტიპის მიცელების წარმოქმნით, რომელთაგან ერთი მდიდარი არის ერთი ზან-ით, სხვები კი მდიდარია სხვა ზან-ით. ასეთი შერეული სისტემები უზრუნველყოფენ უფრო კომპლექსურ ურთიერთქმედებებს. რაც მათ საინტერესოს და მრავალმხრივ გამორჩეულ პლატფორმად აქცევს სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოლოგიური პროცესების შესწავლისათვის [127-128].

ასეთი სისტემის მაგალითებია იონური და არაიონური, კათიონური და ანიონური ზან-ების ნარევები. რომლებიც ქმნიან სისტემებს, ვეზიკულებით და სხვა რთული სტრუქტურებით. შერეული მიკროემულსიების კვლევა წარმოადგენს მნიშვნელოვან მიმართულებას მრავალ ტექნიკურ დარგში, რადგან ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების ნარევების (კომბინაციები) გამოყენება ხშირად იძლევა უფრო მაღალ ეფექტურობას, ვიდრე ცალკეული, სუფთა ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებებისგან მომზადებული სისტემები. ზოგიერთ შემთხვევაში შესაძლებელია სრულიად ახალი თვისებების გამოვლენა, განსაკუთრებით ანიონური და კათიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების შერევისას. ხშირ შემთხვევაში, სხვადასხვა ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების ნარევი, ავლენს ისეთ თვისებებს, რომლებიც აღემატება ცალკეული კომპონენტების ინდივიდუალურ მახასიათებლებს [46].

გარდა ამისა, სუფთა ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები ძვირია და ძალიან მცირე უპირატესობა აქვთ ნაკლებად ძვირადღირებულ ნარევებთან შედარებით [129]. უფრო მეტიც, ზან-ების შერევით მათი თვისებები ერთიანდება, ზოგიერთ შემთხვევაში მათი ნარევით წარმოიქმნება ახალი თვისებებიც. შერეული მიკროემულსიები ფართოდ გამოიყენება არა მხოლოდ მათი ეფექტურობის გაზრდის მიზნით, არამედ ერთ-ერთი ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების არასასურველი თვისებების შესამცირებლადაც, მაგალითად, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების აფსკის პოლარობის მოდიფიცირებისათვის [130].

ცალკეული ზან-ების მიერ აგრეგატების წარმოქმნა განსხვავებულია, შერეული ზან-ების მიერ წარმოქმნილ აგრეგატებთან შედარებით. მათთვის დამახასიათებელია მიცელა წარმოქმნის კრიტიკულ კონცენტრაციათა (CMC) სხვადასხვაობა, რადგანაც შერეული მიკროემულსიები არ წარმოქმნის მიცელებს იმავე კონცენტრაციაზე,

როგორც ცალკეული სუფთა ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება. შესაბამისად, ორი ზან-ისგან მიღებული სისტემის მიცელა წარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაცია (CMC) არ იცვლება წრფივად სისტემის შედგენილობის შესაბამისად. იონური და არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების ნარევისთვის მიცელაწარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაცია (CMC) ნაკლებია, იდეალურ ნარევთან შედარებით და ამას ეწოდება იდეალურიდან უარყოფითი გადახრა [131].

პრაქტიკაში ცნობილი შერეული შებრუნებული მიცელებია: ანიონური ორკუდიანი ზანი ნატრიუმის ბის(2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატი (AOT), რომელიც შერეულ სისტემაში არსებობს Span60-თან, Tween85-თან, და Brij30-თან ერთად; კათიონური ზანი, ცეტილტრიმეთილამონიუმის ბრომიდი(CTAB), რომელიც შერეულ სისტემაში გვხვდება Tween80-თან ან TritonX-100-თან ერთად.

შერეული ზან-ებით მიღებული მიკროემულსიის თვისებები ძირითადად განისაზღვრება ზან-ების პოლარული თავური ჯგუფების ურთიერთქმედებით. შერეული სისტემები, რომლებიც შეიცავს ზან-ებს იდენტური პოლარული თავური ჯგუფებით და განსხვავებული სიგრძის არაპოლარული ჯაჭვებით, თითქმის იდეალურ პირობებს ქმნიან, რაც უზრუნველყოფს მათ ოპტიმალურ ფუნქციონირებას.

მაშასადამე, იდეალური ხსნარის თეორიის მიხედვით, რომელიც დაფუძნებულია იდეალურ შერევაზე, არის საუკეთესო გზა არაიდეალური ქცევის დასადგენად პარამეტრი "β"-ს გამოყენებით. β-ს საშუალო მნიშვნელობები გვეხმარება სხვადასხვა ზან-ის შერევის თანაფარდობის დადგენაში თითოეული ნარევისთვის, და იმის გაგებაში, თუ როგორ განსხვავდება მოლეკულური ურთიერთქმედებები სხვადასხვა ნარევების შემთხვევაში. β-ს დადებითი და უარყოფითი მნიშვნელობები მიუთითებს ნარევების კომპონენტებს შორის მოქმედ განზიდვის და მიზიდვის ურთიერთქმედებებზე.

ორი ტიპის მიცელის ერთად თანაარსებობა, სადაც ერთი მდიდარია ერთი ზან-ით და მეორე მდიდარია მეორე ზან-ით, ხშირია ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების ნარევებისთვის, რომლებიც შედგებიან ჰიდროფობური

ნახშირწყალბადური და ფტორნახშირბადის ჯაჭვებისგან. თუმცა, არსებობს ისეთი ორი ტიპის შერეული მიცელა, სადაც ორივე ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება შედგება მხოლოდ ნახშირწყალბადური ნაწილისაგან.

რეგეევის და ხანის მიერ შესწავლილია ზან-ების სხვადასხვა სიგრძის ჯაჭვის გავლენა შერეული მიცელის ფორმირებაზე [132]. დადგენილია, რომ როდესაც მცირე რაოდენობით მოკლე ჯაჭვის მქონე ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება ემატება დიდი რაოდენობით საპირისპირო მუხტის მქონე გრძელი ჯაჭვის ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებას, ადგილი აქვს პირველის სოლუბილიზაციას მეორის მიცელებში. ასევე, საპირისპირო მუხტის მქონე მოკლე ჯაჭვის ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებასთან გრძელი ჯაჭვის მქონე ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების დამატებისას, წარმოიქმნება ორი ტიპის მიცელების პოპულაცია. ერთი ტიპი წარმოადგენს ჩხირისებრ მიცელებს, რომლებიც გამდიდრებულნი არიან გრძელი ჯაჭვის ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებით, და წონასწორობაში იმყოფებიან მცირე ზომის სფერულ მიცელებთან, რომლებიც შედარებით მოკლე ჯაჭვის ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებით არიან გამდიდრებულნი [38].

ზან-ების ნარევში სხვადასხვა სიგრძის ჰიდროფობური ჯაჭვებით, ვეზიკულების წარმოქმნის უფრო მეტი უნარით ხასიათდებიან მოკლე ჯაჭვით მდიდარი ზან-ები, გრძელჯაჭვიან ზან-ებთან შედარებით. რაც შეიძლება გამოწვეული იყოს იმით, რომ გრძელ ჯაჭვიანი ზან-ების ჭარბი რაოდენობა წარმოქმნის ბევრად უფრო ხისტ ვეზიკულებს, ვიდრე მოკლე ჯაჭვის მქომე ზან-ებით მდიდარი ნარევები [133].

შაჰის კვლევებმა აჩვენა, რომ შერეულ კათიონურ/ანიონურ ზან-ების სისტემაში, ზან-ების ნახშირწყალბადური ჯაჭვის სიგრძე უნდა იყოს ერთნაირი, რათა მოლეკულური ურთიერთქმედებები მაქსიმალურად გაძლიერდეს. აღნიშნული ფაქტორი, მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ზედაპირულ დაჭიმულობაზე, ზედაპირის სიბლანტეზე, აგრეთვე სისტემაში ქაფწარმოქმნის უნარზე [134].

ფლუორესცენტური სინჯების გამოყენებით დადგინდა, რომ ჩხირისებრი ფორმის მიცელის ჰიდროფობურ შიგთავსს და კათიონური/ანიონური ზანების ნარევიდან მიღებულ ვეზიკულას თითქმის ერთნაირი პოლარობა ახასიათებს. ამასთან, ვეზიკულის მიკროსიბლანტე უფრო მაღალია, რაც განპირობებულია ზედაპირულად

აქტიური ნივთიერებების უფრო კომპაქტური ჩალაგებით ვეზიკულის ფორმაში [135]. ერთი და იგივე მუხტის მქონე ნახშირწყალბადური და ფტორნახშირბადული ჯაჭვების მქონე ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების შერეულ სისტემებში, რეგისტრირდება დადებითი β პარამეტრები და მიცელა წარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაციების (CMC) უფრო მაღალი მნიშვნელობები, ვიდრე ინდივიდუალური კომპონენტებისათვის. ეს გამოწვეულია ნახშირწყალბადური და ფტორნახშირბადული ჯაჭვებს შორის არსებული ანტიპათიით.

ზან-ების სხვადასხვა სიგრძის ჯაჭვების შერეულ სისტემებში მიცელები წარმოქმნიან ნაკლებად კომპაქტურ სტრუქტურებს სუფთა ზანებთან შედარებით, რის შედეგადაც სოლუბილიზაცია მცირდება. აღსანიშნავია, რომ უფრო გრძელი ჯაჭვების მქონე ანიონური/არაიონური ზანების ნარევებში თავურ ჯგუფებს შორის მიზიდულობა დომინირებს, რაც ხელს უწყობს მეტად კომპაქტური მიცელების წარმოქმნას და, შედეგად, სოლუბილიზაციის ზრდას [131]. თუ ზან-ების თავურ ჯგუფებს განსხვავებული მუხტი აქვთ (კათიონური და ანიონური ზან-ების ნარევი), მაშინ ამ „ანტიპათიას“ კულონური მიზიდულობა დაძლევს. უმეტეს შემთხვევაში პროცესი უხსნადი ნალექის წარმოქმნით სრულდება [136,137,138,139].

სისტემაში ორგანული გამხსნელის, ჰექსანოლის განაწილება მიცელებსა და წყალს შორის უფრო დაბალია შერეული მიცელური სისტემებისთვის, ვიდრე ერთი ზან-ის შემთხვევაში, რაც სავარაუდოდ, გამოწვეულია შერეული მიცელების მცირე თავისუფალი ენერგიით. დადგენილია, რომ ანიონური და კათიონური (დოდეცილტრიჰიდროქსიეთილ ამონიუმის ქლორიდი) ზან-ების ეკვიმოლურ ნარევში, ჰექსანოლის სოლუბილიზაცია მინიმუმს აღწევს [140].

ფტორნახშირბადული და ნახშირწყალბადური ზან-ების ნარევებში, დადებითი β პარამეტრები ფიქსირდება არაიონური ოქტილ β-გლიკოზიდისა და ანიონური ლითიუმის პერფტორო-ოქტან-სულფონატის ნარევში, სადაც β მნიშვნელობა შეადგენს -1.9, რაც ასახავს ორი ზანის სხვადასხვა თავურ ჯგუფს შორის არსებულ მიზიდულობას. კათიონური სისტემის შემთხვევაში β პარამეტრად მიღებულია +1, რაც გამოწვეულია ორი სახის ზანის შორის სუსტი განზიდვის ძალებით [141,142]. ჩატარდა კვლევები, რომლებიც ეძღვნება ეგრეთ წოდებული „ტყუპი“

ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების შესწავლას. აღნიშნულ ნაერთებს აქვთ ორი ჰიდროფილური და ორი ჰიდროფობური ჯგუფი, რომლებიც ერთსა და იმავე მოლეკულაში ერთიანდება. სტრუქტურული თავისებურებიდან გამომდინარე, მათ გააჩნიათ მიცელის ზედაპირზე უფრო მკვრივად ჩალაგების უნარი.

ზანას მიერ შესწავლილია შერეული მიცელიზაციის პროცესი კათიონური ზან-ის, ცეტილტრიმეთილამონიუმის ბრომიდის (CTAB) და ანიონურ „ტყუპ“ ზან-ს შორის. აღმოჩნდა, რომ CTAB-ს აგრეგაციის რიცხვი იზრდება „ტყუპი“ ზან-ის დამატებისას [143]. როსენის და მისი ჯგუფის მიერ შესწავლილია ზან-ების ნარევი, რომელშიც ზან-ები შედგებოდა ორი ჰიდროფილური და ორი ან სამი ჰიდროფობური ჯგუფისგან [144]. დადგინდა, რომ ნარევი სადაც ცვიტერიონური ბუნების მქონე ზანი ტეტრა-დეკანის დიმეთილ ამინის ოქსიდია, „ტყუპ“ ზანებთან გვაძლევს β-პარამეტრს -2-დან -3-მდე დიაპაზონში. იმ შემთხვევაში, თუ „ტყუპი“ ზან-ები შეიცავენ სამ ნახშირწყალბადურ ჯაჭვს, β პარამეტრია მხოლოდ -0.3, რაც სავარაუდოდ განპირობებულია სტერიული (სივრცითი) ფაქტორით.

შერეული მიცელების სტრუქტურა განსხვავებულია კლასიკური მიცელების სტრუქტურისგან. წარმოქმნილი აგრეგატების ფორმა დამოკიდებულია ზან-ების შერევის თანაფარდობაზე, ზან-ების კონცენტრაციაზე და ა.შ. ცვიტერიონური ზან-ის ტეტრადეკანდიმეთილამინის ოქსიდის დამატება ანიონური ზან-ის ნატრიუმის დოდეცილის სულფატის (SDS) მიცელებზე, იწვევს მიცელის ფორმის ცვლილებას, სფერულიდან ღეროსებრ (ჩხირისებრ) ფორმაში გადასვლას, თუ ცვიტერიონური ზან-ის მოლური ფრაქცია აღემატება 40%-ს [145]. ეფექტი ძლიერდება სისტემაზე ჰექსანოლის დამატებით. ცვიტერიონური და ანიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების მაღალი მოლური თანაფარდობის მქონე სისტემებში, ჰექსანოლის თანაობა იწვევს ლამელური ფაზების წარმოქმნას ზან-ების დაბალი საერთო კონცენტრაციის შემთხვევაშიც კი. ტეტრადეკანდიმეთილამინის ოქსიდით მდიდარ ლამელურ ფაზებს, როგორც ჩანს, აქვთ წყლის მოლეკულებით უკეთესი გაჯირჯვების უნარი, SDS-ით მდიდარ ფაზებთან შედარებით. ამ პროცესის ახსნა შესაძლებელია იმით, რომ ანიონური ზან-ის SDS-ის და დოდეკანის დიმეთილამინის ოქსიდის შერეულ მიკროემულსიაში საპირისპირო იონები (Na^+-ის იონები)

ძლიერად უკავშირდება ანიონური ზან-ის SDS-ის მონომერებს, რაც ბოლო კვლევებით დადასტურდა [146].

დადგენილია, რომ კათიონურ ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებებს ახასიათებთ უფრო მაღალი ტენდენცია მოთავსდნენ (ჩაერთონ) ანიონურ მიცელებში, ვიდრე ანიონურ ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებებს — კათიონურ მიცელებში. ეს ფენომენი განპირობებულია, როგორც მიცელების ზომების განსხვავებულობით, ასევე თავურ ჯგუფებსა და საპირისპირო იონებს შორის არსებული განსხვავებული ურთიერთქმედებებით [147].

შესწავლილია დოდეცილბენზოლ სულფონატის და არაიონური ზან-ების, Brij-58, Brij-78, Brij-99 შერეული სისტემები. აღნიშნული არაიონური ზან-ები შეიცავს 20-ოქსიეთილენურ ერთეულს და შემდეგ ნახშირწყალბადურ ჯგუფებს: ცეტილის (C16), სტეარილის (C18) და ოლეილის (C18 ერთი ორმაგი ბმით). აღმოჩნდა,რომ შერეული მიცელებისთვის, ურთიერთქმედების პარამეტრი „β“ არის -9.6, -11.2 და -13.8 შესაბამისად. ბოლო ორი პარამეტრის შედარების შედეგად გამოვლინდა, რომ სტეარილის ნახშირწყალბადურ ჯაჭვში უჯერი ბმის არსებობა განაპირობებს β-ს უფრო დაბალ მნიშვნელობას [148].

გარდა სინთეზური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებებისა, ზოგიერთ ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებას (მაგ; ნატრიუმის ტაუროქოლატი (NaTC); 3-[(3-ქოლამიდოპროპილ)დიმეთილამონიუმ]-1-პროპანსულფონატი ჰიდრატი (CHAPS) და ნატრიუმის ქოლატი) შეუძლია მონაწილეობა მიიღოს შერეული შებრუნებული მიკროემულსიების ფორმირებაში იონურ ზანებთან ერთად. ძირითადად, ანიონურ ზან-თან, ნატრიუმის ბის(2-ეთილჰექსილ)სულფოსუქცინატთან (AOT) [149-150]. სხვადასხვა ტექნიკის გამოყენებით აღმოჩენილია, რომ CTAB/ან სხვა ალკილტრიმეთილამონიუმის ბრომიდები, რომლებიც ჩანაცვლებულია ნატრიუმის დეოქსიქოლატით (SDOC), წარმოქმნიან შერეულ სფერულ მიცელებს. ნატრიუმის დეოქსიქოლატის (SDOC) უფრო მაღალი პროპორციების დროს ჩნდება დეფორმირებული ცილინდრული მიცელები, ხოლო საბოლოოდ — ძაფისებური მიცელები უსასრულო სიგრძით [151,152], რომელთაც აღენიშნებათ განშტოებებიც.

კალორიმეტრიული მეთოდებით გამოკვლეულია ურთიერთქმედებები სამმაგ სისტემაში, რომელიც შეიცავს პენტანოლს და ორ კათიონურ ზანს. აღმოჩნდა, რომ მესამე კომპონენტს პენტანოლს, შერეულ მიცელებზე შეუძლია როგორც დადებითი, ისე უარყოფითი გავლენის მოხდენა. პირველ შემთხვევაში (დადებითი სინერგიული ეფექტი) შეინიშნება მესამე კომპონენტის სპეციფიკური ურთიერთქმედება ერთ-ერთ ზან-თან. მაგალითად, სისტემაში სადაც პენტანოლი ემატება ტრიმეთილტეტრადეცილ ამონიუმის ქლორიდის და ბენზილდიმეთილტეტრადეცილამონიუმის შერეულ მიცელებს. იონური ზან-ის მოლეკულის დამატებამ ეთოქსილირებულ არაიონურ მიცელებში შეიძლება გამოიწვიოს წყლის მოლეკულების გადატანა არაიონური მიცელის პოლარულ გარსში, რასაც მოჰყვება ეთოქსი ჯგუფების რეჰიდრატაცია [153]. აღნიშნული პროცესით იხსნება ასეთ სისტემებში ენთალპიების უარყოფითი მნიშვნელობები.

განსაზღვრულია ანიონური ზან-ის ნატრიუმის დოდეცილის სულფატის (SDS) და არაიონური ზან-ის, დოდეცილდიმეთილამინის ოქსიდის შერეული სისტემის სითბოტევადობა და მოცულობა. არაიონური ზან-ით მდიდარ ნაწილში ჭარბი სითბოტევადობა უარყოფითია, ხოლო იონური ზან-ით მდიდარ ნაწილში დადებითი [154]. აღნიშნული განსხვავებების მიზეზი ამჟამად უცნობია.

კაპილარული ელექტროფორეზის გამოყენებით შესწავლილია სისტემა, ანიონური ზან-ით (SDS) და არაიონური ოქტა (ეთილენგლიკოლ) მონოდოდეცილის ეთერი ($C_{12}E_8$), ან დეკა(ეთილენგლიკოლ) მონოოქტილფენოლის ეთერი (OPE_{10}). შედეგებმა დაადასტურა არაიონური ზან-ით მდიდარი და ანიონური ზან-ით მდიდარი მიცელების თანაარსებობა [155].

იმ სისტემებშიც კი, რომლებიც შედგება ორი არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებისაგან, $C_{12}E_6$ და $C_{14}E_6$, ვარაუდობენ, რომ მიცელები ნაწილობრივ განშრევდებიან: წარმოიქმნებიან $C_{12}E_6$-ით მდიდარი და $C_{14}E_6$-ით მდიდარი მიცელები [156]. ორი ტიპის მიცელის თანაარსებობის მიზეზები შეიძლება აიხსნას ზან-ების თავური ჯგუფების განზიდვით ან ზან-ების ოპტიმალური ჩალაგებით.

შერეულ ზედაპირულად აქტიურ სისტემებს ფართო ტექნიკური გამოყენება აქვთ. მაგალითად, იონური ზან-ების მიცელების ქიმიური აქტივობის რეგულირება

შესაძლებელია არაიონური ზან-ის დამატებით იონურ მიცელებში. მსგავსი ეფექტი იკვეთება, მაგალითად, დი-ტერტ-კატექოლის აუტოქსიდაციის პროცესში [157].

ზან-ების ნარევების გამოყენების კიდევ ერთი მაგალითია ქაფების წარმოება. კათიონური და ანიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების ნარევები უზრუნველყოფს ჰაერის გაცილებით დაბალ შეღწევადობას, ვიდრე ცალკეული ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები [127].

ზან-ების ნარევები გამოცდილია კანის გაღიზიანების შეფასებაზე მემბრანული ფოსფოლიპიდებისა და ცილების სოლუბილიზაციის საშუალებით [158,159]. გარდა ამისა, ზან-ების ნარევები ფართოდ გამოიყენება კოსმეტიკურ ინდუსტრიაში [160].

2.2.4. კოსმოტროპული და ქაოტროპული დანამატები. ჰოფმაისტერის ლიოტროპული სერია

ჩაჭერილი წყლის ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოლოგიური ეფექტების ცვლილება დამოკიდებულია სხვადასხვა ფაქტორზე, მათ შორის იონურ და არაიონურ დანამატებზე, ტემპერატურაზე, წნევაზე და სხვა გარემო პირობებზე. აღნიშნული პარამეტრები გავლენას ახდენენ წყლის კლასტერების სტრუქტურაზე და იწვევენ მათში გარკვეულ ცვლილებებს.

იონური და არაიონური დანამატების მოლეკულურ დონეზე ანალიზის ერთ-ერთ მნიშვნელოვან თეორიულ საფუძველს წარმოადგენს ფრანც ჰოფმაისტერის მიერ 1888 წელს ჩამოყალიბებული ლიოტროპული სერია, რომელიც ასახავს წყლის სტრუქტურული და დინამიკური თვისებების ცვლილებებს სხვადასხვა მარილების არსებობისას [161,162].

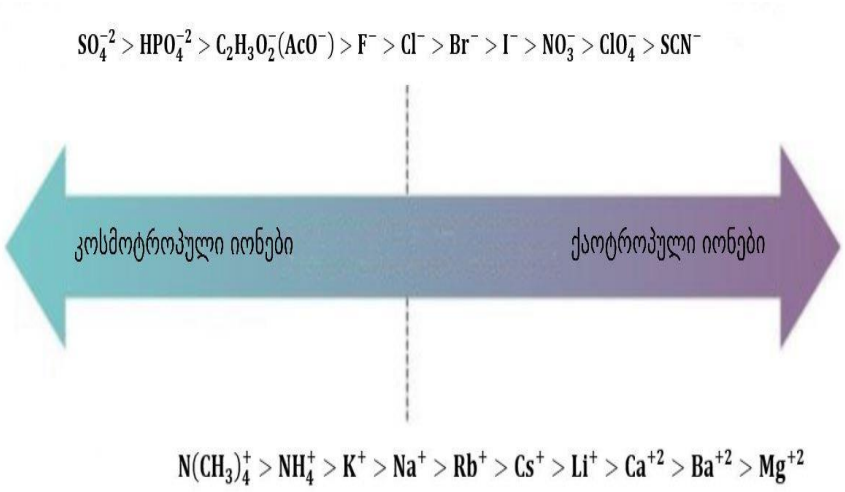
ჰოფმაისტერის ლიოტროპულ სერიაში განლაგებული იონები კლასიფიცირდება წყლის სტრუქტურის დამრღვევებად (ქაოტროპები) და წყლის სტრუქტურის მომწესრიგებლებად (კოსმოტროპები). ქაოტროპული და კოსმოტროპული იონური და არაიონური დანამატების გავლენის ფიზიკური მექანიზმი შეიძლება აიხსნას იონი-წყალი და წყალი-წყალი ურთიერთქმედებებით. პირველ შემთხვევაში, ეფექტი

განპირობებულია იონური მუხტის სიმკვრივით, ხოლო მეორე შემთხვევაში – წყალბადური ბმების გავლენით [163]. ამ ფაქტორებმა შეიძლება მნიშვნელოვნად შეცვალოს წყლის წყალბადური ბმის ბადის სტრუქტურა.

ქაოტროპული და კოსმოტროპული დანამატების პოლარობა და მცირე ზომა, ჰიდროფობური გამხსნელის ნაწილაკებთან შედარებით, განსაზღვრავს მათ შეღწევადობას უშუალოდ წყლის უბნებში. აქედან გამომდინარე, ქაოტროპები არღვევენ წყლის სტრუქტურას, იწვევენ ცილათა გაშლას, დესტაბილიზაციას უწევენ ჰიდროფობურ აგრეგატებს და ზრდიან ჰიდროფობების სოლუბილიზაციას. ამის საპირისპიროდ, კოსმოტროპები აძლიერებენ წყლის სტრუქტურას, ასტაბილურებენ ცილებსა და ჰიდროფობურ აგრეგატებს ხსნარში და ამცირებენ ჰიდროფობების სოლუბილიზაციას [164].

იონების ურთიერთქმედება ფოსფოლიპიდებისა და ზან-ების თავური ჯგუფების ზედაპირებთან, განსაზღვრავს კოსმოტროპებისა და ქაოტროპების ეფექტურობას. მათი ზემოქმედება შეიძლება განსხვავდებოდეს გარემო პირობების ცვლილებისა და განსაზღვრის მეთოდების მიხედვით [165].

ჰოფმაისტერის რიგში ქლორიდ-იონის მარცხნივ მოთავსებული იონები კოსმოტროპებია, ხოლო მის მარჯვნივ ქაოტროპები. ქლორიდ-იონი კი მიჩნეულია ნეიტრალურად და აღნიშნულ ჯგუფებს ერთმანეთისგან გამოყოფს (ნახ.8).



ნახაზი 8. ჰოფმაისტერის ლიოტროპული სერია

როგორც წესი, იონების ზომაზეა დამოკიდებული წყალთან ურთიერთქმედება. ჰოფმაისტერის ლიოტროპული სერიის მიხედვით, ქაოტროპებს წარმოადგენენ მცირე სიმკვრივის მქონე დიდი მუხტის იონები. მაგალითად; SCN^-, $H2PO_4^-$, HSO_4^-,I^-, Cl^-, NO_3^-, NH_4^+, Cs^+, $(NH_2)_3C^+$(გუანიდინი), რომლებიც უფრო სუსტად ურთიერთქმედებენ წყალთან, ვიდრე თავად წყლის მოლეკულები ერთმანეთთან. შედეგად, ისინი ნაკლებად არღვევენ გარემომცველი წყლის წყალბადურ ბმებს. ხოლო კოსმოტროპებს მიეკუთვნება დიდი სიმკვრივის მცირე ან მრავალმუხტიანი იონები. მაგალითად; SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^+, Na^+, H^+, OH^- და HPO_4^{2-}, რომლებიც ავლენენ უფრო ძლიერ ურთიერთქმედებას წყალში არსებულ ბმებთან, ვიდრე წყლის მოლეკულები ერთმანეთთან. აქედან გამომდინარე,მათ შეუძლიათ წყალი-წყალს შორის არსებული წყალბადური ბმების გაწყვეტა [166]. აღსანიშნავია, რომ ზოგიერთი დიდი ერთმუხტიანი იონი, როგორიცაა HSO_4^{-2},$H_2PO_4^-$, იქცევიან როგორც ქაოტროპები. მცირე იონები ძლიერად ჰიდრატირდებიან, რადგან წყლის დიპოლური მოლეკულები განლაგდებიან მათ ირგვლივ ჰიდრატულ შრეებად, რაც წარმოქმნის წესრიგს და მეტ სიმკვრივეს. მიღებული სტრუქტურა კი, მოცულობითი წყლის სტრუქტურისგან განსხვავებულია [167]. დიდი ერთმუხტიანი იონები, როგორიცაა I^-, SCN^- ან Cs^+, მოქმედებენ როგორც ჰიდროფობური მოლეკულები, ერთმანეთთან აკავშირებენ ზედაპირებს, რომლებიც დამოკიდებულია არა მხოლოდ მუხტზე, არამედ ვან დერ ვაალსის ძალებზეც. ასეთ დიდ იონებს შეუძლიათ კომფორტულად მოთავსება წყლის კლასტერის გარსში და დაბალი სიმკვრივის წარმოქმნა [164,169].

დადგენილია, რომ ანიონები წყლის სტრუქტურის მოწესრიგებაზე უფრო ძლიერ გავლენას ახდენენ, ვიდრე კათიონები. ეს განპირობებულია იმით, რომ წყლის მოლეკულაში არსებული დადებითად დამუხტული წყალბადის ატომები ანიონთან უფრო ახლოს მდებარეობენ, ვიდრე ჟანგბადის ატომთან. შედეგად, ანიონებსა და წყლის მოლეკულებს შორის ელექტროსტატიკური მიზიდვა უფრო ძლიერია, რაც განაპირობებს ანიონების ძლიერ ჰიდრატაციას [163]. გარდა ამისა, ზედმეტი ელექტრონების არსებობა ანიონებს მნიშვნელოვან პოლარიზებადობას ანიჭებს, რაც კიდევ უფრო აძლიერებს მათ ურთიერთქმედებას წყლის მოლეკულებთან [170].

მონტე კარლოს სიმულაციების და სხვადასხვა ანალიტიკური ტექნიკის გამოყენებით შესწავლილია ჰიდრატირებული შრეები. მიღებული შედეგები მიუთითებს, რომ როგორც იონური, ისე არაიონური დანამატები ძლიერ გავლენას ახდენენ არა მხოლოდ ჰიდრატაციის პირველ შრეზე, არამედ მიმდებარე წყლის მოლეკულების სტრუქტურაზეც [171].

პირველი ჰიდრატირებული შრე შედარებით უძრავი წყალია გამხსნელში, რომლის უმეტესობა იონების და დიდი ერთვალენტიანი იონების გარშემო წარმოიქმნება, რომლისთვისაც დამახასიათებელია ნელი ბრუნვა. მეორე ჰიდრატირებული შრე კი, წარმოიქმნება მაღალმუხტიანი იონების გარშემო. მცირე ზომის კათიონები და ანიონები ახდენენ პირველი შრის ორიენტაციას ელექტროსტატიკური მექანიზმით და არღვევენ წყალბადურ ბმას პირველი შრის მოლეკულებს შორის [172]. კათიონის ზომის ზრდით მცირდება იონის ელექტროსტატიკური ძალა წყალზე, რასაც ახლავს წყალი-წყალი წყალბადური ბმის ურთიერთქმედება. ხოლო წყლის სტრუქტურა დიდი ანიონების გარშემო კონტროლდება წყალბადური ბმით. დიდ ანიონებს აქვთ ისეთივე გავლენა წყლის სტრუქტურაზე, როგორც მცირე კათიონებს, რაც აიხსნება წყლის დიპოლში მუხტის ანიზოტროპული განაწილებით [163]. როგორც დადგენილია, კოსმოტროპები რჩებიან ჰიდრატირებულები წყლის ზედაპირთან ახლოს, ხოლო ქაოტროპები კარგავენ ჰიდრატაციის გარსს [166]. აღნიშნული სიმულაციები მოლეკულურ დონეზე ასახავს ქაოტროპული/კოსმოტროპული ნივთიერებების გამოყოფას ან დაკავშირებას ჰიდრატირებულ გარსში არსებულ ჰიდროფობურ ნაწილაკებთან, აგრეგატის წარმოქმნის გაძლიერებას ან ჩახშობას.

ასევე, სისტემაში კოსმოტროპების და ქაოტროპების ქცევა დამოკიდებულია ტემპერატურაზე, წნევაზე და კონცენტრაციაზე [173]. მაგალითად, მაღალი წნევის პირობებში სუსტი კოსმოტროპი ნატრიუმის იონი, სუსტ ქაოტროპებად გარდაიქმნება, რადგან ზეწოლა წყლის ბმების გაწყვეტას იწვევს [173]. სხვადასხვა კონცენტრაციის ერთი და იგივე ხსნარი, განსხვავებულ შედეგებს იძლევა, რაც გამოწვეულია სისტემაში არსებული კოსმოტროპული ან ქაოტროპული დანამატების რაოდენობით.

კოსმოტროპები იწვევენ ზედაპირული ფართობის შემცირებას, ქაოტროპები კი პირიქით [171]. წყალსა და არაპოლარულ გამხსნელებს შორის ჰიდროფობური განზიდვა, რომელიც წარმოიქმნება წყლის სტრუქტურის ფორმირების შედეგად, იზრდება კოსმოტროპული თანა-გამხსნელების არსებობისას. მონტე კარლოს სიმულაციები ადასტურებს, რომ თანა-გამხსნელების კონცენტრაცია წყლის ფენაში უფრო დაბალია, ვიდრე მოცულობით წყალში [174]. ქაოტროპული დანამატების საკმაოდ მაღალმა კონცენტრაციამ შეიძლება გამოიწვიოს აგრეგატის სრული დესტაბილიზაცია ნებისმიერ ტემპერატურაზე [174].

ძლიერად ჰიდრატირებული ზედაპირები, რომლებზეც წყლის მოლეკულები ვერ ქმნიან წყლის კლასტერებს, უპირატესობას ანიჭებენ ძლიერად ჰიდრატირებულ კოსმოტროპულ იონებს და ეფექტურად ეწინააღმდეგებიან სუსტად ჰიდრატირებულ ქაოტროპულ იონებს [175].

არაიონური დანამატებიც გვევლინებიან სტრუქტურის მომწესრიგებლ ან სტრუქტურის დამრღვევ ნივთიერებებად, რომელთაც შეუძლიათ წყლის მოლეკულებთან წყალბადური ბმების დამყარება, ან ძლიერი შიდამოლეკულური წყალბადური ბმის ბადის შესუსტება და დარღვევა. არაიონურ კოსმოტროპულ მოლეკულებს არ გააჩნიათ მუხტი, მათთვის დამახასიათებელია ძლიერი ჰიდრატაცია, აგრეგაციისადმი მცირე მისწრაფება და წყლის მოლეკულებთან ძლიერი წყალბადური ბმების დამყარების უნარი, რაც ხსნარში მაკრომოლეკულების სტაბილურობის გარანტიაა. მათთვის ასევე დამახასიათებელია ცილების ირგვლივ დიფუზიის შემცირება და პროტეინების გაცვლის სიჩქარის შემცირება [176]. ასეთი მასტაბილიზირებელი და წყლის სტრუქტურის მომწესრიგებელი კოსმოტროპებია; გლუკოზა, ტრეჰალოზა, გლიცინ ბეტაინი, ექტოინი, პროლინი და სხვა ცვიტერიონები.

არაიონური ქაოტროპები არღვევენ წყლის წყალბადური ბმის ბადეს, შედეგად მცირდება წყლის მოწესრიგებულობის ხარისხი. ხსნარში მათი თანაობისას იზრდება ზედაპირული დაჭიმულობა და მაკრომოლეკულების დესტაბილიზაცია. არაიონური ქაოტროპები ხელს უწყობენ ცილების გაფართოებას და დენატურაციას.

ასეთი თვისებების მატარებელი ქაოტროპებია მაგალითად, გუანიდინის ქლორიდი და შარდოვანა [177].

არაიონური გლუკოზა მოქმედებს როგორც კოსმოტროპი. აძლიერებს წყალბადურ ბმებს და ჰიდროფობურ ურთიერთქმედებებს [178].

კოსმოტროპული ტრეჰალოზა განსაკუთრებით ეფექტურია მაკრომოლეკულების სტაბილიზაციაში, რადგან მას აქვს დიდი ჰიდრატირებული მოცულობა — ტრეჰალოზას ჰიდრატირებული ფენა დაახლოებით 2.5-ჯერ მეტია, ვიდრე საქაროზისა [179].

ნეიტრონული დიფრაქციული კვლევებით დადგინდა, რომ ტრეჰალოზას მიერ დამყარებული წყალბადური ბმის სიგრძე უფრო მოკლეა, ვიდრე წყლის მოლეკულებს შორის კავშირი [180]. ტრეჰალოზას მოქმედების მექანიზმები განსხავებულია ცილებისა და მემბრანების შემთხვევაში [181].

კოსმოტროპი ექტოინი ძლიერად ჰიდრატირებული ცვიტერიონია. ექტოინი ზრდის სტატიკურ ფარდობით გამტარიანობას კონცენტრაციის მატებასთან ერთად, რაც იცავს ბიომოლეკულებს ჭარბი იონებისგან და უზრუნველყოფს მათ ოსმოსურ დაცვას უჯრედგარე მარილის ზედმეტი რაოდენობისაგან [182].

ჰიალურონის მჟავა არაიონური კოსმოტროპია, რომელიც აწესრიგებს მიმდებარე წყლის მოლეკულებს და აწარმოებს ბიოდამცავ ფუნქციას [183].

რაც შეეხება არაიონური კოსმოტროპულ თანა-გამხსნელებს, საქაროზას და ბეტაინს, წყალთან შედარებით ხასიათდებიან მეტი პოლარულობით. შესაბამისად, საკუთარი სტრუქტურის გაძლიერებას ახდენენ წყალბადური ბმების წარმოქმნით [184].

ქაოტროპული შარდოვანა იწვევს ჰიდროფობური აგრეგატების, მიცელების და ბუნებრივი ცილების სტრუქტურების დესტაბილიზაციას [185,186,187,188]. შარდოვანა განსხვავებულად მოქმედებს სხვადასხვა კონცენტაციებზე; დაბალ კონცენტრაციაზე ჰიდროფილურ ბუნებას ამჟღავნებს, ხოლო მაღალ კონცენტრაციაზე ჰიდროფობურ ბუნებას. შესაბამისად, შარდოვანა ზოგჯერ კოსმოტროპის, ზოგჯერ ქაოტროპის თვისებებს ავლენს [178].

ასევე, ნეიტრონული დიფრაქციის კვლევებმა ორ მნიშვნელოვან ქაოტროპზე, გუანიდინზე და თიოციანატის იონებზე, აჩვენა მათი ძალიან სუსტი ჰიდრატაცია,

რაც აძლიერებს ჰიპოთეზას, რომ ისინი უპირატესად ცილებთან ურთიერთქმედებენ ,და არა წყალთან [189]. გარდა ცილებისა, დაბალი მოლეკულური წონის ჰიდროფობური მოლეკულები, როგორიცაა პოლიენის ჯგუფის ანტიბიოტიკები, შესაძლოა სტაბილიზირდეს ან დესტაბილიზირდეს ქაოტროპებისა და კოსმოტროპების დამატებით [190]. ფერმენტებისა და უჯრედული მემბრანების გამოყოფა შესაძლებელია კონკრეტული ქაოტროპების ან კოსმოტროპების დამატებით [191].

2.3. შებრუნებული მიკროემულსიების კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები

2.3.1. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული მეთოდი

ინფრაწითელი სპექტროსკოპია (IR) ერთ-ერთი ყველაზე ძველი და ფართოდ გამოყენებული მეთოდია მიკროემულსიების შესასწავლად [192]. ეს მეთოდი გამოირჩევა შესაძლებლობით დეტალურად შეისწავლოს შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის თვისებები. მეთოდი ხასიათდება მაღალი მგრძნობელობით; ის რეაგირებს მოლეკულურ ვიბრაციებზე, რაც საშუალებას იძლევა გამოვლინდეს მცირე სტრუქტურული ცვლილებებიც კი. ფუნქციური ჯგუფების მიმართ შერჩევითობით, IR სპექტროსკოპია დეტალურად აღწერს მიკროემულსიების ქიმიური კომპონენტების ქცევას. არაინვაზიურობის გამო, კვლევის პროცესი არ აზიანებს ნიმუშს, რაც განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ბიოლოგიური და კომპლექსური სისტემების შესასწავლად. შებრუნებული მიცელის შიგნით არსებული წყლის მოლეკულების ვიბრაციული ენერგიები მოლეკულურ გარემოს თავისებურად განსაზღვრავს. IR სინათლის შთანთქმული ტალღის სიხშირის ცვლილებების ანალიზი საშუალებას იძლევა გამოვყოთ წყლის ორი ძირითადი ფორმა: ბმული წყალი და თავისუფალი წყალი. უმეტეს შემთხვევაში ისინი ამ ორი კატეგორიით კლასიფიცირდებიან, რაც მათ სხვადასხვა მოლეკულურ გარემოში ურთიერთქმედებებს ასახავს [194,195].

თუმცა, არსებობს სხვადასხვა ავტორების კვლევები, სადაც იდენტიფიცირებულია წყლის მესამე ფორმა, რომელიც დაფიქსირდა IR სხივების აბსორბციისას OH ბმის დაგრძელების უბანში [196,197,198,199]. IR სპექტრებით AOT-ის შებრუნებულ მიკროემულსიებში წყლის ოთხი განსხვავებული ტიპი დეტექტირდა [200]. მათი ფარდობითი რაოდენობა დამოკიდებულია წყლისა და ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების მოლურ თანაფარდობასა და აგრეთვე ზეთის ანუ გამხსნელის ბუნებაზე. ეს შედეგი განსხვავებულია სხვა მეცნიერების მიერ მიღებული შედეგებისგან, რადგან ბმულ წყალში განიხილება ორი სხვადასხვა წყლის ტიპი: წყალი რომელიც ბმულია სულფოჯგუფებთან და წყალი, რომელიც ბმულია

ნატრიუმის საპირისპირო იონთან. ამავე სტატიაში განხილულია ნატრიუმის ბის(2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის (AOT) წყალი/ზეთი მიკროემულსიებში არსებული წყლის წვეთების IR სპექტრები 3100-3800 სმ$^{-1}$ დიაპაზონში, სადაც OH ჯგუფის ბმის დაგრძელების გამო ჩნდება შთანთქმა. მიცელის წყლის ჯიბეების თვისებები გამოკვლეულია AOT/ციკლოჰექსანი, AOT/იზოოქტანი და AOT/ტოლუოლი სისტემებში. შესწავლილია ნატრიუმის ბის(2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის (AOT) წყალი/ზეთი მიკროემულსიებში არსებული წყლის წვეთების IR სპექტრები 3100-3800 სმ$^{-1}$ დიაპაზონში, სადაც OH ჯგუფის ბმის დაგრძელების გამო ჩნდება შთანთქმა. მიცელის წყლის ჯიბეების თვისებები გამოკვლეულია AOT/ციკლოჰექსანი, AOT/იზოოქტანი და AOT/ტოლუოლი სისტემებში. კვლევაში მიღებული ფართო ასიმეტრიული შთანთქმის პიკის შესასწავლად გამოიყენეს გაუსის მორგებადობის პროგრამა. რადგან ამ პიკის ფორმა ასიმეტრიულია, მისი შესწავლა მხოლოდ ერთი გაუსის ფუნქციის გამოყენებით რთულია. ამიტომ O-H ჯგუფის შთანთქმის ასიმეტრიული ზოლი მორგებულია გაუსის 4 ფუნქციას, გაუსის მორგებადობის პროგრამის მიხედვით, პიკის ცენტრები განთავსებული იყო კონკრეტულ სიხშირეებზე (3250, 3400, 3550 და 3600 სმ$^{-1}$). დაბალი სიხშირის პიკი 3250 სმ$^{-1}$ ფარგლებში, გამოწვეულია O-H ბმის შთანთქმის ზოლით, რომელსაც განაპირობებს ზან-ის პოლიმერული ჯაჭვები, რომლებსაც უკავშირდება წყლის მოლეკულები წყალბადური ბმებით. პიკი, რომელიც მდებაროებს 3400 სმ$^{-1}$ ფარგლებში, მიეკუთვნება მიცელის ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე არსებული წყლის დიმერებს, რომლებიც უკავშირდება ერთმანეთს წყალბადური ბმებით [108]. ხოლო, პიკები ცენტრებით 3550სმ$^{-1}$ და 3600 სმ$^{-1}$, მოდის მიცელის ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე და მიცელის პოლარულ გულში სოლუბილიზირებული წყლის მოლეკულებზე, რომელთა შორისაც არ არსებობს წყალბადური ბმა [201,202]. წყლის O-H პიკის მთლიანი ფართობი იზრდება W-ს გაზრდით, მაგრამ ეს ზრდა განსხვავებულია თითოეული წყლის ტიპისთვის. შესაბამისად, O-H პიკის მთლიანი ფართობი წარმოადგენს შემადგენელი ოთხი სხვადასხვა ტიპის წყლის ფართობების ჯამს. წყლის თითოეული ტიპის ფარდობითი განაწილების უკეთ შესასწავლად, თითოეული სახეობის წილი გამოითვალა

ცალკეული გაუსის მრუდის ფართობით, მთლიან ფართობთან მიმართებაში. კვლევამ აჩვენა, რომ AOT/ციკლოჰექსანისა და AOT/იზოოქტანის მიკროემულსიებში წყლის დიმერების წილი ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე და თავისუფალი მონომერების წილი მუდმივი რჩება, W_0-ის მთელ შესწავლილ დიაპაზონში. თუმცა, პოლიმერულ ჯაჭვებთან წყალბადური ბმით დაკავშირებული წყლის მოლეკულების რაოდენობა იზრდება W_0-ის ზრდისას ვიდრე W_0-ს მნიშვნელობა არ მიაღწევს 20-ს, რის შემდეგაც სისტემა წონასწორულ მდგომარეობას აღწევს, ხოლო დიმერებისა და მონომერების წილი უცვლელი რჩება [200]. წყლის მონომერები გამყოფ ზედაპირზე საპირისპიროდ იქცევა. W_0=20-მდე ამ ტიპის წყლის მოლეკულების წილი მცირდება წყლის შემცველობის გაზრდასთან ერთად, მაგრამ მაღალ W_0-ზე მოლეკულების წილი აგრეთვე უცვლელი რჩება. წყლის დაბალი შემცველობის პირობებში ($W<20$), AOT მიკროემულსიებში მიცელის აგრეგატები მცირე ზომისაა, ხოლო წყლის მოლეკულები უმოძრაო მდგომარეობაში არიან საპირისპირო იონებსა და ზან-ის თავურ ჯგუფებს შორის ძლიერი ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების გამო [203]. შედეგად, ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე დომინირებენ წყლის დიმერები და მონომერები, რაც მიუთითებს აგრეგატების სტრუქტურულ სტაბილურობასა და წყლის მოლეკულების განაწილების თავისებურებებზე წყლის დაბალი შემცველობის პირობებში. წყლის შემცველობის მატებასთან ერთად მიცელის აგრეგატების ზომაც იზრდება [89], და სტრუქტურული გარსის წილი, რომელიც შედგება პოლიმერულ ჯაჭვებთან წყალბადური ბმით დაკავშირებული წყლის მოლეკულებისაგან მატულობს, ვიდრე W არ მიაღწევს 20-ს. ამ ეტაპზე გაბერილი ("swollen") მიკროემულსიები დომინირებენ, და წყლის მოლეკულების ყველა ტიპის წილი რჩება მუდმივი. AOT/ტოლუოლის მიკროემულსიებში წყლის სტრუქტურა მნიშვნელოვანად განსხვავდება. W-ს ზრდასთან ერთად, ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე არსებული დიმერებისა და თავისუფალი მონომერების წილი მცირდება. ამავდროულად, პოლიმერულ ჯაჭვებში წყალბადური ბმით დაკავშირებული წყლის მოლეკულების წილი იზრდება. როდესაც W_0=7-ს, წყლის ყველა ტიპის მოლეკულების განაწილება მუდმივი ხდება. თუმცა, პოლიმერულ ჯაჭვებში წყალბადური ბმების წილი ტოლუოლიან მიკროემულსიებში

ყოველთვის ნაკლებია, ვიდრე მონომერების წილი ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე [200]. ამის საპირისპიროდ კი, AOT/ციკლოჰექსანი და AOT/იზოოქტანი მიკროემულსიებში W-ს ზრდისას იმ მნიშვნელობამდე, რომელიც შეესაბამება გაბერილი ("swollen") აგრეგატების წარმოქმნას, ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე მონომერების წილი მაღალია. ყველა ეს შედეგი შეიძლება მიუთითებდეს, რომ AOT/ციკლოჰექსანი და AOT/იზოოქტანი მიკროემულსიებში წყლის ფენა ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე უფრო თხელია, ვიდრე AOT/ტოლუოლში. ეს შესაძლებელია აიხსნას იმით, რომ ტოლუოლი უფრო ადვილად შეაღწევს ფაზათა გამყოფი ზედაპირის ფენაში, ვიდრე იზოოქტანი და ციკლოჰექსანი [204]. ყველა ამ შედეგიდან ჩანს, რომ იზოოქტანისა და ციკლოჰექსანის მიკროემულსიებში, როდესაც წყლის შემცველობა იზრდება, წყლის მონომერები ფაზათა გამყოფი ზედაპირიდან გადადიან სტრუქტურირებული წყლის ჯიბეში, რომელიც შედგება ზან-ის პოლიმერულ ჯაჭვებთან წყალბადური ბმით დაკავშირებული წყლის მოლეკულებისგან. AOT/ტოლუოლის მიკროემულსიებში კი, როდესაც ორივე, როგორც მონომერები, ასევე დიმერები გადადიან ფაზათა გამყოფი ზედაპირიდან, სტრუქტურირებული წყლის აუზი წარმოიქმნება, ასევე ზოგიერთი თავისუფალი მონომერი გადადის მიცელის პოლარულ გულში. IR კვლევებით დადგინდა, რომ მიკროემულსიაში წყლის გული ძირითადად შედგება პოლიმერულ ჯაჭვებში წყალბადური ბმით დაკავშირებული წყლის მოლეკულებისაგან, ხოლო თავისუფალი მონომერები მცირე რაოდენობითაა წარმოდგენილი. შედეგებიდან ჩანს, რომ წყლის მოლეკულების რაოდენობა მცირდება შემდეგი თანმიმდევრობით: ციკლოჰექსანი > იზოოქტანი > ტოლუოლი.

მაიტრას ჯგუფი განიხილავს FTIR სპექტროსკოპიით შებრუნებული მიცელების გულში ჩაჭერილი წყლის დინამიკურ ცვლილებებს, გამყოფი ზედაპირის შედგენილობის ცვლილებით, რომლებიც გამოწვეულია სხვადასხვა მუხტის მქონე ზან-ების წყვილების შერევით [205]. AOT/Brij-30-ის იზოოქტანში შერეულ შებრუნებულ მიკროემულსიებში მიღებული O-H პიკის დაშალეს ორ ქვეპიკად; რომელთა მაქსიმუმებია ~3500 სმ$^{-1}$ და ~3300 სმ$^{-1}$, რომლებიც შეესაბამება ბმული და მოცულობითი წყლის O-H ბმის დაგრძელების სიხშირეს ზან-ის თავურ ჯგუფთან.

კვლევის მიხედვით დადგინდა, რომ ამ პიკებიდან AOT/იზოოქტანის მიცელებში ~3500 სმ$^{-1}$ მრუდი აჭარბებს 3300 სმ$^{-1}$ მრუდს, რაც მიუთითებს მიცელის შიგნით ბმული წყლის წილის უპირატესობაზე მოცულობითი წყლის წილზე. ჰიდრატირების ასეთ დაბალ დონეზე, წყლის მოლეკულების უმეტესობა დაკავშირებულია AOT-ის პოლარულ თავებთან. $X_{Brij-30}$-ის (X=Brij-30-ის მოლური წილი AOT/Brij-30 შერეულ სისტემაში) მოლური წილის გაზრდით სისტემაში, მიმდინარეობს ~3300 სმ$^{-1}$ პიკის გაძლიერება, ~3500 სმ$^{-1}$ პიკის თანდათანობითი შემცირების ხარჯზე. როდესაც $X_{Brij-30}$=0.6-ს, სისტემაში ორივე ტიპის წყლის რაოდენობა თითქმის თანაბარია. FTIR ანალიზის შედეგად დადგინდა, რომ $X_{Brij-30}$-ის გაზრდისას ჩაჭერილი წყალი უფრო მეტად იძენს მოცულობითი წყლის თვისებებს, რაც გამოწვეულია Brij-30-ის თავური ჯგუფების შედარებით სუსტი ურთიერთქმედებით წყალთან, AOT-ის დამუხტული თავური ჯგუფების ძლიერი ურთიერთქმედებისგან განსხვავებით.

ჩატარებულია კვლევა AOT/ციკლოჰექსანის შებრუნებულ მიკროემულსიებში, სადაც ჰიდრატაციის პროცესმა გამოიწვია სულფო-ჯგუფის (-SO_3^-) ბმის დაგრძელების პიკის ტალღური რიცხვის მაქსიმუმის წანაცვლება IR და რამანის სპექტრებში. ეს ცვლილება აიხსნება AOT-ის Na^+ საწინააღმდეგო იონსა და -SO_3^--ის ჯგუფს შორის დაშორების ზრდით, რაც თავის მხრივ ასევე იწვევს მიცელურ ფაზათა გამყოფი ზედაპირის მიმდებარედ ზან-ების მოლეკულების უარყოფითად დამუხტულ ჯგუფებს შორის დაშორების ზრდას [206]. მნიშვნელოვანი ცვლილებები დაიკვირვება W=3-ის ქვემოთ, ხოლო W=6-ის შემდეგ სპექტრებში შთანთქმის ზონის მხოლოდ უმნიშვნელო წანაცვლებები ფიქსირდება. არანაირი წანაცვლება აღარ დაიკვირვება W≈15-ის უბანში. ამის საპირისპიროდ, ჰიდრატაციამ გამოიწვია მხოლოდ უმნიშვნელო ცვლილებები კარბონილის რხევითი უბნის ფარდობით IR ინტენსივობაში. ეს ასახავს ცვლილებებს ალკილის C-C ბმის გარშემო სხვადასხვა კონფორმაციების ფარდობით პოპულაციებში და ასევე მოლეკულის ბრუნვითი ხარისხის ზრდას, რომელიც თან ახლავს ჰიდრატაციისას ზან-ის თავური ჯგუფის მიერ დაკავებული საშუალო ფართობის ზრდას. ამ პროცესთან დაკავშირებული

ცვლილებები ხელს უწყობს მოლეკულების შედარებით უფრო თავისუფალ ბრუნვას და კონფორმაციულ ცვლილებებს.

ჯეინს და მის ჯგუფს ეკუთვნის კვლევა, რომელიც AOT/იზოოქტანი/წყალი სისტემაში ჩაჭერილი წყლის სამ განსხვავებულ მდგომარეობას ასახავს: ბმული, თავისუფალი და ზან-ის ფენაში გასული წყალი. განხილულია მათ IR სპექტრებში O-H პიკის შთანთქმის მახასიათებლები, ამასთან O-H პიკი ფართო და ასიმეტრიული იყო. მორგებადობის პროგრამით შთანთქმის მაქსიმუმები დაშლილ იქნა სამ ქვეპიკად: 3290, 3490 და 3610 სმ$^{-1}$, რაც შეესაბამებოდა სხვადასხვა ტიპის წყლის მოლეკულურ რხევებს [196,202,207].

AOT-ის შებრუნებული მიცელების კვლევაში განიხილავენ კარბონილის ჯგუფის რხევით მახასიათებლებს [97,196,201,208,209]. CO ჯგუფის შთანთქმის ზოლი 1690-1790 სმ$^{-1}$ დიაპაზონში მდებარეობს და ასიმეტრიულობა მიუთითებს, რომ პიკი წარმოადგენს სხვადასხვა გარემოში არსებულ კარბონილის ჯგუფების კომბინაციას. გაუსის მორგებადობის პროგრამით პიკის დაშლა აჩვენებს ორ ძირითად კომპონენტს: 1719±5სმ$^{-1}$ და 1736±5სმ$^{-1}$, რომლებიც ტრანს (Trans) და ჩამოფარებულ (Gauche) კონფორმაციებს შეესაბამება, რაც მოლეკულის ბრუნვით იზომერიასთან არის დაკავშირებული.

მეცნიერების ჯგუფმა ინფრაწითელი და ახლო ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდით შეისწავლა AOT/წყალი/CCl_4 სისტემა. ჩატარებული კვლევის შედეგების მიხედვით AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში წყლის სტრუქტურა ორ ტიპად წარმოადგინეს: ბმული და მოცულობითი წყალი. აღმოჩნდა, რომ მიცელის გულში არსებული წყალი, რომელიც AOT-ის სულფო-ჯგუფთან წყალბადურ ბმებში მონაწილეობს, მაქსიმუმს აღწევს W≈6-ზე. ამავე დროს, მოცულობითი წყალი თანდათან იზრდება W-ს ზრდასთან ერთად. ამ მეთოდებმა ასევე აჩვენა, რომ წყლის დამატება არ ცვლის მიცელის C-H ჯგუფების შთანთქმას, რაც მიცელის მიკროსტრუქტურისა და წყლის განაწილების განსხვავებულ ხასიათს ასახავს [99].

2.3.2. სინათლის დინამიკური გაბნევის მეთოდი

სინათლის დინამიკური გაბნევა (DLS), ასევე ცნობილი როგორც ფოტონ-კორელაციური სპექტროსკოპია (PCS), წარმოადგენს მაღალმგრძნობიარე მეთოდს, რომელიც გამოიყენება მცირე ზომის ნაწილაკების სტრუქტურის დასახასიათებლად. DLS-ის საშუალებით შესაძლებელია ნანომეტრიდან მიკრომეტრამდე დიაპაზონში მყოფი ნაწილაკების ზომის განსაზღვრა. მიკროემულსიაში ნაწილაკები ქაოსურად გადაადგილდებიან, რაც ნიშნავს, რომ მათი მოძრაობა არ ემორჩილება განსაზღვრულ კანონზომიერებას. ამ მეთოდით განისაზღვრება ბროუნის მოძრაობაში მყოფი წვეთების მიერ გაბნეული სინათლის ინტენსიურობის ფლუქტუაცია [71]. ლაზერის საშუალებით განსაზღვრული სიხშირის ტალღის მიმართვა ნაწილაკებისკენ, გამოიწვევს ელექტრომაგნიტური ტალღის ნაწილის გაბნევას და მისი საწყისი სიხშირის მნიშვნელობის ცვლილებას. სწორედ ტალღის სიხშირის ცვლილება გვაძლევს ინფორმაციას ნაწილაკების ზომის შესახებ. ცნობილია, რომ კვლევის მოცემულ მეთოდში მცირე ზომის ნაწილაკები დაცემული ტალღის სიხშირის მნიშვნელობებს უფრო მეტად ცვლიან, ვიდრე დიდი ზომის ნაწილაკები. შესაბამისად, DLS არის კვლევის სასარგებლო ტექნიკა, რომლის მეშვეობით შესაძლებელია ორგანიზებული თვითაგრეგირებადი სისტემების ფორმირების და თვისებების შესწავლა.

DLS-ის მეთოდით განსაზღვრულია Brij-ის შებრუნებული მიცელების ჰიდროდინამიკური დიამეტრები სისტემაში ეთილამონიუმის ნიტრატის (EAN) და ბენზოლის თანაობისას. ფორმირებული უწყლო შებრუნებული მიცელების ჰიდროდინამიკური დიამეტრები, Ws-ის თანაფარდობის მიხედვით (Ws=[EAN]/[ზან]). შესწავლილია Brij-52, Brij-56 და Brij-58-ის ჰიდროდინამიკური დიამეტრების დამოკიდებულება Ws-ზე პოლარული თავური ჯგუფების ეფექტების გამოსავლენად, ასევე Brij-52-ის და Brij-93-ის ნახშირწყალბადური ჯაჭვის სიგრძის გავლენა შებრუნებული მიცელების ზომაზე. თუმცა მოცემულ შემთხვევაში, DLS-ის გაზომვების საფუძველზე აღმოჩნდა, რომ Ws-ის ზრდისას, შებრუნებული მიცელების ზომა თითქმის წრფივად მცირდება. აღნიშნული

ფაქტი დაკავშირებულია ორ გარემოებასთან: პირველი, შებრუნებული მიცელის ზომის შემცირება Ws-ის გაზრდისას შესაძლოა გამოწვეული იყოს EAN-ის მოლეკულების სუსტი ინკაფსულირებით შებრუნებულ მიცელებში. მნიშვნელოვნად მცირდება შებრუნებული მიცელების ზომა Brij-58-ის შემთხვევაში, Brij-56-თან და Brij-52-თან შედარებით, რაც გამოწვეული იყო EAN-ის ნაკლები ინკაფსულირებით. როგორც ცნობილია, ზან-ის პოლარული თავური ჯგუფების წილის გაზრდა, ზრდის წყალბადური ბმების ბადის წარმოქმნის შესაძლებლობას ზან-ის პოლარულ თავსა და პოლარული გამხსნელის მოლეკულებს შორის. შესაბამისად, რადგან Brij-58-ს აქვს უფრო მეტი რაოდენობის პოლარული პოლიოქსიეთილენური თავური ჯგუფები, მის მიერ წარმოქმნილი წყალბადური ბმების რიცხვი მეტია, ვიდრე ამას ადგილი აქვს Brij-56-თან და Brij-52-თან. აქედან გამომდინარე, Brij-58-ის შემთხვევაში, Ws-ის მატებისას, EAN-ის მოლეკულები ცდილობენ იმოძრაონ შებრუნებული მიცელის ცენტრისკენ, და წარმოქმნიან წყალბადური ბმების ბადეს ზან-ის პოლარული თავურ ჯგუფებთან. რაც შეეხება მეორე გარემოებას, ჰიდროდინამიკური დიამეტრის მნიშვნელობების შემცირება შებრუნებული მიცელების დამახასიათებელი თვისებაა, როდესაც შებრუნებული მიცელები ფორმირდება ზეთის ფაზასთან ძლიერ შეურევად უწყლო გამხსნელებში [111]. ასეთი სისტემებისთვის, პოლარული გამხსნელი ძირითადად რჩება შებრუნებული მიცელის გულში და არ განთავსდება ფაზათაშორისი გამყოფი ზედაპირის მიმდებარედ. აღნიშნულ უწყლო შებრუნებული მიცელების კვლევაში, EAN და ბენზოლი შეურევადია. აქედან გამომდინარე, როდესაც იზრდება EAN-ის კონცენტრაცია, მიცელურ ფაზათაშორის ზედაპირთან ახლოს დარჩენის ნაცვლად, EAN-ის სულ უფრო მეტი მოლეკულა სოლუბილიზირდება შებრუნებული მიცელის ცენტრში (გულში). EAN-ის კონცენტრაციის ზრდა იწვევს უფრო მეტი წყალბადური ბმის დამყარებას ზან-ის მოლეკულის პოლარულ თავურ ჯგუფებთან. ამგვარად, EAN-თან ხელსაყრელი და ძლიერი წყალბადური ბმის ურთიერთქმედება ხელს უწყობს პოლარული თავური ჯგუფების ლოკალიზაციას მიცელის ბირთვთან ძალიან ახლოს, რაც აისახება მიცელების ჰიდროდინამიკური დიამეტრის შემცირებაში [111]. ლიტერატურიდან

ცნობილია, რომ ტემპერატურის მატება წყალბადური ბმების ფორმირების შესაძლებლობას ამცირებს [45]. წყალბადური ბმის წარმოქმნის როლის დასადასტურებლად აღნიშნული შებრუნებული მიცელებისთვის ჰიდროდინამიკური დიამეტრი გაიზომა ორ განსხვავებულ და შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე ; 30 ± 0.5 ^{0}C და 35 ± 0.5^{0}C. მიღებული მონაცემების მიხედვით, მაღალ ტემპერატურაზე, ძლიერი წყალბადური ბმის წარმოქმნა გართულდა Brij-58-ის პოლარულ თავურ ჯგუფებსა და EAN-ის შორის. აღნიშნულმა პროცესმა გამოიწვია შებრუნებული მიცელის ზომის უფრო ნაკლებად შემცირება (180.8–161.6ნმ 30±0.5^{0}C-ზე და 180.5–164.2ნმ 35±0.5^{0}C-ზე), მაღალ ტემპერატურებზე, ვიდრე 25±0.5 ^{0}C-ზე მიღებულ შედეგებში (180.8–145.4ნმ), რომლებიც Ws-ის გაზრდისას იყო დაფიქსირებული Brij-58-ის შებრუნებულ მიცელურ სისტემებში. ხოლო Brij-56-ის და Brij-52-ის შემთხვევაში შებრუნებული მიცელების ზომებზე ტემპერატურის გაზრდას დიდი გავლენა არ მოუხდენია, რაც ამ სისტემებში ზან-ის პოლარულ თავურ ჯგუფებსა და EAN-ის მოლეკულებს შორის წყალბადური ბმის წარმოქმნის დაბალი ხარისხით არის განპირობებული, რაც ადრე უკვე იყო განხილული. მიღებული შებრუნებული მიცელების ზომა დამოკიდებულია, როგორც მიცელაში სოლუბიზილირებული პოლარული გამხსნელის კონცენტრაციაზე, ასევე გარემო არეში ზან-ის მთლიან კონცენტრაციაზე. მოცემულ პირობებში მიღებული შებრუნებული მიცელების ზომა მნიშვნელოვნად აღემატება წყლის, როგორც პოლარული ფაზის, გამოყენებით მიღებული მიცელების ზომას. ამის მიზეზი შეიძლება აიხსნას იმ ფაქტის გათვალისწინებით, რომ EAN-ის მოლური მოცულობა უფრო მაღალია, ვიდრე სუფთა წყლის მოლური მოცულობა [75,210]. DLS-ის გაზომვების შედეგად ყველა სისტემისთვის, შებრუნებული მიცელების ფორმა განიხილება როგორც სფერული ან სფერულ წვეთებთან მიახლოებული. როგორც ზემოთ იქნა აღნიშნული, Brij-58-ის თავური ჯგუფის ფართობი უფრო დიდია, ვიდრე Brij-56-ის და Brij-52-ის. შესაბამისად, გეომეტრიული ჩალაგების პარამეტრის მნიშვნელობა უფრო მცირეა Brij-58-ისთვის. ამიტომ, შებრუნებული მიცელების საშუალო ზომა მცირდება შემდეგი თანმიმდევრობით: Brij-58 > Brij-56 > Brij-52. DLS-ის კვლევის საფუძველზე

დადგინდა, რომ Brij-93-ს, Brij-52-თან შედარებით უფრო გრძელი ნახშირწყალბადური ჯაჭვი აქვს. თუმცა, გასაკვირია, მაგრამ მისი მიცელების ზომა უფრო მცირეა, ვიდრე Brij-52-ის, რაც Ws-ის 0.5 და 1.0-ს თანაფარდობას შეესაბამება. მიღებული შედეგებით დადგინდა რომ, შებრუნებული მიცელების დიამეტრი მხოლოდ ზან-ის თავური ჯგუფის ზომაზე კი არაა დამოკიდებული, არამედ დამოკიდებულია ზან-ის ნახშირწყალბადური ჯაჭვის პოლაროზაზეც. Brij-93-ის შემთხვევაში, ოლეილის ჯგუფში (ნახშირწყალბადური ჯაჭვი) არსებული ელექტრონებით მდიდარ ორმაგ ბმასა და EAN-ის მოლეკულის ელექტრონებით ღარიბ ეთილამონიუმის კათიონს შორის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედება განაპირობებს EAN-ის პოლარული მოლეკულების უფრო ეფექტურ ინკაფსულირებას შებრუნებულ მიცელებში. ამ შემთხვევაში, შებრუნებული მიცელის გულში მიგრირების ნაცვლად, EAN-ის მოლეკულები ლოკალიზდებიან შებრუნებული მიცელის ფაზათაშორის გამყოფ ზედაპირთან ახლოს. აღნიშნული ფაქტი დასტურდება Brij-52-ის და Brij-93-ის სისტემების ჰიდროდინამიკური რადიუსებითაც, Ws=1.5-ზე და Ws=2.0-ზე. შესაბამისად, მოცემულ ორ შემთხვევაში Brij-93 შებრუნებული მიცელებისთვის ჰიდროფილური თავური ჯგუფის ფართობის (a), ეფექტური მნიშვნელობა იზრდება. Brij-93-ის შებრუნებულ მიცელებისთვის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების დასადასტურებლად, ორ მაღალ ტემპერატურაზე გაიზომა და შედარდა Brij-93-ისა და Brij-52-ის შებრუნებული მიცელების ზომები.

ჯეან-ლუკ ლემირის და მისი ჯგუფის ნაშრომების მიხედვით, შებრუნებული მიცელების ჰიდროდინამიკური დიამეტრი, აგრეგაციის რიცხვის პირდაპირპროპორციულია [211]. მათი მოდელი ემყარება ისეთ მოსაზრებას, სადაც მიცელა წარმოადგენს კომპაქტურ სფეროს, რომელიც უგულებელყოფს ნებისმიერი პოლარული გამხსნელის მოლეკულების არსებობას ზან-ის ჰიდროფობურ ჯაჭვებს (კუდებს) შორის. ეს მოდელი იდეალურია ერთმანეთში უხსნადი გამხსნელების გამოყენების შემთხვევაში. ამ გაანგარიშების დეტალური პროტოკოლი შეგიძლიათ იხილოთ სტატიაში [211]. ამრიგად, რადგან Ws-ის გაზრდისას მცირდება ჰიდროდინამიკური დიამეტრი, მცირდება ასევე აგრეგაციის

რიცხვიც [211]. შებრუნებული მიცელური ანსამბლების აგრეგაციის რიცხვის შემცირება კვლავ აშკარაა დიფუზიის კოეფიციენტის, როგორც Ws-ის ფუნქციის გრაფიკებიდან, რადგანაც დამატებული ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ხსნარის კონცენტრაცია ყველა შემთხვევაში ერთნაირია. გარდა ამისა, ასევე შეინიშნება, რომ Ws-ის ფიქსირებული თანაფარდობის შემთხვევაში, აგრეგაციის რიცხვი მცირდება თავური ჯგუფის მოცულობის ზრდასთან ერთად, თავურ ჯგუფებს შორის სტერიული დაბრკოლების გამო. ყველა განხილული სისტემისთვის, დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობები Ws-ის თანაფარდობის ზრდასთან ერთად იზრდება. თუმცა, Brij-93-ის სისტემისთვის, დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობები თითქმის მუდმივი რჩება, რაც მიუთითებს ჰიდროდინამიკური დიამეტრის მუდმივ ზომაზე Ws-ის შესწავლილ დიაპაზონში. დინამიკური ვირიალური კოეფიციენტი ‘‘α“ 1-ის ტოლია [212], თუ შებრუნებული მიცელები იდეალურად მყარი სფეროებივით იქცევიან და უარყოფითია, თუ მათ შორის მიზიდვის ურთიერთქმედებები უფრო ძლიერია, ვიდრე განზიდვის ურთიერთქმედებები[212].დინამიკური ვირიალური კოეფიციენტის ‘‘α“ მნიშვნელობების გამოთვლით [212] აღმოჩნდა, რომ ყველა Brij-ის შებრუნებული მიცელების სფერულ წვეთებს შორის არსებობს მიზიდვის ურთიერთქმედება, რადგანაც ყველა ‘‘α“-ს გამოთვლილი მნიშვნელობა არის უარყოფითი. ‘‘α“-ს მნიშვნელობები უფრო მაღალი აღმოჩნდა Brij-58-ის და Brij-93- სთვის, რამაც დაადასტურა ძლიერი მიზიდვის ძალები შებრუნებულ მიცელებს შორის ამ ორ სისტემაში. ყველა შემთხვევაში შეინიშნება ერთნაირი განაწილება, რაც ადასტურებს სფერული აგრეგატების არსებობას.

ზულფის და ეიკეს მიერ [213] AOT-იზოოქტანის სისტემის DLS გაზომვები და კლარკის და ნიკოლსონის [14] მიერ წყალი/AOT/ალკანები სისტემებში მიღებული ჰიდროდინამიკური რადიუსი, კარგად ეთანხმება მცირე კუთხეების ნეიტრონული განბნევით (SANS) მიღებულ შედეგებს და წრფივ კორელაციაშია [წყალი]/[AOT] მოლურ თანაფარდობასთან. ელექტროლიტების დამატებით წვეთების დამოკიდებულება ალკანების ჯაჭვის სიგრძეზე შეისწავლა შაჰმა და მისმა ჯგუფმა [124], რომლის მიხედვითაც ალკანების ჯაჭვის სიგრძის მატებით

იზრდება წვეთების ზომა. AOT-ის უწყლო მიცელები DLS მეთოდით შესწავლილია ზეკრიტიკულ და ახლო კრიტიკულ ეთანში [214-126]. სისტემის სტაბილურობა დამოკიდებულია წნევაზე (AOT-ის სოლუბილიზაციას ესაჭიროება წნევა 200 ბარი) და ამ მნიშვნელობის წნევის მიღწევის შედეგად იზრდება „კორელაციური სიგრძე“, რასაც თან სდევს მიცელა-მიცელა ტიპის ურთიერთქმედება. ესტოს [216] კვლევებმა აჩვენა, რომ კრიტიკულ პროპანთან ახლოს თხევადი ალკანები ზრდიან „კორელაციურ სიგრძეს“ მუდმივ ტემპერატურაზე წნევის მატებით. მაღალმოლეკულური ალკანებისთვის „კორელაციური სიგრძე“ ძალიან მგრძნობიარეა სიმკვრივის მიმართ მუდმივ [წყალი]/[AOT] მოლურ თანაფარდობაზე. DLS მეთოდის გამოყენებით დისპერსიული ფაზის კონცენტრაციის ცვლილებით შეიძლება შეფასდეს წვეთების ურთიერთქმედება, რომელსაც ახლავს მიკროსტრუქტურული ცვლილებები. ურთიერთქმედებები იცვლება მიცელების ზომის ზრდით, სპირტების (თანა-ზან) ჯაჭვის სიგრძის შემცირებით, ზეთის ფაზის ცვლილებით და მარილიანობის შემცირებით [7]. დინამიკური სინათლის გაბნევის მეთოდით (DLS), შესწავლილია სხვადასხვა ორგანული გამხსნელებით მოდიფიცირებული AOT-ის ნანოსტრუქტურული სისტემები. ნატრიუმის ბის(2-ეთილჰექსილ)სულფოსუქცინატის(AOT) შებრუნებული მიცელებით, წყლით და ორგანული გამხსნელებით (მაგ;იზოოქტანი,ნ-ჰექსანი) წარმოქმნილ ნანოსტრუქტურირებულ სისტემებში მეთილენის ლურჯის (MB) ჩანერგვა (ჩართვა) გამოკვლეულია ულტრაიისფერ-ხილული, სტატიკური ფლუორესცენციის და დინამიკური სინათლის გაბნევის მეთოდებით. AOT-ის შებრუნებული მიცელების ჰიდროდინამიკური დიამეტრის შედეგები იზო-ოქტანში და n-ჰექსანში, მიუთითებს ჰიდროდინამიკური დიამეტრის წრფივ დამოკიდებულებას W_0-ზე. შედეგები შეესაბამება სეჩლერის და სხვების მიერ მიღებულ მონაცემებს. მათი კვლევის მიხედვით AOT/იზოოქტანის შებრუნებული მიცელებისთვის, დაიკვირვება წყლის წვეთების ზომის წრფივი ზრდა ჰიდრატაციის ხარისხთან ერთად [217]. წყლის კონცენტრაციის თანდათანობითი მატება AOT/ორგანული გამხსნელი სისტემაში საშუალებას იძლევა წარმოიქმნას შებრუნებული მიცელები, რომელთა ზომები დამოკიდებულია წყლისა და ზან-ის მოლურ თანაფარდობაზე.

2.3.3. ბირთვულ-მაგნიტურ რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდი

ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული (NMR) სპექტროსკოპიული მეთოდი ეფუძნება მოლეკულის სპინურ ურთიერთქმედებებს და წარმოადგენს ძლიერ ინსტრუმენტს მიკროემულსიის ზან-ის სტრუქტურის შესწავლისათვის. ამ მეთოდით შესაძლებელია არა მხოლოდ მიცელის წარმოქმნის კრიტიკულ კონცენტრაციაზე აგრეგაციის რიცხვის დადგენა, არამედ აგრეგაციის ფორმისა და ზომის განსაზღვრაც. მეთოდი იძლევა ინფორმაციას საწინააღმდეგო იონის შეკავშირებაზე, აგრეთვე სოლუბილიზაციის ხარისხზე. NMR ტექნიკის გამოყენებით შესაძლებელია თვით-დიფუზიის კოეფიციენტის გაზომვა, რაც განაპირობებს უფრო ღრმა გაგებას მიკროემულსიის შინაგან მიკროგარემოზე. გარდა ამისა, NMR წარმოადგენს ეფექტურ მეთოდს მიკროემულსიის წვეთების (მიცელის გულების) სტრუქტურის შესასწავლად [218].

ვონგის ჯგუფის მიერ ჩატარებულმა კვლევამ [219] აჩვენა, რომ შებრუნებულ მიცელებში წყლის ფაზის თვისებები მნიშვნელოვნად განსხვავდება სუფთა (თავისუფალი) წყლის თვისებებისაგან. ამ სისტემებში წყლის აგრეგატის ქცევის შესწავლამ გამოავლინა, რომ მისი სტრუქტურა და დინამიკა სპეციფიკური მოლეკულური გარემოს გავლენას განიცდის. ^{1}H NMR მეთოდით ქიმიური წანაცვლების ანალიზმა ცვლილებები მხოლოდ წყლისა და ამფიფილის თავური ჯგუფის სიგნალებში გამოავლინა. მიცელის შიგნით წყლის რაოდენობის ზრდამ გავლენა მოახდინა ^{1}H რელაქსაციის სიჩქარეზე, რაც ადასტურებს, რომ მცირე რაოდენობით წყალი უმოძრაოა, ხოლო მისი დინამიკა იზრდება წყლის შემცველობის მატებასთან ერთად. ამავე კვლევაში განხილულია წყლის გავლენა ^{23}Na NMR სპექტრზე. დაკვირვებების მიხედვით, ზოლის სიგანე წყლის უმაღლესი შემცველობის პირობებში ათჯერ აღემატება ნატრიუმის ქლორიდის ნაჯერ ხსნარში მიღებულ მნიშვნელობას. ეს მიუთითებს, რომ ნატრიუმის ჰიდრატირებული იონების მობილობა AOT-ის მიცელებში მნიშვნელოვნად შეზღუდულია [219].

მიუხედავად იმისა, რომ იონური ზან-ები ფართოდ არის გამოკვლეული, არაიონური ზან-ების შესახებ არსებული მონაცემები შედარებით მცირეა.

არაიონური პოლიოქსიეთილენური ზან-ების კვლევა განხორციელდა NMR-ის თვით-დიფუზიისა და პროტონის რელაქსაციური მეთოდების გამოყენებით [219]. არაიონურ სისტემებთან შედარებით, აღნიშნული სისტემა უფრო რთული აღმოჩნდა, რადგან მიცელების სტრუქტურა მნიშვნელოვნად დამოკიდებულია ტემპერატურაზე, კონცენტრაციაზე და პოლარული თავური ჯგუფების ზომაზე. კვლევის შედეგებმა აჩვენა, რომ ეთილენის ოქსიდის ჯაჭვის სიგრძის ზრდა და ალკილის ჯაჭვის შემცირება ხელს უწყობს სფერული მიცელების ფორმირებას [215].

როგორც მაიტრას ფუნდამენტური კვლევა აჩვენებს, AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის პროტონის ქიმიური წანაცვლება წარმოადგენს წყლის სხვადასხვა მდგომარეობის (თავისუფალი და ბმული) პროტონის ქიმიურ წანაცვლებების საშუალოს, რადგან ამ მდგომარეობებს შორის სწრაფი მიმოცვლა მიმდინარეობს [221]. ბმული წყლის მოლეკულების ქიმიური წანაცვლებები ძირითადად მაღალი სიხშირის ველისკენ მიმდინარეობს, მაშინ როცა თავისუფალი წყლის პროტონის ქიმიური წანაცვლებები დაბალი სიხშირის ველისკენ გადაადგილდება და ნელ-ნელა უახლოვდება ჩვეულებრივ (სუფთა) წყლის მაჩვენებელს (4.8 ppm) წყალი/ზან თანაფარდობის ზრდის შედეგად. თუ მივიჩნევთ, რომ მიცელები მონოდისპერსიული და სფერული ფორმისაა, მიღებული ქიმიური წანაცვლება წარმოადგენს ბმული და თავისუფალი წყლის ქიმიური წანაცვლებების საშუალო მნიშვნელობას, რაც თითოეული ტიპის წყლის მოლეკულური წილის გათვალისწინებით ითვლება. აღნიშნულ კვლევაში არ არის გათვალისწინებული წყლის რაოდენობა, რომელიც ზან-ის ფენაშია გასული. კვლევამ აჩვენა, რომ შებრუნებული მიცელის წვეთში ზან-ის ეფექტური სიგრძე დამოკიდებულია წყლის შემცველობასა და გამხსნელის ბუნებაზე. გამოთვლილია ბმული წყლის ფენის სისქე, რომელიც წყალი/ზან-ის თანაფარდობასთან კავშირშია. მთლიან მიკროემულსიურ უბანში ეს მნიშვნელობა 3-დან 5 ანგსტრენამდე იცვლება, მინიმუმს კი მიაღწევს მიცელის ზომის მაქსიმალურ მნიშვნელობაზე. შეიძლება ჩაითვალოს, რომ ბმული წყალი შედგება უარყოფითად დამუხტული ზან-ის მემბრანულ ფენასთან წყალბადური ბმებით დაკავშირებული წყლის

მოლეკულებისგან, რომლებიც მიმართულია ნატრიუმის იონებისკენ, რომლებიც იმყოფებიან ორმაგი შრის გარემოში. ამ კვლევაში პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობების გამოყენებით გამოთვლილია ორი სისტემის- წყალი/AOT/ციკლოჰექსანი და წყალი/AOT/იზოოქტანის წყლის წვეთების ზომების სხვადასხვა პარამეტრები, რაც კარგად ემთხვევა ლიტერატურაში მოცემულ მონაცემებს.

AOT-ის მოლეკულაში თავურ ჯგუფთან ბმული იონის ბუნების გავლენა სოლუბილიზირებული წყლის თვისებებზე შესწავლილია ^{1}H NMR მეთოდით [222], რის მიხედვითაც მიკროემულსიის მახასიათებლები მნიშვნელოვნად დამოკიდებულია საწინააღმდეგო იონზე. მიცელურ სისტემაში წყლის დამატება გავლენას ახდენს მხოლოდ წყლის პროტონის ქიმიურ წანაცვლებაზე. წყლის პროტონის მაგნიტური რეზონანსი იწერება ერთ პიკად, რომელიც ასახავს წყლის პროტონების მდგომარეობებს შორის სწრაფ მიმოცვლას. საწინააღმდეგო იონის ჰიდრატაციის მნიშვნელობის შესასწავლად გამოკვლეულია AOT-ის ალუმინის მარილი. კვლევამ აჩვენა, რომ ამ სისტემაში ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა საწინააღმდეგო AOT-ის შემთხვევაში მიღებული შედეგისა და დაბალი სიხშირის ველიდან მაღალი სიხშირის ველისკენ არის მამართული [223]. მცირე რადიუსის და მაღალი მუხტის მქონე იონები ძლიერ პოლარიზაციას ახდენენ წყლის მოლეკულებზე, რამაც გამოიწვია წყალბადის ატომების ელექტრონული ღრუბლის სიმკვრივის მნიშვნელოვანი შემცირება. ამ პროცესის შედეგად, მაგნიტური რეზონანსის წანაცვლება ხდება დაბალი სიხშირის ველისკენ, განსაკუთრებით მაშინ, როდესაც წყლის შემცველობა დაბალია [224]. შებრუნებულ მიცელაზე წყლის დამატება იწვევს სისტემის გაწზავებას, რაც განაპირობებს ალუმინის იონთან ბმული წყლის ფრაქციის შემცირებას. ამ პროცესთან ერთად, წყლის შემცველობის ზრდის შედეგად, ქიმიური წანაცვლების საშუალო მნიშვნელობა ინაცვლებს მაღალი სიხშირის ველისკენ. წყლის ჰიდრატაციის ეფექტი ანიონისა და საწინააღმდეგო იონის მიერ ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობაზე შემდეგნაირად აიხსნება: (1) მიცელის წყლის წვეთში არსებული თავისუფალი წყლის წყალბადური ბმების შემდგომი რღვევის შედეგად, ანიონური ზან-ის 32 თავური ჯგუფის

ჰიდრატაციის პროცესში იზრდება წყლის მოლეკულების წყალბად-ატომების ელექტრული მუხტის სიმკვრივე. ძლიერად ჰიდრატირებულ თავურ ჯგუფებთან ბმული წყლის პიკის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა თავისუფალ წყალთან შედარებით წანაცვლებულია უფრო მაღალი სიხშირის ველისკენ. (2) მიცელის გულში არსებული საწინააღმდეგო იონები პოლარიზაციას ახდენენ წყლის მოლეკულებზე, რამაც გამოიწვია პროტონის გარშემო ელექტრონული სიმკვრივის შემცირება. ამ ეფექტის შედეგად, პროტონი გადადის დაბალი სიხშირის ველისკენ, ხოლო δ მნიშვნელობა ღებულობს მაღალ რიცხვით მნიშვნელობას. ჰიდრატირების ზღვარს ზევით სისტემაში წყლის დამატება ზრდის თავისუფალი წყლის კომპონენტს, რის შედეგადაც ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა უახლოვდება თავისუფალი წყლის მნიშვნელობას.

2.3.4. ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპია. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურის შესწავლა ოპტიკური სინჯების გამოყენებით

ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპია საშუალებას იძლევა შევისწავლოთ შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო, მათი პოლარობა, სიბლანტე და მოლეკულური წესრიგის ხარისხი. ამ მეთოდით შესაძლებელია, როგორც ინდივიდუალური მოლეკულური მახასიათებლების, ისე მათი ურთიერთქმედების და აგრეგატული მდგომარეობის შეფასება შებრუნებულ მიცელურ სისტემებში. უი-ხილულ სპექტროსკოპულ მეთოდში, აბსორბციული ნიმუში წარმოადგენს მოლეკულებს, რომლებიც ავლენს წმინდა სოლვატოქრომულ ეფექტს, რომელთა სპექტრული ქცევის მონიტორინგით შესაძლებელია მივიღოთ ინფორმაცია შებრუნებული მიცელის შიგნით (წყლის წვეთებში ანუ წყლის ჯიბეებში) მიმდინარე პროცესებზე.

განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ოპტიკური სინჯის (ანუ საღებარის) და ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ურთიერთქმედების შესწავლა, რადგან ის დაკავშირებულია მრავალ სამეცნიერო და ტექნოლოგიურ სფეროსთან. ამ

ურთიერთქმედების კვლევა საშუალებას იძლევა შევისწავლოთ მასალების შეფერადების პროცესები, რაც მნიშვნელოვან როლს თამაშობს ანალიზურ ქიმიაში, ლუმინესცენციის მოვლენის შესწავლაში, ფოტოგრაფიაში, ასევე ლაზერების სამეცნიერო სფეროში. ანალიზურ ქიმიაში ფართოდ გამოიყენება ზან/ოპტიკური სინჯის სისტემები სინჯების გამიზნული შერევისა და ანალიზისთვის. ფოტოგრაფიაში და ლუმინესცენციაში, ოპტიკური სინჯები და ზან-ები ხშირად გამოიყენება როგორც მარკერები, რომლებიც უზრუნველყოფენ სინათლის გარკვეულ ტალღებზე შთანთქმას ან ბზინვარებას, რაც მნიშვნელოვან როლს ასრულებს სენსორულ მოწყობილობებში და მედიცინაში. გარდა ამისა, ლაზერების სფეროში, ეს ურთიერთქმედებები მნიშვნელოვანია მიკროსკოპიული დინამიკის შესწავლისთვის. ოპტიკური სინჯების და ზან-ების ურთიერთქმედების შესწავლა ხელს უწყობს ახალი ტექნოლოგიების განვითარებას კომპოზიციური მასალების, მოწყობილობების და საკომუნიკაციო სისტემების სფეროში [225-226].

ოპტიკური სინჯების თავისუფალი და მიცელებთან დაკავშირებული ფრაქციები განსხვავებულად შთანთქავენ ელექტრომაგნიტურ გამოსხივებას, რაც აისახება აბსორბციის სპექტრის ცვლილებაში. აღნიშნული სპექტრული წანაცვლება საშუალებას იძლევა რაოდენობრივად განისაზღვროს ოპტიკური სინჯის თავისუფალი და მიცელებთან ბმული ნაწილები.

უი-ხილული სპექტროსკოპიული კვლევების დროს, შებრუნებული მიცელების მიკროგარემოს შესასწავლად მისაღები აღმოჩნდა სხვადასხვა ოპტიკური სინჯი, მაგალითად: მეთილნარინჯი (MO), მეთილენის ლურჯი (MB) [227,95], კრისტალური იისფერი (CV) [228,229,230], 1-მეთილ-8-ოქსიქინოლინ ბეტაინი (QB) [228,231,193] პირანინი (POH) [232], ამინები [233], აკრიდინის ნარინჯისფერი (AO) [231], სინთეზური კაროტენოიდები: ეთილ 6′-აპო-β-კაროტენ-6′-ოატი, 6′-აპო-β-კაროტენ-6′-ოლი და 6′-აპო-β-კაროტენ-6′-ოიკის მჟავა [234], ფენოლები [235], ნიტროანილინები (o-NA, pNA, mNA,) [236,237] და როდამინი B [238,239].

ორგანიზებული სისტემების თვისებების გასარკვევად მეცნიერები დიდი ხნის განმავლობაში სწავლობდნენ შებრუნებული მიცელის შიგნით ოპტიკური სინჯების ურთიერთქმედებას [75,76]. როგორც გაირკვა, ოპტიკური სინჯის მოლეკულები

შეიძლება განთავსდეს შებრუნებული მიცელის შიგნით სამ განსხვავებულ ადგილას: 1) შებრუნებული მიცელის შემომსაზღვრელ არაპოლარულ ორგანულ გამხსნელში, 2) მიცელის ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე, რომელსაც წარმოქმნის ზან-ის მონოფენა და 3) შებრუნებული მიცელის შიგა პოლარულ ბირთვში, რაც დამოკიდებულია ოპტიკური სინჯის და გარემომცველი არეს ბუნებაზე.

ოპტიკური სინჯები, მათი სტრუქტურისა და იონური თვისებების გამო, არ იხსნება ორგანულ გამხსნელებში, ამიტომ ადვილად სოლუბილიზდებიან შებრუნებული მიცელის პოლარულ ჯიბეში, რომლებიც შეიცავს ზან-ის პოლიოქსიეთილენურ თავურ ჯგუფებს [76]. თუმცა, ოპტიკური სინჯების სტრუქტურული სხვაობის გამო, მაგ., ანიონური ოპტიკური სინჯის, MO-ის აბსორბცია მეტად მგრძნობიარეა სისტემის მიკროგარემოს პოლარობაზე [240]. ხოლო, მეთილენის ლურჯის (MB) შთანთქმის სპექტრებში, გარემოს პოლარობაზე გამოკვეთილი კანონზომიერი დამოკიდებულება არ ფიქსირდება [95]. MB კათიონური ოპტიკური სინჯია, რომელიც წარმოქმნის აგრეგატებს პოლარულ გარემოში. სხვა კათიონური ოპტიკური სინჯებისგან განსხვავებით, MB ხასიათდება უნიკალური თვისებით, იგი იმყოფება სისტემაში მონომერულ-დიმერულ წონასწორობაში. მეთილენის ლურჯის (MB) მონომერულ-დიმერული წონასწორობა მაღალი მგრძნობელობით ხასიათდება ისეთი ფაქტორების მიმართ, როგორიცაა: ზან-ის ბუნება, მიცელების ზომა და კონცენტრაცია, გარემოს პოლარობა და თავად ზან-ის მიცელური წონასწორობა [241]. შებრუნებულ მიცელებში სოლუბილიზირებული წყლის თვისებები განსხვავებულია. ამიტომ შესაძლებელია რეაგენტების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების ცვლილება მათი წყლის გულში სოლუბილიზაციის პროცესში. ეს ფაქტი შეიძლება იყოს ერთ-ერთი ძირითადი მიზეზი, რომელიც განაპირობებს შებრუნებულ მიცელებში კატალიზის პროცესს. გამომდინარე აქედან, მნიშვნელოვან პრობლემას წარმოადგენს მჟავურ-ფუძური წონასწორობის დეტალური შესწავლა შებრუნებულ მიცელებში. შებრუნებულ მიცელებში, რეაქციების სიჩქარე უმეტესად ბუფერებში განისაზღვრება. არსებობს მოსაზრება, რომ შებრუნებული მიცელის წყლის ჯიბეებში (აუზი) ბუფერების pKa-ს მნიშვნელობები მოცულობით წყალში pKa-ს მნიშვნელობების ტოლია, შესაბამისად ბუფერული ტევადობა შებრუნებულ მიცელებში

შენარჩუნებულია [242,243]. მიცელური წყლის ჯიბეებში ეფექტური მჟავიანობის შეფასება ყველაზე მარტივად შესაძლებელია შებრუნებული მიცელების გავლენის შესწავლით შესაბამისი ინდიკატორების pKa-ზე. ამ მეთოდით მოწმდება ოპტიკური სინჯის მოლეკულური ფორმების დისოციაციის კონსტანტები [244,245]. უი-ხილული სპექტროსკოპიის გამოყენებით დადგენილია პროტონირებული MO-ს დისოციაციის კონსტანტა შებრუნებული მიცელების სისტემებში, კერძოდ, კათიონური ზან CTAB/ჰექსანი/ქლოროფორმი, ანიონური ზან AOT/ჰეპტანი და არაიონური ზან Triton X-100/ჰექსანოლი/ციკლოჰექსანი. შებრუნებულ მიცელებში სოლუბილიზებული მეთილნარინჯის მჟავურობა იცვლებოდა მარილმაჟავას დამატებით. შესწავლილია წყალი/ზან მოლური თანაფარდობის (W) და ზან-ის კონცენტრაციის გავლენა pKa-ს მნიშვნელობებზე. ექსპერიმენტმა აჩვენა, რომ pKa-ს ყველა მნიშვნელობა ნაკლებია, ვიდრე წყლიან გარემოში, თუნდაც, კონცენტრაციის ეფექტის მხედველობაში მიღების შემთხვევაშიც. როდესაც W-ს და ზან-ის კონცენტრაცია მუდმივია, pKa-ს მნიშვნელობები წაინაცვლებს შემდეგი თანმიმდევრობის მიხედვით: CTAB > Triton X-100 > AOT. კვლევამ აჩვენა, რომ W-ს ცვლილებამ არ მოახდინა მნიშვნელოვანი გავლენა pKa-ს დისოციაციის მუდმივაზე CTAB-ში. თუმცა, სხვა ზან-ებში, როგორიცაა AOT და Triton X-100, pKa იზრდება W-ს ზრდასთან ერთად. pKa-ს ზრდა W-ს მიხედვით მეტად იკვეთება W-ს დაბალ მნიშვნელობებზე (W<4). მეთილნარინჯის pKa-ს მნიშვნელობა წყალში, განსაზღვრული სტანდარტული სპექტროფოტომეტრული მეთოდით, შეადგენს 3.6-ს [246]. თუმცა, წყლიან გარემოში MO-ს (pKa=3.6) სუსტი მჟავა თვისებები აღარ ვლინდება შებრუნებულ მიცელურ სისტემაში, და მეთილნარინჯის პროტონირებული ფორმა მოქმედებს, როგორც ძლიერი მჟავა. CTAB-ის შებრუნებულ მიცელებში pKa-ს ცვლილება შეიძლება გამოწვეული იყოს ზან-ის დადებითად დამუხტული ზედაპირისა და ოპტიკური სინჯის MO-ს უარყოფითად დამუხტული დეპროტონირებული ფორმის ძლიერი ურთიერთქმედებით. Triton X-100-ისა და AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში პროტონირებული მეთილნარინჯის pKa-ს ცვლილება შეიძლება იყოს დაკავშირებული სოლუბილიზებული წყლის უფრო ფუძე ბუნებასთან, სადაც W-ს ზრდასთან ერთად, წყლის ფუძე ბუნება მცირდება.

მარილმჟავას მზარდი კონცენტრაციის დამატება ცვლის შებრუნებულ მიცელებში სოლუბილიზებული MO-ს აბსორბციულ უნარს. ამ ცვლილების შედეგად მიღებული შედეგები მსგავსია იმ შედეგების, რომლებიც მიიღება MO-ს წყალში გატიტვრით. ლამბერტ-ბუგერ-ბერის კანონი გადამოწმდა ყველა შებრუნებული მიცელური სისტემებისთვის. მიღებული შედეგების მიხედვით, შთანთქმა-კონცენტრაციის დამოკიდებულების მრუდები წრფივია მეთილნარინჯის გამოყენებულ საკონცენტრაციო დიაპაზონში. მეთილნარინჯის დისოციაციის კონსტანტა შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სახით:

$$HIn \overset{H_2O}{\leftrightarrow} H_3O^+ + In- \qquad (1)$$

კლასიკურ დისოციაციის კონსტანტას იძლევა:

$$K_a = [H_3O^+][In-]/[HIn] \qquad (2)$$

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a + \log[In-]/[HIn] \qquad (3)$$

თუ D_1 და D_2 ჩვეულებრივი ჰიდრონიუმის იონის კონცენტრაციის ხსნარის შთანთქმაა ტალღის ორ სიგრძეზე (1 და 2), მაშინ:

$$D_1 = D_{1(HIn)}[HIn] + D_{1(In-)}[In-] \qquad (4)$$

$$D_2 = D_{2(HIn)}[HIn] + D_{2(In-)}[In-] \qquad (5)$$

$D_1(HIn)$ და $D_1(In-)$ წარმოადგენს ოპტიკური სინჯის მოლეკულური და იონური ფორმების აბსორბციებს, ტალღის პირველ სიგრძეზე, ხოლო $D_2(HIn)$ და $D_2(In-)$ ტალღის მეორე სიგრძეზე. ამ აბსორბციების მიხედვით გამოითვლება $[In-]/[HIn]$ შეფარდება. $-\log[H_3O^+]$ -ის დამოკიდებულება $\log[In-]/[HIn]$ -ზე წრფივია, რომლის გადაკვეთის წერტილი Y ღერძთან შეესაბამება pKa-ს. ჰიდრონიუმის იონის $[H_3O^+]$ კონცენტრაცია წყლის ჯიბეში შეიძლება გამოითვალოს მისი სტექიომეტრიული მნიშვნელობიდან შესაბამისი შესწორების ფაქტორის (f) გამოყენებით. რადგანაც მთელი დამატებული მჟავა ლოკალიზდება მიცელური აგრეგატის წყლის ჯიბეში, სტექიომეტრიული ჰიდრონიუმის იონი $[H_3O^+]$ უნდა გამრავლდეს f=55.5/მიცელაში სოლუბილიზებული წყლის მოლარობის მნიშვნელობაზე [247]. ამრიგად, აღნიშნულ სისტემაში კონცენტრაციის გავლენა ადვილად შეიძლება შეფასდეს, რადგან ჰიდრონიუმის ყველა იონი ლოკალიზებულია ზან-ის აგრეგატების პოლარულ

ბირთვში. ამასთან, pKa-ს ცვლილებებზე ნებისმიერი დამატებითი გავლენა უნდა აიხსნას ზან-ში სოლუბილიზირებულ წყალში და ჩვეულებრივ წყლიან გარემოში პროტონირებული MO-ს განსხვავებული დისოციაციით. ჩატარებულ ექსმერიმენტებში მიღებულია დაშვება, რომ სამივე შებრუნებული მიცელური სისტემის შემთხვევაში, მჟავას მთელი რაოდენობა ლოკალიზებულია სოლუბილიზირებული წყლის გულში. W-ის გაზრდით 2.5-დან 16.1-მდე, ოპტიკური სინჯის pKa სიდიდე იცვლება -0.18-დან -0.09-მდე, ანუ Ka იცვლება 1.51-დან 1.23-მდე. ანალოგიურად, CTAB-ის სისტემაში, როდესაც W იცვლება 5.0-დან 16.1-მდე, Ka იცვლება -0.15-დან -0.08-მდე. ეს მიგვითითებს, რომ W-ს ცვლილება არსებითად არ ცვლის pKa-ს მნიშვნელობებს. მეთილნარინჯის პროტონირებული ფორმის ($Ka=2.5\times10^{-4}$ წყალხსნარში) სუსტი მჟავა ბუნება აღარ შეინიშნება შებრუნებულ მიცელურ სისტემაში და პროტონირებული ფორმა საკმაოდ ძლიერი მჟავას როლს ასრულებს. ეს შეიძლება აიხსნას მხოლოდ დადებითად დამუხტულ ფაზათა გამყოფ ზედაპირს და საღებარის უარყოფითად დამუხტულ დეპროტონირებულ ფორმას (In^-) შორის ძლიერი ურთიერთქმედებით, დაკავშირებულია რა In ფაზათა გამყოფ ზედაპირთან ძლიერად. ეს ასევე აისახება pKa-ს მნიშვნელობის მუდმივობაზე CTAB-ის კონცენტრაციის ცვლილებისას მუდმივი W-ის დროს. ცნობილია, რომ CTAB-ის კონცენტრაციის ცვლილება მუდმივი W-ის პირობებში პროპორციულად ცვლის მიცელების კონცენტრაციას, მაგრამ მათი ზომების შეუცვლელად. pKa-ს მუდმივობა შეიძლება აიხსნას მხოლოდ იმ დაშვებით, რომ მდგომარეობა ახლოსაა გაჯერებულთან, როდესაც საღებავის დეპროტონირებული ფორმა (In^-) თითქმის მთლიანად უკავშირდება დადებითად დამუხტულ ფაზათა გამყოფ ზედაპირს. სწორედ ამით აიხსნება pKa მნიშვნელობების მკვეთრი შემცირება (ან Ka-ს ზრდა), როდესაც გარემო გადადის წყლიანიდან შებრუნებულ მიცელურ სისტემაში. ამას ადასტურებს დადებითად დამუხტულ პირდაპირ (ნორმალურ) CTAB-ის მიცელებსა და მეთილნარინჯის დეპროტონირებულ ფორმას შორის ძლიერი ურთიერთქმედება [248]. მიჩნეულია, რომ შებრუნებული მიცელის ფაზათაშორის ზედაპირზე ხდება ოპტიკური სინჯის დეპროტონირებული ფორმის მსგავსი ძლიერი შეკავშირება. ეს მოსაზრება

თავსებადია როგორც შებრუნებულ, ასევე პირდაპირ (ნორმალურ) მიცელურ სისტემებში მიღებულ შედეგებთან. მეთილნარინჯის ტალღის მაქსიმუმის წანაცვლება დაფიქსირდა 465 ნმ-დან 428 ნმ-მდე CTAB-ის პირდაპირ (ნორმალურ) მიცელებში. მსგავსი ცვლილება აღინიშნა CTAB-ის შებრუნებულ მიცელურ სისტემაშიც, 465 ნმ-დან 430 ნმ-მდე. მეთილნარინჯის მოლური შთანთქმის (ექსტინქციის) კოეფიციენტების მნიშვნელობები კარგ თანხვედრაშია ორივე სისტემაში, სადაც log ε-ს მნიშვნელობა ნორმალურ მიცელებში იყო 4.37, ხოლო შებრუნებულ მიცელებში ტოლია 4.38 [248]. Triton-X-100-ის შებრუნებულ მიცელურ სისტემაში, pKa-ს ცვლილება ნაკლებად იკვეთება, CTAB-ის შებრუნებულ მიცელურ გარემოსთან შედარებით. სავარაუდოდ, ოპტიკური სინჯის დეპროტონირებული ფორმა (In-) ნაკლები სიძლიერითაა ბმული Triton-X-100-ის ზედაპირთან. ცნობილია, რომ სუბსტრატი უფრო სუსტადაა ბმული ნეიტრალური მიცელის ზედაპირთან, ვიდრე დამუხტული მიცელების ზედაპირთან. ეს ფაქტი შესაძლოა იყოს პასუხისმგებელი pKa-ს ნაკლებ ცვლილებაზე. pKa-ს ცვლილება პროტონირებული მეთილნარინჯის Triton X-100 და AOT-ის მიცელურ სისტემებში შეიძლება აიხსნას სოლუბილიზირებული წყლის მეტი ფუძე ბუნებით, რომლის ფუძე ბუნება მცირდება W-ს მატებასთან ერთად [249,250]. AOT-ის შებრუნებულ მიცელურ გარემოში pKa-ს ცვლილება ნაკლებია, ვიდრე Triton-X-100-ის სისტემაში, რაც შეიძლება იყოს გამოწვეული AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში ნატრიუმის იონების მაღალი კონცენტრაციით, რაც გარემოს ნაკლებად ნუკლეოფილურს ხდის, და შესაბამისად, ამცირებს გარემოს ფუძე ბუნებას.

შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო TX-100/ნ ჰექსანოლი/წყალი/ციკლოჰექსანის სისტემაში გამოკვლეულია ოპტიკურ სინჯებად მეთილნარინჯის (MO) და მეთილენის ლურჯის (MB) გამოყენებით. შებრუნებული მიცელების პოლარულ ჯიბეში არსებული წყლის მდგომარეობა დახასიათებულია MO-ს სოლვატოქრომული ქცევით [255,227,95]. MB-სა და TX-100-ის ძლიერი ურთიერთქმედება და MB-სა და TX-100-ის კომპლექსის წყლის წვეთის მიმართ მგრძნობელობა გამოყენებულია შებრუნებული მიცელის პოლარული ჯიბის მიკროგარემოცვის დასახასიათებლად. TX-100-ის შებრუნებულ მიცელაში, სხვადასხვა რაოდენობით შეტანილი წყლის

პირობებში, MB-ს და MO-ს შთანთქმის სპექტრებით მიღებული ინფორმაციის საფუძველზე დასტურდება, რომ აგრეგატის პოლარულ ჯიბეში წყლის სამი ტიპი არსებობს : პირველადი ბმული წყალი, რომელიც უშუალოდ ურთიერთქმედებს ზან-ის პოლარულ ეთილენის ოქსიდის (EO) ჯგუფებთან და წარმოქმნის პირველად ჰიდრატულ გარსს; მეორეული ბმული წყალი, რომელიც ლოკალიზებულია EO ჯგუფებთან პირველადი ჰიდრატული გარსის მიმდებარედ და და ხასიათდება შედარებით სუსტი ბმებით; და თავისუფალი წყალი, რომელიც წყლის ჯიბეში არსებობს და იდენტურია მოცულობითი წყლის. როცა წყლის შემცველობა იზრდება, უფრო მეტი და მეტი წყალი გადადის თავისუფალ ფორმაში და ქმნის წყლის ჯიბეს (აუზს) [251,252, 253, 254].

აღმოჩნდა, რომ არსებობს წონასწორობა შებრუნებულ მიცელაში ოპტიკური სინჯის ორ მდგომარეობას შორის: MB-ს ბმულ და თავისუფალ ფორმებს შორის, არსებული მეორეული ბმული წყალის და თავისუფალი წყალის არსებობა იწვევს წონასწორობის გადანაცვლებას MB-ს ბმული მდგომარეობიდან თავისუფალ მდგომარეობაში. უი-ხილული სპექტროფოტომეტრიული კვლევის შედეგად გამოვლინდა, რომ MO-ს აბსორბციის სპექტრი სხვადასხვა გამხსნელში, ბატოქრომულ გადანაცვლებას განიცდის გამხსნელის პოლარობის ზრდასთან ერთად. ნაჩვენებია, რომ MO-ს მოლეკულების ელექტრონული გადასვლის ენერგია, რომელიც აისახება მათი შთანთქმის მაქსიმუმის ტალღის სიგრძეში, მიკროგარემოცვის პოლარობის მაჩვენებელს წარმოადგენს [255,198]. შებრუნებულ მიცელის პოლარულ ჯიბეში ლოკალიზებული MO-ს მიკროგარემოს პოლარობა ძევს იზოპროპილის სპირტისა და მეთანოლის პოლარობებს შორის. MO-ს კონცენტრაციულ დიაპაზონში ((1.0-2.0)x10^{-5}M) წყალხსნარების შთანთქმა მიახლოებით ემორჩილება ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონს. იმდენად, რამდენადაც სპექტრის ფორმა და შთანთქმის ზოლის ლოკაცია არაა დამოკიდებული MO-ს კონცენტრაციაზე, შებრუნებული მიცელების შემთხვევაში MO-ს შთანთქმის სპექტრის შესწავლისას MO-ს სხვადასხვა კონცენტრაციები გამოიყენებოდა[198]. წყალში მეთილენის ლურჯის (MB) შთანთქმის სპექტრში, დაახლოებით 615 ნმ-ზე, შეინიშნება გამოკვეთილი „მხარი“, რომელიც დიმერულ იონს მიეკუთვნება. ეს უკანასკნელი მნიშვნელოვანი რაოდენობითაა

წარმოდგენილი მაღალი დიელექტრიკული შეღწევადობის მქონე გამხსნელებში [256], როგორიცაა წყალი. MB-ს კონცენტრაციის ზრდით დიმერული ზოლი უფრო გამოკვეთილი ხდება, რაც მიუთითებს დიმერების უფრო ინტენსიურ წარმოქმნაზე, რასაც ადასტურებს ის ფაქტი, რომ MB-ს წყალხსნარების შთანთქმა აღარ ემორჩილება ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონს. ამის გამო სხვადასხვა შებრუნებული მიცელების კვლევებში გამოიყენება MB-ს მუდმივი კონცენტრაცია ($1.5x10^{-5}$M) [231]. შესწავლილ TX-100-ის შებრუნებულ მიცელურ სისტემაში, მეორეული ბმული წყალი ფორმირდება W=1.8-ზე, ხოლო როდესაც წყლის შემცველობა მიაღწევს W=5.3-ს, იწყება თავისუფალი წყლის ფორმირება. აღმოჩნდა, რომ MB-ს ურთიერთქმედებას არაიონოგენურ ზან-ებთან მივყავართ კომპლექსის წარმოქმნამდე, ხოლო მისი მგრძნობელობა პოლარულ ჯიბეში წყლის მდგომარეობის ცვლილებების მიმართ მსგავსად აღინიშნება Triton X-114-ის და $C_{12}E_4$-ის შებრუნებულ მიკროემულსიებში, ციკლოჰექსანში.

მეცნიერი გოშის მიერ, MO-სა და MB-ს აბსორბციული სპექტრების მეშვეობით შესწავლილია სხვადასხვა ბუნების არაიონური ზანებით (Brij-58; Brij-56; Brij-52; Brij93) ფორმირებული უწყლო შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო სხვადასხვა Ws-ის (Ws=[EAN]/[ზან]) მნიშვნელობების მიხედვით (EAN-ეთილამონიუმის ნიტრატი). კერძოდ, შესწავლილია სხვადასხვა Brij-ის პოლარული თავური ჯგუფების გავლენა, შებრუნებული მიცელის ზომაზე [315]. ახალი კვლევებით დადგენილია, რომ შებრუნებული მიცელის ზომა დამოკიდებულია როგორც Ws მნიშვნელობაზე, ასევე გამხსნელის (ზეთის ფაზის) ბუნებაზე. ადრეულ პუბლიკაციებში მიჩნეულია, რომ არაიონური შებრუნებული მიცელის (Triton X-100) ზომა იზრდებოდა მხოლოდ Ws-ის ზრდასთან ერთად [75,18]. ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ არაიონური სხვადასხვა Brij-ის ზან-ები შეიცავს პოლარული თავური ჯგუფების (ოქსიეთილენური ჯგუფების) განსხვავებულ რაოდენობებს, რომლებსაც შეუძლიათ სოლვატირდნენ ეთილამონიუმის (EAN) კათიონებით წყალბადური ბმების მეშვეობით. როგორც ცნობილია, შებრუნებული მიცელების ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი უნარი არის Ws-ის ზრდისას, მიცელის პოლარულ ჯიბეში პოლარული გამხსნელის დიდი რაოდენობით

სოლუბილიზირება. სხვადასხვა Brijs/ბენზოლი/EAN ფორმირებული უწყლო შებრუნებულ მიცელებში ოპტიკური სინჯების, MO და MB, გამოყენებით დადასტურდა, რომ სხვადასხვა ზან-ების პოლარული თავური ჯგუფის ზომის ზრდასთან ერთად, EAN-ის მოლეკულები გადაადგილდებიან შებრუნებული მიცელის ფაზათაშორისი გამყოფი ზედაპირიდან, შებრუნებული მიცელის გულისკენ, სადაც EAN-ის მოლეკულები წარმოქმნიან წყალბადური ბმის ერთიან ქსელს ზან-ის პოლარულ თავურ ჯგუფებთან. აღნიშნულმა ფაქტმა კი, გამოიწვია Ws ზრდასთან ერთად, შებრუნებული მიცელების ზომის მუდმივი შემცირება. შებრუნებული მიცელების საშუალო ზომა მცირდება შემდეგი თანმიმდევრობით: Brij-58 > Brij-56 > Brij-52. EAN-ის მოლეკულების თანაობისას, ოპტიკური სინჯის MO-ს მოლეკულებს შეუძლიათ იმოძრაონ შებრუნებული მიცელის ცენტრში არსებულ EAN-ის ჯიბისკენ, ან რჩებიან მიცელის ზედაპირთან ახლოს. თუ EAN-ის მოლეკულები უკავშირდებიან ზან-ის პოლარულ თავურ ჯგუფებს, მაშინ MO-ს შთანთქმის მაქსიმუმის (λmax) ბატოქრომული გადანაცვლება არ ფიქსირდება [76]. ლიტერატურიდან ცნობილია რომ, ოპტიკური სინჯის მოლეკულებს შეუძლიათ მუხტის გადამტანი კომპლექსის ფორმირება ზან-ის მოლეკულებთან [257, 258]. ექსპერიმენტებით დადგინდა რომ, არაიონური ზან-ებით (Brij-52, Brij-56, Brij-58) მომზადებულ მიკროემულსიურ სისტემაში Ws-ის გაზრდისას ჭარბობს MB-ს მონომერული მდგომარეობა დიმერებთან შედარებით. ეს ფაქტი კი აიხსნება იმის გათვალისწინებით, რომ Ws თანაფარდობის ზრდასთან ერთად მცირდება მიცელის ბირთვის ზომა. ამგვარად, MB-ს დიმერების ჩართვა გაძნელებულია ყველა სისტემისთვის. ეს ნიშნავს, რომ EAN-ის მოლეკულებსა და MB-ს მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედებას არ აქვს ადგილი (წყალბადური ბმა). MO-ს და MB-ს შთანთქმის მაქსიმუმის ბატოქრომული გადანაცვლება განსხვავებულია სხვადასხვა სისტემისთვის, რაც მიუთითებს თითოეული სისტემის მიკროგარემოს პოლარობის განსხვავებულობაზე.მაგალითად,Brij-93 /ბენზოლი/EAN-ის უწყლო შებრუნებულ მიცელებში, Brij-93-ის ნახშირწყალბადური ჯაჭვის ორმაგი ბმისა და ეთილამონიუმის კათიონს შორის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების გამო, მიცელის გულის პოლარობა მცირდება. შედეგად, Brij-93-

სთვის დაიკვირვება ოპტიკური სინჯის MO-ს შთანთქმის მაქსიმუმის უმნიშვნელო ბატოქრომული გადანაცვლება თითქმის 1ნმ, რომელიც შედარებადია იმ გადანაცვლებასთან, რომელსაც ადგილი აქვს Brij-58-ის შემთხვევაში. ცნობილია, რომ EAN-ის თავისუფალი მოლეკულები უფრო პოლარულია, ვიდრე EAN-ის მოლეკულები, რომლებიც წყალბადური ბმების მეშვეობით არიან დაკავშირებული მიცელის თავურ ჯგუფთან. MB-ს ბატოქრომული გადანაცვლება მოსალოდნელია, როდესაც გამხსნელის მოლეკულების პოლარობა იზრდება [76]. ცნობილია, რომ გამხსნელის პოლარული მოლეკულები, რომლებიც უკავშირდებიან ზან-ის პოლარულ თავურ ჯგუფებს, ხასიათდებიან შეზღუდული ძვრადობით. შედეგად, ეს მოლეკულები ავლენენ ნაკლებ პოლარობას, პოლარული გამხსნელის თავისუფალ მოლეკულებთან შედარებით მიცელის გულში. შესაბასმისად, Brij-58-ის შებრუნებულ მიცელებში EAN-ის მოლეკულები ზან-ის პოლარულ პოლიოქსიეთილენურ თავურ ჯგუფთან წარმოქმნიან ძლიერ წყალბადურ ბმათა ქსელს, რის შედეგადაც თავისუფალი EAN-ის მოლეკულების კონცენტრაცია მიცელის გულში მცირდება. თუმცა, Brij-56-ის და Brij-52-ის სისტემებში შთანთქმის ზოლის გადანაცვლება უფრო დიდი აღმოჩნდა Ws-ის ზრდასთან ერთად, Brij-58-ის სისტემასთან შედარებით. ეს ფაქტი კი ადასტურებს Brij-56-ის და Brij-52-ის სისტემებში მაღალი მიკროპოლარობის არსებობას. შთანთქმის მაქსიმუმის ჰიპსოქრომული გადანაცვლება დაიკვირვება MB-ს შემთხვევაში, როდესაც ზანი იცვლება Brij-52-დან Brij-56-მდე და შემდეგ Brij-58-მდე.

შესწავლილია არაიონური Triton X-100/ციკლოჰექსანის შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო ოპტიკურ სინჯად MO-ს გამოყენებით[316]. აღნიშნულ ექსპერიმენტში გამოკვლეულია ციკლოჰექსანის მიცელური აგრეგატების შიდა პოლარულ არეში შეღწევადობის ხარისხი და მისი გავლენა სისტემის სტრუქტურაზე. ცნობილია რომ, Triton X-100 ხსნადობა მაღალია ბენზოლში, ხოლო ნ-ჰექსანში კი, მკვეთრად შეზღუდული. შებრუნებულ მიცელებს აღნიშნული ზან-ი მხოლოდ ციკლოჰექსანში წარმოქმნის; ეს სისტემა ფართოდ გამოიყენება, როგორც „იზოლირებული“ (გამიჯნული) მიკროგარემო სხვადასხვა ქიმიური რეაქციის ჩასატარებლად [255]. ციკლოჰექსანის სისტემაში TX-100-ის მონომერების აგრეგაციის რიცხვი

დაახლოებით 20-40-ის ფარგლებშია [255], სადაც მინიმუმ 70 მიცელიდან მხოლოდ ერთი შეიცავს მოლეკულურ სინჯს. ამრიგად, სისტემის შეშფოთება ოპტიკური სინჯის MO-ს მიერ ითვლება უმნიშვნელოდ. ამგვარად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ Triton X-100/ციკლოჰექსანი შებრუნებულ „მშრალ“ მიცელებში, ციკლოჰექსანი აღწევს აგრეგატების პოლარულ ბირთვში, სადაც ციკლოჰექსანისა და TX-100-ის მოლური თანაფარდობა r=4.5-ს. როდესაც სისტემას ემატება წყალი, და წყალი/TX-100 მოლური თანაფარდობა იზრდება W=2.5-მდე, მიცელური ბირთვის პოლარობა მატულობს. ციკლოჰექსანის მოლეკულების გარკვეული ნაწილი ტოვებს მიცელის პოლარულ გულს, რის შედეგადაც r მნიშვნელობა დაახლოებით 3.0-მდე მცირდება. ეს იმაზე მეტყველებს, რომ დამატებული წყალი არა მხოლოდ იზიარებს მიცელურ შიგთავსს ციკლოჰექსანის მოლეკულებთან ერთად, არამედ ანაცვლებს ზოგიერთ მათგანსაც.

მეცნიერთა ჯგუფის მიერ, ზედაპირული დაჭიმულობის გაზომვებისა და ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდების გამოყენებით, შესწავლილია კათიონური, ანიონური და არაიონური ზან-ების ურთიერთქმედება იონურ ოპტიკურ ზონდებთან — კრისტალურ იისფერსა (CV) და მეთილნარინჯთან (MO). კვლევა მოიცავს როგორც პრემიცელურ, ისე პოსტმიცელურ კონცენტრაციულ უბნებს. კერძოდ, გამოკვლეულია შემდეგი მიცელური სისტემები: კათიონური ზანი დოდეცილტრიმეთილამონიუმის ბრომიდი (DTAB), ანიონური ზანი ნატრიუმის დოდეცილის სულფატი (SDS), არაიონური ზანი (1,1,3,3-ტეტრამეთილბუტილ) ფენილ-პოლიეთილენგლიკოლი (TX-114) [319]. აღნიშნული სისტემების ზედაპირული თვისებებისა და სპექტროსკოპიული დახასიათების საფუძველზე გამოვლინდა ოპტიკური სინჯის და ზან-ის შერეული აგრეგატების (კათიონური ზან-ის CMC-მდე ანუ მწკკ-მდე), ოპტიკური სინჯი/ზან-ის იონური წყვილების და ზან-ის მიცელების არსებობა ზემოთ ჩამოთვლილ სისტემებში. ზან-ის საღებავთან ანუ ოპტიკურ სინჯთან აგრეგაციები შესწავლილ იქნა ოსტვალდის სტალაგმეტრული მეთოდით. ექსპერიმენტული შედეგების მიხედვით, ზან-ის წყლიან სისტემებში სხვადასხვა ზან-ისთვის CMC-ის მნიშვნელობები ერთნაირია, როგორც ოპტიკური სინჯების თანაობისას, ასევე მათ გარეშე. ეს ნიშნავს, რომ ოპტიკური სინჯების (MO

და CV) შეტანა სისტემაში არ ახდენს გავლენას ზან-ების ზედაპირულად აქტიურ თვისებებზე, კერძოდ, ზედაპირულ დაჭიმულობაზე და CMC-ზე. განისაზღვრა ოპტიკური სინჯების მოლეკულების ადგილმდებარეობა მათი სპექტრული ქცევის მიხედვით. შესაბამისად, უი-ხილული სპექტრომეტრიის მეშვეობით აღნიშნულ სისტემებში დაფიქსირდა, ურთიერთქმედებები პრე-მიცელურ (ზან-ის მონომერების ურთიერთქმედება ოპტიკური სინჯის მოლეკულებთან) და პოსტ-მიცელურ (ოპტიკური სინჯის მოლეკულების ლოკალიზება მიცელის ზედაპირზე) უბნებში. პირდაპირი მიცელის (R>1) შემთვევაში, ოპტიკური სინჯის მოლეკულები განლაგებულია ზან-ის პოლარულ თავებს შორის, მიცელის გარე გარსზე. კონცენტრაციის პრე-მიცელურ უბანში ზან-ის მონომერებთან ოპტიკური სინჯის მოლეკულები წარმოქმნიან სტაბილურ იონ-წყვილურ კომპლექსს. კონცენტრაციის პოსტ-მიცელურ უბანში ოპტიკური სინჯის ანუ საღებავის მოლეკულები ლოკალიზებულია მიცელის ზედაპირზე. აღნიშნული მოვლენა ყველა სისტემისთვის ერთნაირად გამოვლინდა, შესაბამისად ოპტიკური სინჯი/ზანის წყვილის ტიპი არ ახდენს გავლენას ამ პროცესზე. შებრუნებულ მიცელურ სისტემებში (R<1), კონცენტრაციის პოსტ-მიცელურ უბანში, ერთნაირი მუხტის ოპტიკური სინჯი/ზან წყვილის შემთხვევაში, სინჯის მოლეკულები ლოკალიზებულია მიცელის გარსში ზან-ის ნახშირწყალბადურ ჯაჭვებს შორის ჰიდროფილურ ჯგუფებთან ახლოს, იმ დროს როცა არაიონური ზან-ისა და სხვადასხვა მუხტის ოპტიკური სინჯი/ზან სისტემისთვის, ოპტიკური სინჯი ლოკალიზდება ზან-ის ოქსიეთილენურ თავურ ჯგუფებს შორის და მიმართულია მიცელის წყლის წვეთის ცენტრისკენ. კათიონური DTAB-ის პრე-მიცელურ უბანში MO-ს SO_3^- ანიონების ზემოქმედებით ხდება DTAB-ის ფლოკულაცია, რაც ელექტრონული სპექტრის რეგისტრაციას ხელს უშლის. პოსტ-მიცელურ უბანში აღინიშნება ჰიპსოქრომული წანაცვლება (463-დან 433 ნმ-მდე), რაც მიუთითებს ოპტიკური სინჯის მოლეკულების ლოკალიზაციაზე (ინტეგრაციაზე) DTAB-ის პირდაპირი მიცელების გარსში. შედეგად ადგილი აქვს ოპტიკური სინჯის MO-ს მოლეკულისგან და ზან-ის მონომერისგან იონური წყვილის ფორმირებას, რაც გამოწვეულია დიდ მანძილზე მოქმედი ელექტროსტატიკური ძალების და მცირე მანძილებზე მოქმედი ჰიდროფობური ურთიერთქმედებების ურთიერთგავლენით

[259,260,261]. DTAB-ს მიცელურ სისტემაში ოპტიკური სინჯის CV-ის თანაობისას, ზან-ის კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად, აღინიშნება მცირე ბატოქრომული გადანაცვლება (583-დან 586 ნმ-მდე), რასაც განაპირობებს DTAB-ს იონის (დოდეცილ ტრიმეთილ ამონიუმის იონი) ალკილური ჯაჭვის და კათიონური ოპტიკური სინჯის CV-ს ფენილური ბირთვების ელექტროსტატიკური განზიდვა და ჰიდროფობური ურთიერთქმედება, შედეგად ადგილი აქვს CV-ს სოლუბილიზაციას DTAB-ს მიცელებში [262]. რაც შეეხება SDS-ის სისტემას, ფიქსირდება ჰიპსოქრომული წანაცვლება, რომელიც ანიონური MO-ს შემთხვევაში რეგისტრირდება 463 ნმ-დან 460 ნმ-მდე. ეს მოვლენა შეიძლება აიხსნას MO-ს მოლეკულებში არომატულ რგოლებს შორის π–π ურთიერთქმედებით და J-აგრეგატების (თავი–კუდი სტრუქტურების) ფორმირებით, რაც ასახავს მოლეკულური სისტემის ორგანიზებულ სტრუქტურას [263]. კათიონური ტრიფენილმეთანის საღებარის CV-ის წყალხსნარში, შთანთქმის პიკის მაქსიმუმი აღინიშნება 583 ნმ-ზე, ხოლო მხარი — 532 ნმ-ზე, რაც გამოწვეულია სხვადასხვა იზომერების წონასწორობით. მხარის წარმოქმნის მიზეზი შეიძლება აიხსნას იმ შემთხვევაში, თუ ვივარაუდებთ ორი ფუნდამენტური იზომერის არსებობას: ბრტყელი სტრუქტურის იზომერი (583 ნმ) ძირითად მდგომარეობაში და პირამიდული სტრუქტურის იზომერი (532 ნმ), რომელშიც ცენტრალური ატომის სამი ბმა მოღუნულია [262]. ასევე გათვლილია ბრტყელი და პირამიდული სტრუქტურების მაქსიმალური ფარდობა. ზან-ის დაბალ კონცენტრაციაზე (8mM-ზე ნაკლები) იზომერების შთანთქმის თანაფარდობა ნაკლებია 1-ზე, რაც ზან-ის მონომერის CV-ის პირამიდულ იზომერთან ბმული კომპლექსების ფორმირებაზე მიუთითებს, ხოლო ზან-ის მაღალ კონცენტრაციაზე (8–40 mM) ფარდობა 1-ს აღემატება, რაც წყალში მიღებულ მონაცემებს ემთხვევა. აღნიშნული გარემოება მიუთითებს, რომ კრისტალური იისფერი CV, სოლუბილიზირებულია SDS-ის მიცელებში, რაც გამოწვეულია CV-ის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით SDS-ის მიცელებთან. ანიონური ზან-ის შემთხვევაში, CV-ის მოლეკულები არის არა საპირისპირო იონების როლში, არამედ ჩანერგილია მიცელის წყლით მდიდარ შტერნის შრეში „სენდვიჩის“ ტიპის განლაგებით. ეს უზრუნველყოფს არა მარტო ($=N^+(CH_3)_2$) ჰიდროფილური ჯგუფის ჰიდრატაციას, არამედ საღებარის არომატული

ბირთვის სოლუბილიზაციას SO_3^- ჯგუფით ვან-დერ-ვაალსის ურთიერთქმედებების საფუძველზე ზან-ის მეზობელ ჯაჭვებსა და საღებარის ორგანულ ნაწილს შორის (ჰიდროფობური ძალები). ასეთ შემთხვევაში, ქრომოფორის მიკროგარემო იცვლება და ეს არის სწორედ სპექტრული ცვლილებების ძირითადი მიზეზი [264]. არაიონური TX-114 მიცელურ სისტემაში, ანიონური MO-ს შთანთქმის მაქსიმუმი ინაცვლებს ჰიპსოქრომულად 463 ნმ-დან 433 ნმ-მდე. კათიონური CV-ს ოპტიკური სინჯების შთანთქმის მაქსიმუმი ასევე განიცდის ჰიპსოქრომულ გადანაცვლებას პრე-მიცელურ უბანში 583 ნმ-დან 579 ნმ-მდე, პოსტ-მიცელურ უბანში უბრუნდება შთანთქმის მაქსიმუმს. აღნიშნული წანაცვლებები ორივე საღებარის შთანთქმის სპექტრში შეესაბამება ქრომოფორის მოლეკულის გარშემო მიკროსტრუქტურის ცვლილებას, რაც შესაძლოა აიხსნას ოპტიკური სინჯების ფენილის ბირთვისა და პოლიოქსიეთილენური ფენილის ეთერულ ნაწილს შორის ურთიერთქმედებით. საღებარის არაპოლარული ნაწილი მიცელის ჰიდროფობურ ჯიბეშია ლოკალიზებული, რაც გავლენას ახდენს მოლეკულურ განაწილებაზე მიცელებში. ოპტიკური სინჯების არაპოლარული ნაწილი ლოკალიზებულია მიცელის ჰიდროფობურ ბირთვში, პოლარული ნაწილი კი იკავებს ადგილს ზან-ის თავური ჯგუფის უბანში. ანიონური MO-ს საღებავის შემთხვევაში, დაფიქსირდა უფრო გამოხატული ჰიპსოქრომული გადანაცვლება, რაც დაკავშირებულია TX-114-ის ეთერული ბმების სუსტ კათიონურ თვისებებთან. შედეგად, ამ შემთხვევაში ანიონური საღებარის მუხტი განსაზღვრავს მიცელის მიკროგარემოს სტრუქტურას [314]. შესწავლილია ოპტიკური სინჯების მუხტის გავლენა მათ სპექტრულ ქცევაზე. შედეგები აჩვენებს, რომ სპექტრული ქცევისთვის უფრო მნიშვნელოვანია ოპტიკური სინჯების მოლეკულური სტრუქტურა და არა მათი მუხტი სხვადასხვა ზან-თან წყვილში. კერძოდ, ოპტიკური სინჯების მოლეკულურ და იონურ ფორმებსა ან საღებავის იზომერებს შორის განსხვავებული წონასწორობის არსებობა ნაკლებ მნიშვნელოვანია, ვიდრე ოპტიკური სინჯების მოლეკულური სტრუქტურა. განაწილების კოეფიციენტი, K_x, მიცელურ და თავისუფალი წყლის ფაზებს შორის, ოპტიკური სინჯის განაწილების განსაზღვრისთვის, მნიშვნელოვან პარამეტრს წარმოადგენს [265-266]. მიღებულ შედეგებში ΔG^0-ის უარყოფითი მნიშვნელობები

გვიჩვენებს, რომ მეთლნარინჯის და კრისტალური იისფერის განაწილების პროცესები მიცელურ და თავისუფალი წყლის ფაზას შორის მიმდინარეობს სპონტანურად და წარმოადგენს ეგზოთერმულ პროცესს. ასევე, პრე-მიცელურ უბანში, ზედაპირული დაჭიმულობის რიცხვითი მნიშვნელობების მიხედვით გამოთვლილია ბმის წონასწორული კონსტანტები. წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობები არაიონური ზან/საღებავი სისტემებში ოდნავ მაღალია, ვიდრე იონური ზან/საღებავი სისტემებში. ეს ახსნილია იმით, რომ არაიონურ მიცელებში, უფრო ძლიერია ოპტიკური სინჯის სოლუბილიზაციის პროცესი, ვიდრე იონურ მიცელებში, ანუ უფრო ძლიერია საღებავის ზან-თან შეკავშირების ტენდენცია. აქედან გამომდინარე, ჩამდინარე წყლებიდან საღებავების ექსტრაქციისთვის ოპტიმალური მიკროგარემო არის არაიონური ზანი/საღებავი/წყალი სისტემა, რადგან საღებავის შეკავშირება ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების მიცელებთან უფრო სწრაფია ($\Delta G^0<0$) და უფრო მარტივი ($K\approx1$) პროცესია. შედეგებმა ცხადყო, რომ მიცელური სტრუქტურების ტოპოგრაფია და ოპტიკური სინჯის ლოკალიზაციის ვარიაციები პირდაპირ არის დამოკიდებული ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების ტიპზე და მათ მუხტზე. ზან-ის მოლეკულების სტრუქტურული და ელექტროქიმიური მახასიათებლები განსაზღვრავს, როგორ ლაგდება ოპტიკური სინჯი მიცელის პოლარულ ან ჰიდროფობურ ნაწილებში. გარდა ამისა, რეგიონული განსხვავებები მიცელური სტრუქტურების დინამიკაში მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს მოლეკულური ურთიერთქმედებების პროცესზე და სინჯის მოლეკულების სტაბილურობაზე.

კარმენ ბლანკოს მიერ შესწავლილია სოლუბილიზირებული MO-ს, როგორც მოლეკულური სინჯის, უი-ხილული შთანთქმის სპექტრები AOT-ის წ/ზ ტიპის მიკროემულსიის წყლის წვეთებში [317]. მიკროემულსიის წყლის ჯიბის დიელექტრიკული კონსტანტები განისაზღვრა MO-ს შთანთქმის სპექტრში შთანთქმის მაქსიმუმის მდებარეობის მიხედვით. ამასთანავე, მიკროემულსიაში სოლუბილიზირებული წყლის შემცველობის მატებასთან ერთად სისტემის პოლარობა იზრდება. როგორც დადაგინდა, პოლარობა ასევე მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული გამოყენებული გამხსნელის ბუნებაზე. კერძოდ, MO-ს შთანთქმის

მაქსიმუმი ბატოქრომულად გადაინაცვლებს გამხსნელის პოლარობის ზრდასთან ერთად. მიკროემულსიის წყლის ჯიბის პოლარობის შესასწავლად გამოიყენეს 420 ნმ-ზე არსებული ზოლი, როგორც ყველაზე მგრძნობიარე პოლარობის ცვლილებებზე. შთანთქმის აღნიშნული ზოლი დაშალეს მინიმუმ გაუსის სამ პიკად. პოლარობის MO-ის შთანთქმის სპექტრზე პოლარობის ზემოქმედების რაოდენობრივი შეფასების მიზნით, გამოიყენეს მაკრაეს მიერ შემუშავებული მოდელი, რომელიც მეორე რიგის პერტურბაციის თეორიის საფუძველზე ითვლის ელექტრონული მდგომარეობის ენერგიებს ხსნარში, რომელიც შეიცავს გამხსნელის N მოლეკულას და ქრომოფორის ერთ მოლეკულას [267]. მოწოდებული განტოლება იყენებს გამხსნელის დიელექტრიკულ კონსტანტასა (Ɛ) და გარდატეხის მაჩვენებელს (n_D) ელექტრონული ზოლის პოზიციის გამოსათვლელად ტალღური რიცხვის ერთეულებში [268]. MO-ს სპექტრის ცენტრალური ზოლის მაქსიმუმის სიხშირისა და განტოლებაში A და C პარამეტრების გამოყენებით შეფასდა ოპტიკური სინჯის მიკროგარემო წყლის გულში. შედეგების განსჯით დადგინდა, რომ ყველა შემთხვევაში პოლარობა, რომელიც ასახულია დიელექტრიკული კონსტანტით (ε), იზრდება წყლის შემცველობის ზრდასთან ერთად გარკვეულ W_0-მდე. W_0-ს უფრო მაღალ მნიშვნელობებზე პოლარობა რჩება უცვლელი. იზოოქტანში და ციკლოჰექსანში მომზადებული მიკროემულსიების წყლის წვეთების დიელექტრიკული კონსტანტა Ɛ დაბალია სუფთა წყლის Ɛ-თან შედარებით. იგივე ვითარება შეინიშნება ტოლუოლის შემთხვევაშიც. რადგან MO არის ანიონური მოლეკულა, ელექტროსტატიკური განზიდვა ანიონურ ფაზათა გამყოფ ზედაპირთან მნიშვნელოვან როლს თამაშობს, ამიტომ აღნიშნული ოპტიკური სინჯის ადგილმდებარეობა წყლის ჯიბის შიდა ფენაშია. MO-ს მიკროგარემოში დიელექტრიკული მუდმივას მნიშვნელობების შედარებისას დაიკვირვება მათი ზრდა შემდეგი თანმიმდევრობით: ციკლოჰექსანი < იზოოქტანი < ტოლუოლი. წყლის მოლეკულების შეზღუდული მოძრაობა, რომელიც პოლიმერულ ჯაჭვებთან მათი ასოციაციის შედეგად ხდება, სავარაუდოდ პასუხისმგებელია დიელექტრიკული კონსტანტას დაბალ მნიშვნელობაზე, რომელსაც განსაზღვრავს მეთილნარინჯი (MO).

მეცნიერი გირის მიერ შესწავლილია ფლუორესცენტული აზო საღებავის, მეთილნარინჯის (MO), სპექტროსკოპიული თვისებები წყლიან ხსნარებში, 10^{-3} M და 10^{-6} M კონცენტრაციებზე [318]. მეთილნარინჯის მოლეკულაში ორი ქრომოფორული ჯგუფია: ორი ფენილი და ერთი აზო ჯგუფი. ბენზოლის ბირთვები ერთმანეთთან დაკავშირებულია აზო-ხიდით.ფენილის ბირთვებთან დაკავშირებულია დამატებითი $(CH_3)_2N$ და SO_3Na ჯგუფები. მეთილნარინჯის მოლეკულური სტრუქტურა ზუსტად ემთხვევა აზობენზოლის სტრუქტურას, გარდა დამატებითი ქრომოფორული ჯგუფებისა. აზობენზოლის შთანთქმის ზოლების შედარება მეთილინარინჯის ზოლებთან სასარგებლო აღმოჩნდა მეთილნარინჯის შთანთქმის პიკებში ჩართული გადასვლების დასადგენად. ნაერთის შთანთქმის სპექტრში 10^{-4} M კონცენტრაციაზე, ტალღის სიგრძის სპექტრულ დიაპაზონში 220-650 ნმ, ორი შთანთქმის ზოლია 270 ნმ და 463 ნმ-ზე.შთანთქმის ზოლი, რომელიც დაიკვირვება 270 ნმ-ზე ასიმეტრიული და ფართეა, რაც გამოწვეულია ამ შთანთქმის ზოლში სხვადასხვა ელექტრონული გადასვლებით. აბსორბციული ზოლი აზობენზოლში, რომელიც დაიკვირვება 420 ნმ-ზე, დამატებითი ფუნქციონალური ჯგუფების, როგორიცაა $(CH_3)_2N$ და SO_3Na, შეყვანის შედეგად ბატოქრომულ წანაცვლებას განიცდის, რაც გამოწვეულია რეზონანსული ეფექტით [269].

შესწავლილია მეთილნარინჯის ვიზუალური სპექტრები სხვადასხვა გამხსნელებში და ჰიდროფობური ბმის ადგილების მიხედვით. მეთილნარინჯის (MO) და p-ამინოფენილაზობენზოლების ანალოგების აბსორბციული მრუდები სხვადასხვა ორგანულ და წყალ-ორგანულ გამხსნელებში შედგება ორი ერთმანეთის ძლიერად გადაფარვადი ზოლისგან. სუსტ მჟავა არეში, ხარის შრატის ალბუმინთან (BSA) [270,271], და ადამიანის შრატის ალბუმინთან (HSA) შეკავშირება [272], ასევე ზანების მიცელებთან [273,274] დაკავშირება, იწვევს შთანთქმის მაქსიმუმის გადანაცვლებას უფრო მაღალ სიხშირეებზე, წანაცვლება შესაძლებელია გაორმაგდეს, თუ MO-ს წყლიან ხსნარებში შევიტანთ ეთანოლს [276,278]. სუსტ ტუტე არეში HSA-თან შეკავშირება ანომალურია, შთანთქმის მრუდი წაინაცვლებს უფრო დაბალი სიხშირეებისკენ, თუმცა ინტენსიურობა იზრდება [279]. ბროდის და მისი თანამშრომლების მიხედვით MO-ს შთანთქმის მრუდი შედგება ორი გადაფარვადი

ზოლისგან, სადაც დაბალი სიხშირის კომპონენტი წარმოიქმნება როგორც სოლვატისგან, რომელიც შეიცავს წყალბადური ბმას წყალსა და აზო-ჯგუფებს შორის [276]. დაბალი სიხშირის კომპონენტი შეესაბამება სოლვატის $\pi_1+\pi_1^*$ გადასვლას, სადაც სპეციფიური წყალბადური ბმა ფორმირდება გამხსნელსა და აზო ჯგუფის აზოტის ატომებს შორის, ხოლო მაღალი სიხშირის კომპონენტი ასახავს სოლვატის $\pi_1+\pi_1^*$ გადასვლას, სადაც აღნიშნული ურთიერთქმედება არ შეინიშნება. შედეგების მიხედვით შთანთქმის მაქსიმუმის წანაცვლება, რომელიც თან ახლავს ცილის ან მიცელასთან შეკავშირების პროცესს, უნდა აიხსნას როგორც წონასწორობის წანაცვლების შედეგი, და არა როგორც გადასვლის ენერგიის წანაცვლებით გამოწვეული. MO-ს წყალხსნარების და მათი ეთანოლიანი 25% (მოლური) ხსნარების მეორე რიგის წარმოებულების სპექტრებმა აჩვენა მინიმუმები დაახლოებით 21000 და 24000 $სმ^{-1}$ სიხშირეებზე, რაც შეესაბამება კომპონენტების მაქსიმუმების სიხშირეებს, რომლებიც მიღებულია რეგრესიული ანალიზით მიღებული გარჩევითობის საფუძველზე. კვლევებმა აჩვენა, რომ მრავალკომპონენტიანი სისტემების მაღალი რიგის წარმოებულების სპექტრები, სადაც ზოლები ერთმანეთს ედება, მნიშვნელოვნად ამარტივებს, როგორც ინდივიდუალური კომპონენტების აღმოჩენას, ასევე მათი სიხშირეების ზუსტ განსაზღვრას [280,281]. კომპონენტთა სპექტრული გარჩევადობა იზრდება იმ შემთხვევაში, როდესაც ერთ-ერთი კომპონენტი დომინანტურ პოზიციას იკავებს, ხოლო შემდგომში მცირდება, რადგან მეორეხარისხოვანი კომპონენტი მხოლოდ მცირე წვლილს შეიტანს მრუდის მთლიან პროფილში. MO-ს შთანთქმის მრუდები 47.8 მოლ% ეთანოლი-წყალი და 50% ეთილენგლიკოლი/წყალი სისტემებში ჩაწერეს შემდეგ ტემპერატურებზე: 45°C, 0°C, (-30)°C და (-60)°C. ორივე შემთხვევაში, ტემპერატურის დაწევამ გაზარდა დაბალი სიხშირის კომპონენტის ინტენსიურობა მაღალი სიხშირის კომპონენტთან შედარებით და გამოიწვია ზოლის სიგანის მოსალოდნელი შემცირება. ორივე ზოლმა გადაინაცვლა ოდნავ უფრო დაბალი სიხშირეებისკენ. კვლევებით დადასტურდა, რომ ორი გადაფარული ზოლის არსებობა დამახასიათებელია მხოლოდ p-ამინო ნაწარმებისთვის [276]. გამოთვლილია MO-ს აზონიუმის იონის pKa, რომელიც შეადგენს +3.6-ს. შიგამოლეკულური წყალბადური ბმების მქონე საღებარების [282]

შთანთქმის მრუდები სპირტი/წყლის ნარევებში აჩვენებდა დაბალი სიხშირის ზოლებს, რომლებიც ან ნაწილობრივ გამოყოფილი მხრით ფიქსირდებოდა, ან ცალკე ზოლის სახით. შიგამოლეკულური წყალბადური ბმების მქონე საღებარების შთანთქმის მრუდებში დაბალი სიხშირის კომპონენტების ფარდობითი ინტენსივობების თანმიმდევრობა მიყვება წყალბადური ბმების ფარდობით სიძლიერეს, რაც აისახება pK_a-ს განსხვავებულ მნიშნელობებში [282]. განსაზღვრულია დაბალი სიხშირის (I_1) და მაღალი სიხშირის (I_2) კომპონენტების ინტენსიურობა სხვადასხვა სუფთა გამხსნელებში, ასევე დიელექტრიკული კონსტანტების და ზედაპირული დაჭიმულობების მნიშვნელობები. განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს გამხსნელის პოლარობის ორ ემპირიულ პარამეტრს, რეიჩარტის და დიმროთის E სიდიდეს, აგრეთვე ჰილდებრანდის δ სიდიდეს, რომლებიც გამხსნელის პოლარობის პარამეტრებსა და სპექტროსკოპიულ მონაცემებს შორის კორელაციისთვის გამოიყენება [283]. E სიდიდე, ბეტაინის სინჯის გამოყენების შემთხვევაში, გამხსნელის მიერ გამოწვეული სიხშირის გადანაცვლებებია და ითვლება, რომ მოიცავს წყალბადური ბმების ეფექტს, რომელიც წარმოიქმნება გამხსნელთან ურთიერთქმედებისას. ჰილდბრანდის δ-ს მნიშვნელობები წარმოადგენს კოჰეზიური ენერგიის სიმკვრივიდან კვადრატულ ფესვს და ითვლება, რომ მისი მნიშვნელობები პროპორციულია იმ ენერგიისა, რომელიც საჭიროა გამხსნელის ღრუს ფორმირებისთვის. *Y*-სთან არსებული კორელაცია მიუთითებს, რომ იგივე ძალები, რომლებიც განაპირობებენ ზედაპირული ენერგიების მაღალ მნიშვნელობებს (გამხსნელი-გამხსნელის ურთიერთქმედებები), ასევე ხელს უწყობენ გამხსნელსა და ნიმუშს შორის წყალბადური ბმების ურთიერთქმედებების გაძლიერებას. MO-ს სპექტრულ პარამეტრებში დარღვევების უმეტესობა შეინიშნება წყლის მაღალი შემცველობის მქონე სისტემებში, რაც მიუთითებს, რომ ეს ოპტიკური სინჯი ხელს უწყობს გამხსნელების გარკვეულ დახარისხებას გამხსნელების შერეულ სისტემებში. წყლის მაღალი შემცველობის სისტემებში (კომპოზიციებში) ექსტრემუმები და პლატოები მიუთითებს იმაზე, რომ თითოეულ შემთხვევაში ორგანული გამხსნელის თავდაპირველი დამატება აძლიერებს წყალბადური ბმების ურთიერთქმედებას გამხსნელსა და ოპტიკურ სინჯს შორის. MO-ს დაყოფილი

ზოლების სპექტრულ თვისებებში ექსტრემუმების არსებობა წყლისა და სპირტის ნარევებში საკმაოდ მსგავსია იმ ექსტრემუმებისა, რომლებიც ნაპოვნია ამ ნარევების სხვა მრავალ თვისებაში, როგორც ნიმუშების გარეშე [37,38], ისე მისი თანაობისას [284]. სპექტრული ცვლილება, რომელიც თან ახლავს MO-ს BSA-სთან შეკავშირებას ან მიცელაში სოლუბილიზაციას, უფრო გამოწვეულია წყლიან გამხსნელთან სპეციფიკური ურთიერთქმედების (წყალბადური ბმა) შემცირებით, ვიდრე პოლარობის ცვლილებით. აქედან გამომდინარე, MO შთანთქმის მრუდის მთლიანი ცვლილება შეიძლება აიხსნას, როგორც ძირითადი მდგომარეობის წონასწორული პოზიციის წანაცვლება სოლვატირებულ ნაწილაკებს შორის, და არა როგორც ერთი ნაწილაკის გადასვლის ენერგიის ცვლილება, როგორც შემოთავაზებულია უილიამსონის და კორვინის მიერ [285,274]. მიუხედავად იმისა, რომ შეკავშირების ადგილი შესაძლოა ნაკლებად პოლარული იყოს, ვიდრე წყლის გარემო, მეცნიერები მაინც არ თვლიან აღნიშნულ ფაქტს სპექტრული ცვლილების მიზეზად. ამრიგად, MO-ს მაღალი სიხშირისა და დაბალი სიხშირის ზოლების თანაფარდობა, სადაც MO მთლიანად არის ბმული BSA-თან შეადგენს 2.4-ს. აღნიშნული თანაფარდობა კი შეესაბამება 30 (მოლური %) ეთანოლის, 8 (მოლური %) ტერტ-ბუტილის სპირტის, 15 (მოლური %) დიოქსანის, 40 (მოლური %) DMF-ისა და DMSO-ს. ანალოგიურად, 0.002 M HTAB-ს ხსნარში (CMC 9.1×10^{-4} M) ინტენსიურობის თანაფარდობა შეადგენს 8.4-ს, რაც შეესაბამება დაახლოებით 84 (მოლური %) ეთანოლში ან 42 (მოლური %) დიოქსანში მიღებულ თანაფარდობას [286]. ეს მიუთითებს, რომ მიცელაში ოპტიკური სინჯის გარემო ნაკლებად არის „წყლის მოყვარული“, ვიდრე მისი ბმის ადგილის გარემო BSA-ზე. თუმცა, შერეულ გამხსნელებში სპექტრული თვისებების შედარების საფუძველზე, შეუძლებელია გარემოს „პოლარობის“ რიცხვითი შეფასება.

სილვას ჯგუფის მიერ შესწავლილია ფაზათაშორისი გამყოფი ზედაპირის თვისებები და გამხსნელის გავლენა AOT/n-ჰეპტანის და ბენზოლის, ასევე ბენზილ-ნ-ჰექსადეცილდიმეთილამონიუმ ქლორიდი(BHDC)/ბენზოლის შებრუნებული მიცელები, ოპტიკური სინჯის MO-ს გამოყენებით. კამლეტ-ტაფტის სოლვატოქრომული შედარების მეთოდის (KTSCM) ანალიზი გვიჩვენებს, რომ MO-ს

შთანთქმის სპექტრი გადანაცვლდება უფრო გრძელი ტალღის მიმართულებით, როცა გამხსნელის პოლარობა–პოლარიზებადობა (π*) და გარემოს წყალბად-დონორული უნარი (α) იზრდება [287]. MO თითქმის 3-ჯერ უფრო მგრძნობიარეა π* პარამეტრის მიმართ, ვიდრე α პარამეტრის მიმართ, რაც ლოგიკურია, რადგანაც მოლეკულა მაღალი პოლარიზებადობით გამოირჩევა გაფართოებული რეზონანსის შედეგად. MO, ნ-ჰეპტანის და AOT-ის საფუძველზე მომზადებული შებრუნებული მიცელების ფაზათაგამყოფ ზედაპირზე ლოკალიზდება და არა წყლის წვეთში, მიუხედავად AOT-ის და მოლეკულური სინჯის უარყოფითი მუხტისა [284]. სიტუაცია სრულიად განსხვავებული აღმოჩნდა, როდესაც წყლის რაოდენობა შეიცვალა ზან-ის კონცენტრაციის მუდმივობის პირობებში. 0.1M BHDC/ბენზოლის შებრუნებულ მიცელებში წყლის დამატებისას მეთილნარინჯის შთანთქმის მაქსიმუმი მცირედით შეიცვალა (417-დან 419 ნმ-მდე), თუმცა არც ერთხელ არ მიუღწევია სუფთა წყალში დაფიქსირებული მაქსიმალური მნიშვნელობისთვის (467ნმ). ანალოგიური ტენდენცია დაფიქსირდა 0.3M AOT/ბენზოლის შებრუნებულ მიცელებშიც. ამგვარად, ოპტიკური სინჯი MO, AOT/n-ჰეპტანის შებრუნებულ მიცელაში ურთიერთქმედებს წყალთან წყალბადური ბმების მეშვეობით და ჰიდრატირდება W=10-მდე, რის შემდეგადაც ამ ურთიერთქმედების გამო, MO რჩება მიმაგრებული ფაზათაშორის გამყოფ ზედაპირზე. განსხვავებული სიტუაციაა გამხსნელად ბენზოლის გამოყენებისას. შედეგებმა აჩვენა, რომ MO ძნელად ურთიერთქმედებს ჰიდრატირებულ წყალთან, მიუხედავად იმისა, რომ სისტემებში გამოყენებული W_0-ს მაღალი მნიშვნელობები არ იწვევს სისტემის კოლაფსს, კერძოდ, AOT-ისთვის $W_0 \approx 12$ და BHDC-ის $W_0 \approx 19$. გამომდინარე აქედან, ანიონურ AOT/ბენზოლის შებრუნებულ მიცელებში MO ურთიერთქმედებს ფაზათაშორის გამყოფ ზედაპირზე მყოფ წყალთან, მაგრამ ნაკლებად, ვიდრე მაშინ, როდესაც n-ჰეპტანი გამოიყენება ზეთის ფაზად. კათიონურ BHDC-ის შებრუნებულ მიცელებში, რადგან MO ატარებს უარყოფით მუხტს, ხოლო BHDC-ის პოლარული თავი დადებითად დამუხტულია, სავარაუდოა, რომ კულონური ურთიერთქმედება განაპირობებს MO-ს მიმაგრებას მიცელის ფაზათაშორის გამყოფ ზედაპირზე. ამ ურთიერთქმედებაზე არ ახდენს გავლენას

წყლის რაოდენობის მატება შებრუნებულ მიცელაში, რის შედეგადაც სპექტრები უცვლელია W_0-ს მატების მიუხედავად. გარდა ამისა, MO-ს შთანთქმის ტალღის სიგრძის მაქსიმუმის გათვალისწინებით AOT/ბენზოლის ან BHDC/ბენზოლის შებრუნებულ მიცელებში (ორივეში 417 ნმ-ია), მიჩნეულია, რომ MO მდებარეობს შებრუნებული მიცელის ზეთის მხარეს, სადაც ის აღიქვამს ნაკლებ პოლარულ გარემოს, ვიდრე AOT/n-ჰეპტანში. ამ ბოლო სისტემაში, შთანთქმის ზოლი 467 ნმ-ზე აჩვენებს, რომ MO მიცელის ფაზათა გამყოფი ზედაპირის წყლის მხარეს მდებარეობს, ყოველთვის გრძნობს უფრო პოლარულ და უფრო წყალბადური ბმების დონორულ გარემოს. როგორც ჩანს, AOT-ის და BHDC შებრუნებულ მიცელებში, MO პრაქტიკულად არ ურთიერთქმედებს ფაზათაშორის გამყოფ ზედაპირთან მყოფ წყალთან წყალბადური ბმების მეშვეობით, რადგან ის ვერასოდეს აღწევს იმ მნიშვნელობას, რაც მას აქვს სუფთა წყალში. წარმოდგენილი შედეგები და ადრე მიღებული შედეგები [284] მიუთითებს, რომ AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში, MO ძირითადად დაკავშირებულია Na^+-ის საწინააღმდეგო იონთან, ხოლო BHDC-ის შებრუნებულ მიცელებში ურთიერთქმედებს ზან-ის დადებით მუხტთან [284]. სილვას ჯგუფის მიერ, ასევე შესწავლილია ზან-ის პოლარული ჯგუფის და ზეთის ფაზის გავლენა სხვადასხვა ციკლოდექსტრინების (CDs) {α-CD,β-CD,γ-CD, დეკენილსუქცინილ-β-CD (Mod-β-CD)-ის, ჰიდროქსიპროპილ-β-CD-ის (hp-β-CD)}-ის სოლუბილიზაციაზე სხვადასხვა შებრუნებულ მიცელებში, კერძოდ, AOT/წყალი/ბენზოლი და BHDC/წყალი/ბენზოლი, რომელიც შედარდა AOT/წყალი/n-ჰეპტანის შებრუნებული მიცელების წინა კვლევის შედეგებს. შედეგები აჩვენებს, რომ შებრუნებული მიცელები ქირალური მოლეკულებით, როგორიცაა ციკლოდექსტრინები, შეიძლება წარმოიქმნას იმავე აგრეგატებში. ამ პროცესში ციკლოდექსტრინი ურთიერთქმედებს „სტუმარ“ მოლეკულასთან ორგანულ გარემოში, როგორიცაა შებრუნებული მიცელები. თუმცა, ყველა ციკლოდექსტრინი(CD) ერთიანდება ბენზოლი/BHDC/წყლის შებრუნებულ მიცელებში $W_0 > 10$ პირობებში, ხოლო hp-β-CD იხსნება უკვე $W_0 = 0$-ზეც. რაც შეეხება AOT/წყალი/n-ჰეპტანის შებრუნებულ მიცელურ სისტემებს, აქაც შესაძლებელია hp-β-$CD_{5.7}$ -ის და Mod-β-CD-ს სოლუბილიზაცია $W_0 > 20$-ზე [284].

შედეგები ახსნილია AOT და BHDC შებრუნებული მიცელების ფაზათაშორისი წყლის სტრუქტურების ცნობილ განსხვავებებზე და მეორადი ჰიდროქსილის ჯგუფის (ციკლოდექსტრინის ფართო მხარე) ელექტრონულად მდიდარი უბნის საფუძველზე, რაც ხელს უწყობს ყველა ციკლოდექსტრინის სოლუბილიზაციას BHDC შებრუნებულ მიცელებში. უი-ხილულ უბანში MO-ს შთანთქმის სპექტრებმა აჩვენეს, რომ CD-ის შემცველი ხსნარის λmax იგივეა, ისევე როგორც მის გარეშე, რაც მიუთითებს კომპლექსის ფორმირებაზე შებრუნებული მიცელის ფაზათაშორის გამყოფ ზედაპირზე და არა წყლის წვეთის ცენტრში, სადაც კომპლექსის შთანთქმის მაქსიმუმი 450 ნმ-ია [284]. უი-ხილული სპექტროსკოპიის და წრიული დიქროიზმის დახმარებით, გაკეთდა დასკვნა, რომ ბუნებრივი ციკლოდექსტრინების განლაგება, რომელიც შესაძლოა ერთ-ერთ კიდეზე „ჭიქის“ ფორმის მსგავსი ხდება, ხელს უშლის MO-ს შეღწევადობას CD-ის შიდა არეში (ღრუში). AOT/n-ჰეპტანის შებრუნებულ მიცელებში, MO აღწევს CD-ის ღრუებში და მასში ორიენტირდება ღერძული (გასწვრივი) მიმართულებით. ამასთან ერთად, აღმოჩნდა, რომ ზეთის ფაზის ანუ გამხსნელის და ზან-ის შეცვლა მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ციკლოდექსტრინების და შებრუნებული მიცელების ურთიერთქმედებაზე.

2.3.5. დიფერენციალურ-მასკანირებელი კალორიმეტრია

მიკროემულსიების კვლევა დიფერენციალურ-მასკანირებელი კალორიმეტრიული (DSC) მეთოდით საშუალებას იძლევა დადგინდეს თავისუფალი და ბმული წყლის, აგრეთვე გაუყინვადი და გაყინვადი ბმული წყალის სხვადასხვა თანაფარდობით არსებობა განსახილველ ტემპერატურულ ინტერვალში; წყლის კონცენტრაციისა და ელექტროლიტების დანამატების ძლიერი გავლენა მიკროემულსიების სტრუქტურასა და შედგენილობაზე. დიფერენციალურ-მასკანირებელი კალორიმეტრიული კვლევების შედეგად მიღებული მონაცემები გარკვეულ წარმოდგენას იძლევა მიკროემულსიების სტრუქტურაზე, მათში შემავალი წყლის მდგომარეობაზე, რაც თავის მხრივ, ხელს უწყობს მრავალი ბიოქიმიური

რეაქციის არსში გარკვევას, რომლებიც მიმდინარეობს ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების ფაზათაგამყოფ ზედაპირებზე.

დიფერენციალური სკანირების კალორიმეტრი ან შემოკლებით DSC (დსკ) საკმაოდ მარტივი მოწყობილობაა. მას აქვს ორი კონტეინერი (მცირე ზომის ვანა, ამაორთქლებელი), ერთი განკუთვნილია გამოსაკვლევი ნიმუშისთვის, მეორე არის შესადარებელი კონტეინერი, რომელსაც ცარიელს ტოვებენ. ორივე კონტეინერი დევს გამაცხელებელზე. ხელსაწყოს მართვის სისტემას ეძლევა ბრძანება, რათა ორივე კიუვეტა თავისი საკუთარი გამაცხელებლებით თბებოდეს ერთნაირი სიჩქარით. ცხადია, ნიმუშიანი კიუვეტა მოიხმარს უფრო მეტ სითბოს ტემპერატურის ზრდის სიჩქარის იმავე ხარისხით შესანარჩუნებლად, როგორც ესაა შესადარებელ ცარიელ კიუვეტაში. DSC ექსპერიმენტში იზომება სწორედ ის ჭარბი სითბო, რომელსაც გასცემს გამაცხელებელი ნიმუშიანი კიუვეტის ქვეშ.

ტემპერატურისა და ზან-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულებით მიკროემულსიურ სისტემაში არსებობს სამფაზიანი და ორფაზიანი არეები, ურთიერთუწყვეტი მიკროემულსიები, წყალი/ზეთში და ზეთი/წყალში მიკროემულსიები და ლამელური ფაზა. დსკ-ს საზღვრავენ მეთოდით საზღვრავენ O/W მიკროემულსიიდან ლამელურ ფაზაში და ლამელური ფაზიდან W/O მიკროემულსიაში გადასვლის ფარული სითბო [288].

DSC მეთოდი ფართოდ გამოიყენება მიკროემულსიებში არსებული წყლის მდგომარეობის და მიკროემულსიის სტრუქტურასა და სტაბილურობაზე წყლის გავლენის შესასწავლად [289,290]. ნაჩვენებია, რომ წყალი არსებობს თავისუფალ და ფაზათაშორის მდგომარეობაში, რომელთა ლღობის ტემპერატურაა შესაბამისად 273 K და 263 K. ეგზოთერმული ანალიზით დადგენილია, რომ წყლის დამატებისას ადგილი აქვს სისტემის სტრუქტურულ ცვლილებებს, ხოლო გადაცივების პროცესების საშუალებით შეფასდა წყლის დომინანტური როლი მიკროემულსიების ქცევასა და სტაბილურობაში.

დსკ-ს მეთოდით დადგენილია სხვადასხვა კონცენტრაციულ ინტერვალში განსხვავებული სტრუქტურების, კერძოდ, იზოტროპული მიკროემულსიის და ლიოტროპული ტიპის ორი თხევადკრისტალური სისტემის არსებობა [290].

მიკროემულსიებში წყლის რაოდენობისგან დამოკიდებულებით, შესაძლებელია არაგაყინვადი და გაყინვადი ბმული წყლის არსებობაც [291]. წყალი, რომელიც რჩება გაუყინავი -100 ℃-მდე და -70 ℃-მდე, დაკავშირებულია ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ჰიდროფილურ ნაწილებთან. არაგაყინვადი წყალი ებმის, როგორც პირველი ჰიდრატული შრე ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების მონოშრეს. ბმული წყლის მოლეკულების შემდგომ შრეებს აქვთ ქიმიური პოტენციალის სხვადასხვა ხარისხი და, შესაბამისად, შეიძლება გაიყინოს დაახლოებით -70 ℃ ტემპერატურაზე [291].

აღსანიშნავია, რომ წყლის რაოდენობა გავლენას ახდენს არა მარტო მიკროემულსიების, არამედ მიცელებისა და შებრუნებული მიცელების თერმულ თვისებებზე [289,292]. კერძოდ, წყალი/AOT/იზოოქტანი მიცელურ ხსნარში წყლის შედარებით დაბალ შემცველობაზე დსკ-ს მეთოდით თავისუფალი წყალი არ დეტექტირდება, მაგრამ წყლის უფრო მაღალ შემცველობაზე ღღობის მრუდზე ნათლად ჩანს წყლის ღღობა 273 K-ზე [289]. AOT/წყალი/იზოოქტანი შებრუნებულ მიცელებში შეტანილი ცილა ციტოქრომი-C განსხვავებულად მოქმედებს წყლის სხვადასხვა შემცველობის შებრუნებულ მიცელებზე, კერძოდ, წყლის დაბალი შემცველობის მიცელებში ციტოქრომი-C მნიშვნელოვნად ვერ გამოათავისუფლებს AOT-თან ბმულ წყალს, იგი შებრუნებული მიცელების მასტაბილიზირებელ როლს ასრულებს, ხოლო წყლის მაღალი შემცველობისას ციტოქრომი-C ხელს უწყობს AOT-თან ბმული წყლის მოლეკულების გამოთავისუფლებას [292].

ამგვარად, წყალი დიდ როლს თამაშობს მიკროემულსიების სტრუქტურების ფორმირებაში, მათ სტაბილურობასა და ურთიერთგარდაქმნებში. DSC-ს საშუალებით შესაძლებელია სისტემის თერმული თვისებების შესწავლა. ამისათვის –70 ÷ + 30 ℃ ინტერვალში უნდა ჩატარდეს მიკროემულსიის დსკ-ენდოთერმული და დსკ-ეგზოთერმული ანალიზები განმეორებადი თერმული ციკლებით გაყინვა/ღღობა. უნდა განისაზღვროს კომპონენტთა პირველი რიგის ფაზური გარდაქმნების ტემპერატურა, სითბო და ენტროპიის ცვლილებები, დადგინდეს ბმული და თავისუფალი წყლის თანაარსებობა და თანაფარდობა, აგრეთვე არაგაყინვადი ბმული წყლის არსებობა. შესწავლილი უნდა იყოს გადაცივების პროცესებიც. ამის შემდეგ

უნდა განისაზღვროს წყლის კონცენტრაციისა და ელექტროლიტების დანამატების გავლენა მიკროემულსიების თერმულ თვისებებზე, თავისუფალი და ფაზათაშორისი წყლის, აგრეთვე არაგაყინვადი და გაყინვადი ბმული წყლის შემცველობაზე.

2.3.6. სხვა მეთოდები

ელექტრული გამტარობის მეთოდი (კონდუქტომეტრიული მეთოდი) გამოიყენება შებრუნებული მიცელების სტრუქტურული მახასიათებლების შეფასებისა და სისტემის სხვადასხვა პარამეტრის განსაზღვრისათვის. აღნიშნული მიდგომა საშუალებას იძლევა განისაზღვროს შებრუნებული მიცელის წყლის გულის რადიუსი, წვეთების ეფექტური რადიუსი, მათი რაოდენობა ერთეულ მოცულობაზე, წყლის გულის ეფექტური ზედაპირის ფართობი, ასევე ზანისა და თანა-ზანის მოლეკულების აგრეგაციის რიცხვი თითოეულ წვეთზე ზ/წ ფაზათაშორის გამყოფ ზედაპირზე [293].

შებრუნებული მიცელების შინაგანი დინამიკის კვლევა მჭიდროდაა დაკავშირებული ელექტრული პერკოლაციის მოვლენასთან. როგორც ავღნიშნეთ, ელექტრული გამტარობის გაზომვები მნიშვნელოვანია მიკროემულსიური გამტარობის თეორიული მოდელების შესამოწმებლად. ელექტრული პერკოლაციის პროცესის ბუნების და საფუძვლების კვლევები კარგადაა შესწავლილი. სხვადასხვა სახის დანამატების გავლენა ელგამტარობის პერკოლაციაზე წყალი-ზეთში მიკროემულსიებში ვლინდება ან პერკოლაციის შეგვიანებაში, ან პერკოლაციის ადრე დადგომაში [294]. ცნობილია, რომ წყლის უწყვეტ ფაზაში (ზ/წ ურთიერთუწყვეტი) მიკროემულსიებს გააჩნია ზეთის უწყვეტ ფაზაში (წ/ზ)-თან შედარებით მაღალი ელგამტარობა. ამის საწინააღმდეგოდ, წ/ზ მიკროემულსიების ელგამტარობა ($10^{-6}\div10^{-5}$ Sm^{-1}) შეიძლება უფრო მეტი იყოს, ვიდრე აპოლარული გამხსნელების ტიპიური ელგამტარობა. $10^{-16}\div10^{-12}$ Sm^{-1}გამტარობის მქონე მიკროემულსიების 2 ტიპს აღწერენ. პირველ მათგანში ადგილი აქვს გამტარობის σ, როგორც წყლის მოცულობითი წილის

(Φw) ფუნქციის მკვეთრ ზრდას კრიტიკული მნიშვნელობის ზევით. ეს ტიპი ცნობილია, როგორც პერკოლაციის მქონე მიკროემულსია, რადგანაც მისი ქცევა ისეთივეა, როგორც აღწერილია გამტარობის პერკოლაციურ თეორიაში. σ-ს მკვეთრი ზრდა მიეწერება წყლის პერკოლაციას. მიკროემულსიების მეორე ჯგუფს გააჩნია ბევრად უფრო დაბალი ელგამტარობა, რომელიც ხასიათდება მაქსიმუმისა და მინიმუმის არსებობით; მათ ეწოდება პერკოლაციის არ მქონე მიკროემულსიები. σ -ს მნიშვნელობის პირველი ზრდა შეიძლება აიხსნას ზან-ის დისოციაციის ზრდით წყლის შემცველობის მომატებისას. მაქსიმუმის შემდეგ σ-ს შემცირების მიზეზი შეიძლება იყოს ჰიდრატირებული აგრეგატების ჩანაცვლება მიკროემულსიების წვეთებით; ხოლო σ-ს მინიმუმის შემდგომი მკვეთრი ზრდა - წვეთების კლასტერიზაციით. ცნობილია აგრეთვე, რომ განზავებული წ/ზ მიკროემულსიებისთვის, პერკოლაციის უბანზე მნიშვნელოვნად დაბლა და ზან-ის მუდმივი კონცენტრაციის პირობებში, წვეთის რადიუსზე ელგამტარობის დამოკიდებულების მრუდებს გააჩნია მაქსიმუმი გარკვეულ r_{max}-ზე. ამას შემდეგნაირად ხსნიან: $r<r_{max}$ როდესაც $r<r_{max}$, ელგამტარობა ძირითადად განისაზღვრება წვეთების მუხტით (charge state of droplets), რაც წარმოადგენს წვეთის ზომის ზრდად ფუნქციას; ხოლო, როდესაც, ელგამტარობა ძირითადად დამოკიდებულია წვეთის ძვრადობაზე, რაც წვეთის ზომის ზრდასთან ერთად მცირდება. ნაჩვენებია, რომ ელგამტარობა დამოკიდებულია არა მარტო წვეთის ზომაზე, არამედ წვეთებს შორის საშუალო მანძილზე (ანუ წვეთების კონცენტრაციაზე) [294]. შებრუნებული მიცელების შიდა დინამიკის გამოკვლევა დიდწილად კონცენტრირებულია ელექტრული პერკოლაციის შესწავლაზე. ეს ფენომენი ხასიათდება ელექტროგამტარობის უეცარი ზრდით, როდესაც ტემპერატურა ან დისპერსიული ფაზის მოცულობითი წილი მიაღწევს გარკვეულ მნიშვნელობას - პერკოლაციის ზღურბლს. პერკოლაციური პროცესის ბუნება შესწავლილია მრავალი მკვლევარის მიერ. გაზრდილი ელგამტარობა ახსნილია ზეთის უწყვეტ არეში ამფიფილური ზანებით დასტაბილურებული წყლის წვეთების მრავალრიცხოვანი კლასტერების (ასოციატების) წარმოქმნით. მუხტების (იონების) ადვილი დინება (flow) მიიღწევა მათი გადახტომით (hopping) წვეთიდან წვეთზე ან

მათი გადატანით ,,შერწყმის, მასის გადატანის და მასის მიმოცვლის გზით“. ელგამტარობა (σ), როგორც იონთა გადატანის შედეგი, შეიძლება გაიზარდოს 100-1000-ჯერ. წყლის შემცველობა და სხვა ფაქტორები, როგორც არის ტემპერატურა, წნევა და დანამატები გავლენას ახდენს პერკოლაციის ზღურბლზე [295,296].

ჩატარდა კვლევები სხვადასხვა ზ/წ მიკროემულსიის სისტემებზე, რომლებიც შეიცავდნენ როგორც ალიფატურ, ისე არომატულ ორგანულ ფაზებს, არაიონურ ზანებს (TX-100 და Tween 20) და თანა-ზანებს (1-ბუტანოლი, 1-ჰექსანოლი და ნ-ჰექსილამინი) (50), აღნიშნულ სისტემებში შეფასადა ჰიდრატაციის ხარისხი ბრუგემენის განტოლების (EMT) გამოყენებით [297,298]. მრავალი ზ/წ მიკროემულსიის სისტემებისათვის გამტარობის პერკოლაციის შედეგების საფუძველზე, ჩატარდა EMT, EMT დიპოლ-დიპოლური ურთიერთქმედებით (EMTDD) და ბემასკონი-ვეისმანის (BW) თეორიის ვალიდობის დეტალური ანალიზი. აღმოჩნდა, რომ სისტემების უმეტესობა ემორჩილება EMT ან EMTDD მოდელს, ხოლო რამდენიმე კი EMTDD (კლასტერები) და BW მოდელებს. შედეგები ვარაუდობს, რომ მიკროემულსიების შიდა სტრუქტურა შეიძლება იყოს იზოლირებული, არაორგანიზებული (გაფანტული) სფეროები ან დიპოლარული ურთიერთქმედებით წარმოქმნილი სფერული აგრეგატები [299].

შესწავლილია წყალხსნარებში, ზან-ების ცეტილტრიმეთილამონიუმის ბრომიდის (CTAB) და ცეტილპირიდინიუმის ქლორიდის (CPC) ხსნადობა და მიცელის ფორმირების პროცესი ელექტრული გამტარობის მეთოდით. დადგენილია, რომ CTAB-ს ზანები მიცელების ფორმირებისთვის ინკუბაციის პერიოდს არ საჭიროებენ, ხოლო CPC ზანების შემთხვევაში პროცესს განსხვავებული მახასიათებლები აქვს. კერძოდ, CPC-ს ზან-ები კრაფტის ტემპერატურის (T_k) მახლობლად წარმოქმნიან ორ სხვადასხვა ხსნადობის მრუდს, რაც იწვევს კომპლექსური ტემპერატურა-გამტარობა-კონცენტრაციის გრაფიკების წარმოქმნას. ელექტრული გამტარობის დამოკიდებულების გრაფიკი აჩვენებს სამ განსხვავებულ მონაკვეთს, რომლებიც ახასიათებენ თანმიმდევრული დაშლის ნაშთებს [300,301]. CTAB-ს შემთვევაში, კრაფტის ტემპერატურამდე არსებული მონაკვეთი წარმოდგენილია როგორც გაჯერებული ხსნარი, რომელიც მხოლოდ მონომერულ სახეობებს შეიცავს. შემდგომი

მონაკვეთი ხასიათდება გამტარობის და, შესაბამისად, ხსნადობის მნიშვნელოვანი ზრდით. CPC-ის კონდუქტომეტრიული დამოკიდებულების გრაფიკი განსხვავდება CTAB-ისგან. CPC-ის შემთხვევაში შეიმჩნევა მეტასტაბილური სახეობები, რაც დადასტურებულია DLS კვლევით [302]. CPC ზანს, როგორც ჩანს, აქვს რამდენიმე T_k, რაც მინიმუმ ორ მეტასტაბილურ სახეობასთანაა დაკავშირებული. CTAB-ს T_k, პირდაპირ დგინდება და შეადგენს დაახლოებით 24°C-ს, რაც ლიტერატურულ მონაცემებთან სრულ თანხვედრაშია [303,304]. ხოლო, სხვა ზანებთან შედარებით, CPC-ს ახასიათებს შედარებით დაბალი კრაფტის ტემპერატურა, რაც განაპირობებს მის უმნიშვნელო ხსნადობას T_{k1}≈9.5°C-ზე, რომელიც მეტასტაბილურ ჰიდრატირებულ კრისტალურ სტრუქტურას შეესაბამება, ხოლო T_{k2}≈13.3°C-ზე დაფიქსირებულია უფრო სტაბილური ფაზა. დისოციაციის ხარისხის (α) მნიშვნელობების მიხედვით, ჩანს რომ CTAB-ს საწინააღმდეგო იონები მიცელებთან უფრო მტკიცედ არიან ბმულნი, ვიდრე CPC-ის შემთხვევაში.

ელექტრული გამტარობის მეთოდით, შეფასდა ორი მოკლე ჯაჭვის მქონე ნარევის გავლენა ანიონური ზან-ის SDS//წყალი/ციკლოჰექსანის მიკროემულსიის საერთო თვისებებზე. ელექტრული გამტარობის კვლევებმა აჩვენა, რომ ნარევები იქცევიან სპირტების მსგავსად, რომელთა ნახშირბადის ჯაჭვის საშუალო სიგრძე მდებარეობს ორივე კომპონენტის სიგრძეს შორის [103].

ელექტრომაგნიტური რეზონანსული (EPR ან ESR) სპექტროსკოპია წარმოადგენს მძლავრ მეთოდს აგრეგაციული ქცევის, ლოკალური პოლარობის, მიკროსიბლანტის, განსხვავებული სოლუბილიზაციის ეფექტისა და მიცელაწარმოქმნის პროცესის შესასწავლად [305,95]. ამ მეთოდის გამოყენების მნიშნელობას, სხვადასხვა მოლეკულური სტრუქტურის შესასწავლად, კიდევ უფრო აძლიერებს ორი მნიშვნელოვანი ფაქტორი (1) თეორიის განვითარება, რომელიც აღწერს თავისუფალი რადიკალების EPR წრფივ ფორმებს, სხვადასხვა დინამიურ პირობებში და (2) სინთეზი მდგრადი ნიტროქსიდ რადიკალებისა. ESR მეთოდის წარმატებულობა გამომდინარეობს ასევე, იმ ფაქტისგან, რომ რხევა რომელიც დაკავშირებულია ამფიფილური მოლეკულების აგრეგაციასთან იმყოფება დროის გარკვეულ მონაკვეთში, რაც გავლენას ახსენს ESR სპექტრზე.

ანიზოტროპული მაგნიტური ურთიერთგავლენის სიდიდე დიდია ESR-ში და მგრძნობიარეა რხევების მიმართ სხვადასხვა დროის მონაკვეთში.

ალმეიდას ჯგუფის მიერ შეისწავლილია AOT-ის მიცელების ფაზათა გამყოფი ზედაპირის თვისებები იზოოქტანში, სადაც გამოიყენეს ამფიფილური სპინური მარკერი (5-SASL), რომელიც მთლიანად ასოცირდება მიცელების ზედაპირთან [99]. სპინური ნიმუშის განლაგების პარამეტრი იზრდება W-ს საშუალო მნიშვნელობებზე და W≈15-ის ფარგლებში თითქმის სტაბილურ მნიშვნელობას აღწევს. ანალოგიური გავლენა შეინიშნება იზოტროპული დისპერსიული სისტემების შემთხვევაშიც, რაც განპირობებულია ზან-ის პოლარული თავური ჯგუფების არეში ჰიდრატაციის ხარისხის მატებით. მეცნიერი ჰაერინგის მონაცემების საფუძველზე, ალმეიდას ჯგუფმა დაადგინა, რომ W-ს ზრდა აძლიერებს ნახშირწყალბადის ჯაჭვის ტრანს-კონფიგურაციების ალბათობის ზრდას [306,307]. ჰიდრატაციის პროცესში სპინური ნიმუშის განლაგების პარამეტრის ზრდა საშუალო მნიშვნელობებზე მიუთითებს, რომ ნიმუშის მოლეკულური ღერძის გრძელი ნაწილის მოძრაობის ამპლიტუდა მცირდება. აღნიშნული მოვლენა, სავარაუდოდ ასახავს მოლეკულების უფრო კომპაქტურად ჩალაგების პროცესს, რაც დაკავშირებულია ფაზათა გამყოფი ზედაპირის ღუნვადობის რადიუსის ზრდასთან.

ჰარინგის მიერ ESR-ის კვლევებით ნ-დოქსილსტეარინის მჟავას სერიის გამოყენებით (n=5-16), შეფასებულია მიცელის ფაზათა გამყოფი ზედაპირის თვისებები სხვადასხვა მანძილზე ზანის თავური ჯგუფის მდებარეობის მიხედვით [306]. აღმოჩნდა, რომ მაღალი pH-ის მნიშვნელობებზე, ეს მოლეკულები თითქმის სრულად ასოცირდებიან მიცელებთან, სადაც დამუხტული კარბოქსილატის ჯგუფი მდებარეობს შიდა ფაზათა გამყოფი ზედაპირის სიახლოვეში. წყლის არარსებობის შემთხვევაში, იზოტროპული უწვრილესი დაყოფის კონსტანტას (a_n), მნიშვნელობები ახლოსაა იზოოქტანში გაზომილთან. ყველა ნაერთისათვის $n \leq 10$-ით, a_n-ის მნიშვნელობები იზრდება წყლის შემცველობის მატებასთან ერთად, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ნიმუშის ადგილობრივი გარემო უფრო პოლარული ხდება W-ს მატებასთან ერთად. a_n-ის ზრდა უფრო გამოხატულია, რაც უფრო მეტად უახლოვდება ნიტროქსიდის ჯგუფი AOT/წყლის ფაზათა გამყოფ ზედაპირს.

რადგან გაზომვა გულისხმობს თავისუფალი სპინის ყველა შესაძლო პოზიციის საშუალო მნიშვნელობას, ეს საშუალებას იძლევა დაფიქსირდეს სისტემაში მიმდინარე პროცესები. კერძოდ, გაზომვა ასახავს ნიტროქსიდის ჯგუფის უფრო ადვილად წვდომას ფაზათა გამყოფ ზედაპირთან და/ან წყლის შეღწევას AOT ფენაში. მეორე მხრივ, ნაერთი, რომელიც შეიცავს n=16, აღიქვამს პოლარობას, რომელიც მსგავსია მოცულობითი გამხსნელის პოლარობისა, მთელი W-ს დიაპაზონის ფარგლებში. ეს მიუთითებს იმაზე, რომ ჯგუფი (n=16) საკმაოდ დაშორებულია AOT-ის თავების ფენისგან, რაც იმას ნიშნავს, რომ მოლეკულური და სეგმენტური მოძრაობები არ არის საკმარისი იმისთვის, რომ ნიმუშმა მიაღწიოს გამყოფ ზედაპირს და დიდხანს დარჩეს იქ. წყალში ხსნადი ნიმუშები, კათიონური ტემბოქლინი და ცვიტერიონული 4-(N7N-დიმეთილ-N-(3-სულფოპროპილ)ამონო)-2,2,6,6 ტეტრამეთილ-პიპერიდინ-1-ოქსილი (DSTA), რეაგირებენ წყლის შემცველობის (W) ცვლილებებზე. დაბალი წყლის შემცველობაზე (W), ეს ნიმუშები აჩვენებენ a_n-ის ისეთივე მნიშვნელობებს, როგორიცაა დიმეთილისულფოქსიდში. ხოლო როდესაც წყლის რაოდენობა მატულობს, ტემპამინის და 4-(N,N-დიმეთილ-N-ჰექსადეცილ)ამონიო)-2,2,6,6-ტეტრამეთილპიპერიდინ-1-ოქსილ იოდიდის(CAT)-ს ნიმუშები, რომლებიც მუდმივად ბმულნი არიან მიცელის ზედაპირზე, აჩვენებენ a_n-ის სტაბილურ ზრდას შესაბამისი მნიშვნელობების მიხედვით, რაც დაკავშირებულია ზედაპირის პოლარობის ზრდასთან. ასევე, ნაერთების მოლეკულური მოძრაობა იზრდება, როდესაც მათი სტრუქტურა (n) ფართოვდება, და a_n ზომიერად იზრდება, როცა W იზრდება 20-30 შორის [307].

3. ექსპერიმენტული ნაწილი

3.1 გამოყენებული რეაქტივები, აპარატურა, შესრულების ტექნიკა

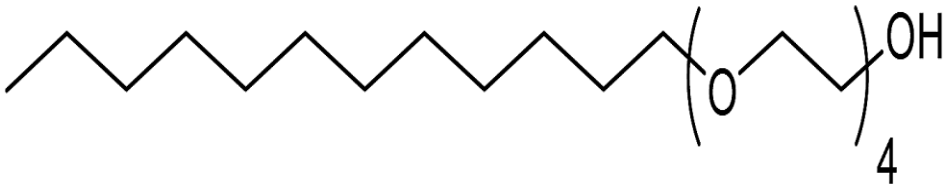
მიკროემულსიები მზადდებოდა არაიონური ზან-ის ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის ($C_{12}E_4$) (პოლიოქსიეთილენ (4) ლაურილის ეთერი), (Brij-30-კომერციული სახელწოდება) საფუძველზე (ნახ.9). $C_{12}E_4$-ის ემპირიული ფორმულაა: $C_{20}H_{42}O_5$; მოლური მასა: M=362.54გ/მოლ; სიმკვრივე: 0.95გ/სმ^3; ჰიდროფილურ-ლიპოფილური ბალანსი (HLB): 9.7; მიცელაწარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაციაა (CMC): 7-14.52 მგ/ლ$^{-1}$.

ზეთის ფაზად გამოიყენებოდა ჰექსანი და დეკანი. თანა-ზან-ებად გამოიყენებოდა ნ-ბუტანოლი და ნ-ჰეპტანოლი. დანამატებად გამოიყენებოდა წყალი, ნატრიუმის აცეტატი, კალიუმის პერქლორატი, ნატრიუმის პერქლორატი, ნატრიუმის ქლორიდი, ნატრიუმის ფტორიდი, შარდოვანა, გლუკოზა, დიმეთილფორმამიდი, აცეტონიტრილი, ყინულოვანი ძმარმჟავა, ნატრიუმის ქოლატი, პრომეტაზინის ჰიდროქლორიდის წყალხსნარები, ასევე ანიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატი (AOT).

ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერი ($C_{12}E_4$), ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატი (AOT), პრომეტაზინის ჰიდროქლორიდი - ნ,ნ-დიმეთილ-1-(10-ფენოთიაზინ-10-ილ)პროპან-2-ამინის ჰიდროქლორიდი (PMT) შეძენილია SigmaAldrich-დან (St.Louis,USA). დიმეთილფორმამიდი (DMF), ყინულოვანი ძმარმჟავა (AcOH) შეძენილია Scharlau-დან (Istanbul, Turkey). ჰექსანი შეძენილია Roth-დან (Karlsruhe, Germany), დეკანი შეძენილია Aldrich-დან (Germany). მეთილნარინჯი (MO) PanReac Applichem-დან.

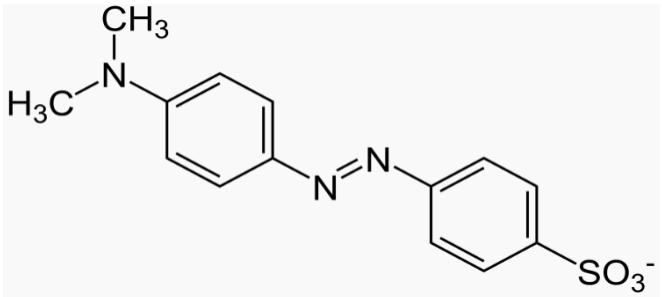
შებრუნებული მიკროემულსიების დამახასიათებელი სიდიდეა წყლისა და ზან-ის მოლური თანაფარდობა $W=\frac{[H_2O]}{[ზან]}$. ხოლო, შებრუნებული მიცელები, რომლებიც ზეთში უხსნადი პოლარული ორგანული გამხსნელებით არის მოდიფიცირებული, ხასიათდება რაოდენობრივი პარამეტრით Ws=[პოლარული გამხსნელი]/[ზან],

რომელიც წარმოადგენს პოლარული გამხსნელისა და ზან-ის მოლური კონცენტრაციების შეფარდებას.



ნახაზი 9. ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის სტრუქტურული ფორმულა

აბსორბციის სპექტრები გადაღებულია უი-ხილული სპექტრომეტრის Optizen POP საშუალებით, გამოყენებულია 1სმ სისქის კვარცის კიუვეტები, 0.2 ნმ-იანი ინკრემენტით. მოლეკულურ სინჯად გამოყენებულია ოპტიკური სინჯი მეთილნარინჯი (MO), ემპირიული ფორმულა: $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, მოლეკულური მასა: 327.33გ/მოლ (ნახ.10). MO-ს 2.5×10^{-3}M კონცენტრაციის შესაბამისი რაოდენობის ხსნარი შეგვქონდა ფოტოკოლორიმეტრულ სინჯარაში, ვტოვებდით სიბნელეში ამოსაშრობად. მიღებულ მშრალ MO-ს ნაშთს ემატებოდა მიკროემულსია. გამჭვირვალე ერთფაზიანი ხსნარები მიიღებოდა ზან-ის და ზეთის შერევის შემდეგ ხელით მსუბუქი ნჯღრევის პირობებში. საბოლოოდ, ნარევს ემატებოდა წყალი შერჩეული დანამატებით მცირე ულუფებით. თითოეული ულუფის დამატებიდან ნახევარი საათის შემდეგ ხდებოდა სპექტრების გადაღება ტალღის სიგრძეების დიაპაზონში 350ნმ ÷ 500ნმ.



ნახაზი10. მეთილნარინჯის (ნატრიუმის 4-[(4-დიმეთილ ამინო) ფენილ აზო] ბენზოსულფონატი) სტრუქტურული ფორმულა

3.2. მოლეკულური სინჯის შებრუნებულ მიცელასთან ასოციაციის ხარისხის მნიშვნელობების გამოთვლა

მეთილნარინჯის (MO), ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის ($C_{12}E_4$) შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირების პროცესი, პირობითად შეიძლება შემდეგნაირად გამოვსახოთ:

$$(MO)_f + C_{12}E_4 \leftrightharpoons (MO)_b$$

სადაც $(MO)_f$ და $(MO)_b$ შეესაბამებიან ამ ნაერთის "თავისუფალ" და „ბმულ" ფორმებს. MO-ს შეკავშირების ხარისხი α, $C_{12}E_4$ -ის შებრუნებულ მიცელებთან გამოითვლება MO-ს აბსორბციის მონაცემების საფუძველზე 408 და 416 ნმ-ტალღის სიგრძეზე, 0.125 M $C_{12}E_4$-ის ხსნარებისთვის ჰექსანში და დეკანში, წყალი/ზან მოლური თანაფარდობის (W) სხვადასხვა მნიშვნელობებზე შემდეგი ფორმულის საფუძველზე:

$$\alpha = \frac{[\mathbf{MO}]_\mathbf{b}}{[\mathbf{MO}]_\mathbf{f} + [\mathbf{MO}]_\mathbf{b}}$$

MO-ს თავისუფალი და ბმული კონცენტრაციები განისაზღვრება წყალი/ზან მოლური თანაფარდობის (W) საშუალედო მნიშვნელობებზე განტოლებათა სისტემის მიხედვით:

$$\begin{cases} \varepsilon_f^{408} \times [MO]_f + \varepsilon_b^{408} \times [MO]_b = A_{408} \\ \varepsilon_f^{416} \times [MO]_f + \varepsilon_b^{416} \times [MO]_b = A_{416} \end{cases}$$

4. შედეგები და განსჯა

4.1. ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიცელების ოპტიკური სინჯის მეთილნარინჯის მოლეკულებთან შეკავშირებაზე წყლის დანამატის, ზეთის ფაზის, ზან-ის კონცენტრაციის და თანა-ზან-ის ბუნების გავლენის შესწავლა.

ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის ($C_{12}E_4$) შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო შესწავლილია უი-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით მოლეკულურ სინჯად მეთილნარინჯის გამოყენებით. მეთილნარინჯი (MO) შეირჩა ოპტიკურ სინჯად მისი სტრუქტურისა და პოლარული თვისებების გამო, იგი არ იხსნება ორგანულ გამხსნელებში და ადვილად სოლუბილიზირდება შებრუნებული მიცელის წყლის პოლარულ წვეთში [76].

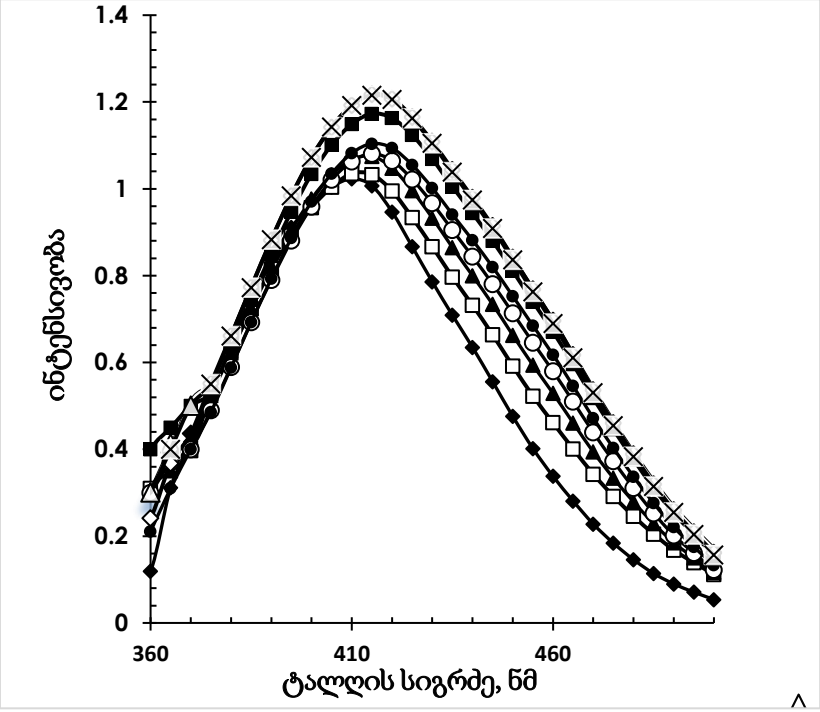
გამოკვლეულია სხვადასხვა ფაქტორების, კერძოდ, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების $C_{12}E_4$-ის კონცენტრაციის, ზეთის ფაზის (ჰექსანი, დეკანი) და თანა-ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების (ნ-ბუტანოლი, ნ-ჰეპტანოლი) ბუნების გავლენა მეთილნარინჯის ელექტრონულ სპექტრზე. შესწავლილია აღნიშნული ფაქტორების გავლენა მეთილნარინჯის შებრუნებულ მიცელებთან ასოციაციის ხარისხის მნიშვნელობაზე.

მეთილნარინჯის (MO) აბსორბციული სპექტრები $C_{12}E_4$-ის შებრუნებულ მიცელებში სხვადასხვა წყლის/ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების თანაფარდობაზე (W) ნაჩვენებია მე-11 ნახაზზე. როდესაც არაიონური ზან-ის $C_{12}E_4$-ის მიკროემულსიას დაემატება წყალი, არაიონური შებრუნებული მიცელის პოლარულ გულში (წყლის "ჯიბეში" ან ნანოფაზაში) წყალი შეიძლება დაფიქსირდეს სამ მდგომარეობაში:

ა) წყალი, რომელიც უშუალოდ ურთიერთქმედებს ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ოქსიეთილენის ჯგუფებთან (პირველადი ბმული წყალი),

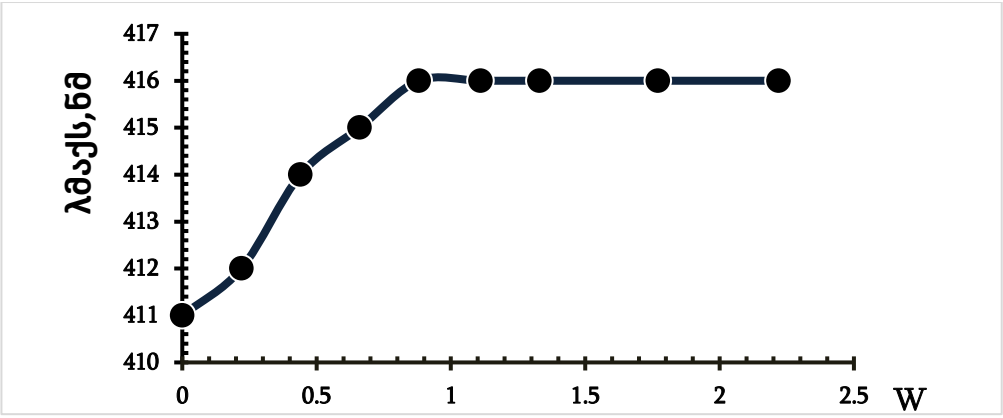
ბ) წყალი, რომელიც მდებარეობს ჰიდრატირებული ოქსიეთილენის ჯგუფებთან ახლოს (მეორადი ბმული წყალი),

გ) თავისუფალი ანუ მოცულობითი წყალი.



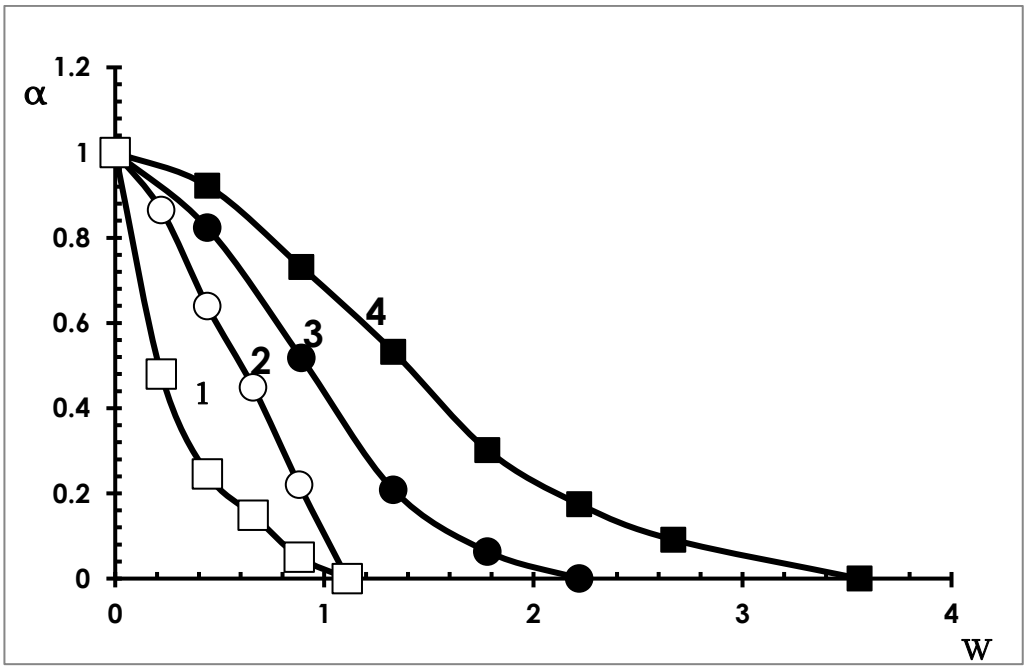
ნახაზი 11. MO-ს შთანთქმის სპექტრი $C_{12}E_4$/ჰეპტანოლი/დეკანი მიკროემულსია სხვადასხვა წყალი/ზან-ის მოლური თანაფარდობის (W) მნიშვნელობებზე. (♦)W=0;(□)W=0.22; (▲)W=0.44; (O)W=0.66; (●)W=0.88; (■)W=1.11; (Δ)W=1.33; (◊)W=1.77; (x)W=2.22. [MO]= 2.5×10^{-3}M

მე-12 ნახაზიდან ჩანს, რომ MO-ს აბსორბციის მაქსიმუმი (რომელიც მიკროპოლარობის მაჩვენებელია) იზრდება 411 ნმ-დან 414 ნმ-მდე W-ს 0-0.5 დიაპაზონში (პირველადი ბმული წყალი). MO-ს აბსორბციის მაქსიმუმი სუსტად იზრდება (მეორადი ბმული წყალი) W-ს შემდგომი ზრდისას, ხოლო როდესაც მისი მნიშვნელობა 416 ნმ-ს აღწევს W=0.9-ზე, უკვე წყლის ნანოწვეთები იწყებენ ფორმირებას.



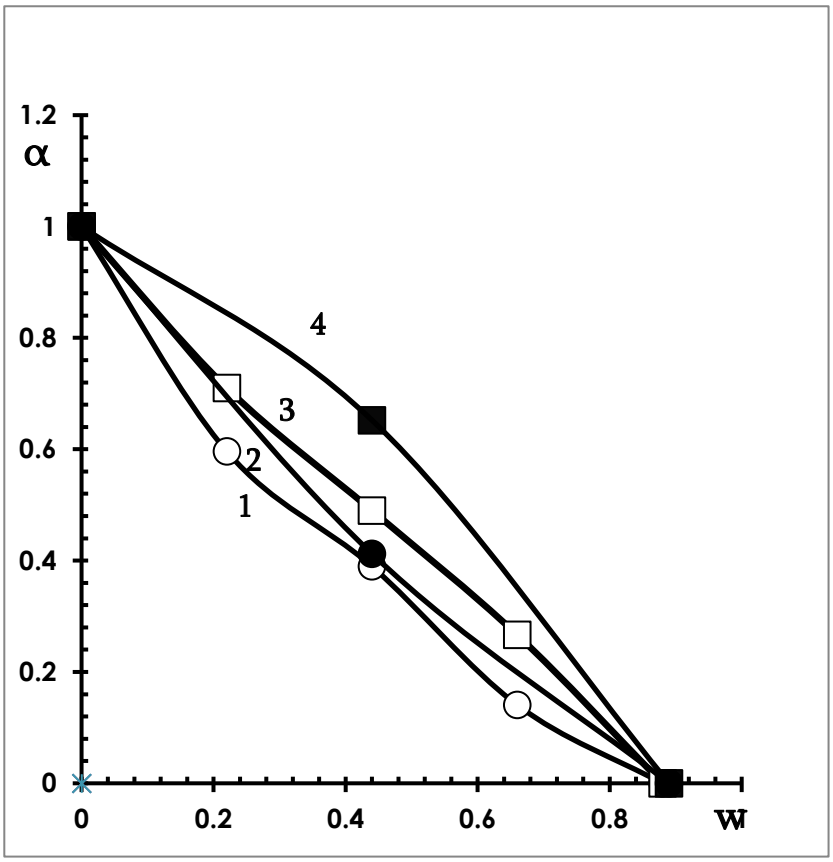
ნახაზი 12. MO-ს შთანთქმის მაქსიმუმის ცვლილება $C_{12}E_4$/ჰეპტანოლი/დეკანი შებრუნებულ მიცელებში, წყალი/ზანის მოლური თანაფარდობის (W) სხვადასხვა მნიშვნელობაზე.

ზეთის ფაზის ბუნების გავლენამ MO-ს ასოციაციის ხარისხზე $C_{12}E_4$-ის პოლიოქსიეთილენის ჯგუფებთან აჩვენა, რომ ნ-დეკანის შემთხვევაში MO-ს სრული გამოთავისუფლება ხდება, როცა W=2.2, რაც ნიშნავს, რომ წყლის ნანოწვეთები ფორმირდება უფრო დაბალ W-ს მნიშვნელობაზე, ვიდრე ჰექსანის შემთხვევაში (W = 3.5) (ნახ. 13, მრუდები 3 და 4). ეს ფაქტი გამოწვეულია მიკროემულსიაში თანა-ზანის ნ-ბუტანოლის არსებობით.



ნახაზი 13. MO-ს $C_{12}E_4$-ის შებრუნებულ მიცელებთან ასოციაციის ხარისხის დამოკიდებულება W-ს მნიშვნელობაზე. $[C_{12}E_4]$=0.125M ჰექსანისა და ბუტანოლის თანაობისას (■), დეკანისა და ბუტანოლის თანაობისას (●); $[C_{12}E_4]$=0.250M ჰექსანისა და ბუტანოლის თანაობისას (□), დეკანისა და ბუტანოლის თანაობისას (○).

თანა-ზანად ნ-ჰეპტანოლის გამოყენებისას ნ-ბუტანოლის ნაცვლად, როგორც 0.125M $C_{12}E_4$-ის შემთხვევაში, ასევე 0.250M $C_{12}E_4$-ის თანაობისას, MO-ს სრული გამოთავისუფლება (წყლის ნანოწვეთების ფორმირება) ხდება თანა-ზანის ნ-ჰეპტანოლის შემთხვევაში W-ს ერთიდაიგივე მნიშვნელობაზე, კერძოდ W=0.9, (ნახ.14, მრუდები 2 და 4). რაც ნიშნავს, რომ შებრუნებულ მიცელებში, რომელიც მომზადდა ზეთის ფაზებით, ჰექსანით და დეკანით, თანა-ზანის ნ-ჰეპტანოლის შემთხვაში არ შეინიშნება სხვაობა W-ს მნიშვნელობებს შორის, თანა-ზან ბუტანოლისგან განსხვავებით (ნახ.13, მრუდები 3 და 4).



ნახაზი 14. MO-ს $C_{12}E_4$-ის შებრუნებულ მიცელებთან ასოციაციის ხარისხის დამოკიდებულება W-ს მნიშვნელობაზე. [$C_{12}E_4$]=0.125M ჰექსანისა და ნ-ჰეპტანოლის თანაობისას (■), დეკანისა და ნ-ჰეპტანოლის თანაობისას (●); [$C_{12}E_4$]=0.250M ჰექსანისა და ნ-ჰეპტანოლის თანაობისას (□), დეკანისა და ნ-ჰეპტანოლის თანაობისას (○).

ნახაზიდან, ასევე ჩანს რომ 0.125M $C_{12}E_4$-ის საფუძველზე მომზადებულ მიკროემულსიაში MO-ს ასოციაციის ხარისხს (α), W-ს თანაფარდობის გამოკვლეულ დიაპაზონში, შედარებით მაღალი მნიშვნელობა აქვს ზეთის ფაზად ჰექსანის გამოყენებისას, ვიდრე დეკანის შემთხვევაში (მრუდები 3 და 4). ამგვარად, დეკანისა და ჰექსანის საფუძველზე მომზადებულ მიკროემულსიაში, სადაც თანა-ზანად ბუტანოლია გამოყენებული, MO-ს ასოციაციის ხარისხებს შორის არის განსხვავება, ხოლო ჰეპტანოლის შემთხვევაში, ეს განსხვავება მნიშვნელოვნად მცირდება.

ზან-ის კონცენტრაციის გაზრდამ გავლენა იქონია MO-ს ასოციაციის ხარისხზე $C_{12}E_4$-ის პოლიოქსიეთილენის ჯგუფებთან. აღმოჩნდა, რომ კონცენტრაციის ზრდა ხელს უწყობს წყლის ნანო-ჯიბეების ფორმირებას უფრო დაბალ W-ს მნიშვნელობაზე. აღნიშნული ეფექტი შეიმჩნევა როგორც ჰექსანის (ნახ.13, მრუდები 1 და 4), ასევე

დეკანის (ნახ.13, მრუდები 2 და 3) შემთხვევაში. აღნიშნული ცვლილება ფიქსირდება მაშინ, როდესაც თანა-ზანად გამოიყენება ნ-ბუტანოლი.

ნ-ჰეპტანოლის შემთხვევაში კი წყლის ნანოწვეთების ფორმირება ხდება ერთსა და იმავე W-ს მნიშვნელობაზე (W = 0.9), როგორც ზან-ის დაბალი (0.125 M $C_{12}E_4$), ისე მაღალი (0.250 M $C_{12}E_4$) კონცენტრაციების პირობებში (ნახ.14). ზეთის ფაზის ნ-ჰექსანის შემთხვევაში (ნახ.14, მრუდები 3 და 4), $C_{12}E_4$-ის ორივე კონცენტრაციაზე, MO-ს ასოციაციის ხარისხის W-ზე დამოკიდებულების მრუდები ლაგდება ზეთის ფაზად ნ-დეკანის შემთხვევაში მიღებული მრუდების ქვევით (ნახ.14, მრუდები 1 და 2).

4.1 ქვეთავის დასკვნები

ა) ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო შესწავლილია ულტრაისფერი-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით მოლეკულურ სინჯად მეთილნარინჯის გამოყენებით.

ბ) გამოკვლეულია სხვადასხვა ფაქტორების, კერძოდ, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის კონცენტრაციის, ზეთის ფაზის (ჰექსანი, დეკანი) და თანა-ზან-ის (ბუტანოლის, ნ-ჰეპტანოლის) ბუნების გავლენა მეთილნარინჯის ელექტრონულ სპექტრზე.

გ) ოპტიკური სინჯის მეთილნარინჯის შთანთქმის მაქსიმუმი ინაცვლებს ბატოქრომულად 407-416 ნმ-ის დიაპაზონში შებრუნებულ მიკროემულსიაში წყალი/ზან მოლური თანაფარდობის ზრდასთან ერთად.

დ) დადგენილია, რომ ზეთის ფაზად დეკანის გამოყენებისას, შებრუნებული მიცელის ნანო წვეთის ფორმირება იწყება წყალი/ზან მოლური თანაფარდობის უფრო დაბალ მნიშვნელობაზე (W=0.9), ვიდრე ჰექსანის შემთხვევაში (W=2.2) ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის 0.125M კონცენტრაციის პირობებში.

ე) აღმოჩნდა, რომ მეთილნარინჯის ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირების ხარისხი უფრო ნაკლებად მცირდება წყალი/ზან მოლური თანაფარდობის ზრდასთან თანა-ზან-ად ბუტანოლის გამოყენებისას, ვიდრე ჰეპტანოლის შემთხვევაში.

4.2. ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის წყლიანი და უწყლო (ორგანული გამხსნელებით) მოდიფიცირებული შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემოს შესწავლა

შებრუნებული მიკროემულსიები მზადდებოდა ტეტრაეთილენგლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის $C_{12}E_4$-ის, ჰექსანის, წყლის, დიმეთილფორმამიდის, აცეტონიტრილის, ყინულოვანი ძმარმჟავას საფუძველზე. შებრუნებული მიცელები, მოდიფიცირებულნი ზეთში უხსნადი პოლარული ორგანული გამხსნელებით, ხასიათდება რაოდენობრივი პარამეტრის Ws=[პოლარული გამხსნელი]/[ზან] გამოყენებით, რომელიც გამოსახავს პოლარული გამხსნელისა და ზან-ის მოლური კონცენტრაციის თანაფარდობას. მხოლოდ წყლით მოდიფიცირებული შებრუნებული მიცელებისთვის, როგორც მითითებულია 3.1 ქვეთავში, გამოიყენებოდა გამოსახულება: $W=\frac{[H_2O]}{[ზან]}$.

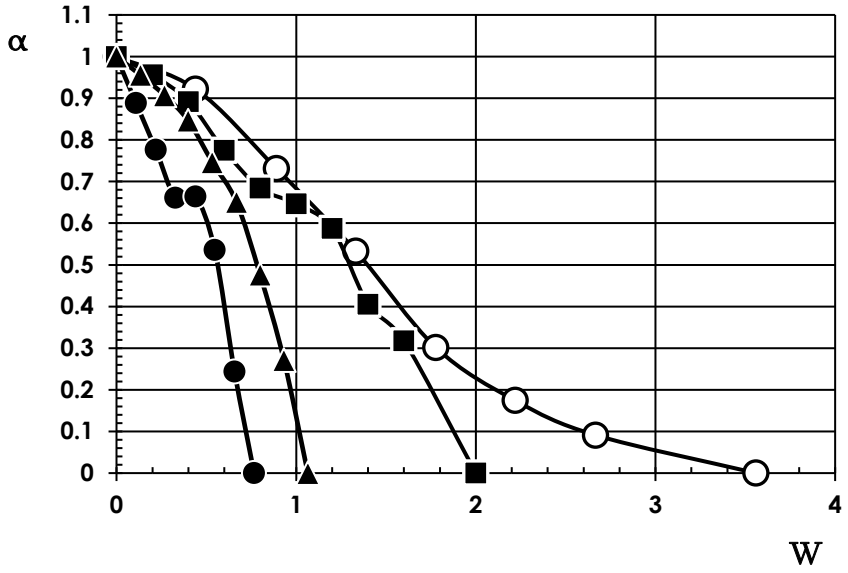
ოპტიკური სინჯის, მეთილნარინჯის (MO), სოლვატოქრომული ქცევა შესწავლილია უწყლო შებრუნებულ მიცელებში. MO-ს ბმის სიძლიერე $C_{12}E_4$-ის შებრუნებულ მიცელებთან განისაზღვრებოდა ასოციაციის ხარისხის მიხედვით (α), როგორც მოცემულია 3.3 ქვეთავში.

MO ამჟღავნებს სოლვატოქრომულ თვისებებს წყალი/ზან მოლარული თანაფარდობის (W) ცვლილების შესაბამისად. რაც ნიშნავს, რომ MO-ს აბსორბცია დამოკიდებულია გარემოს პოლარობაზე ანუ MO რეგულარულად რეაგირებს გარემოს პოლარობის ცვლილებებზე [95,308].

თუ შევადარებთ MO-ს $C_{12}E_4$-ის შებრუნებულ მიცელებთან ასოციაციის ხარისხის W-ზე დამოკიდებულებებს სხვადასხვა გამხსნელების თანაობისას მიცელების ცენტრში, ვნახავთ, რომ α-ს მნიშვნელობები ნელა მცირდება W-ს ზრდასთან ერთად წყლის შემთხვევაში, ხოლო დიმეთილფორმამიდის შემთხვევაში α-ს მკვეთრი შემცირება შეინიშნება (ნახ.15). აცეტონიტრილისა და ძმარმჟავას შემთხვევაში კი α-ს შემცირება W-ს ზრდასთან ერთად შუალედურ ხასიათს ატარებს.

წყლის მოლეკულების ურთიერთქმედება ოქსიეთილენურ ჯგუფებთან უფრო სუსტია ვიდრე დიმეთილფორმამიდის შემთხვევაში, ამის გამო α-ს მნიშვნელობა

წყალში (α = 0.9) აჭარბებს მის მნიშვნელობას ვიდრე, დიმეთილფორმამიდში (α = 0.6) W-ს ერთსა და იგივე მნიშვნელობაზე, მაგ., როცა Wo = 0.5 (ნახ.15).



ნახაზი 15. $C_{12}E_4$-ის შებრუნებულ მიცელებთან MO-ს ასოციაციის ხარისხის W-ზე დამოკიდებულების მრუდები წყლის (○), ყინულოვანი ძმარმჟავას (▲), აცეტონიტრილის (■) და დიმეთილფორმამიდის (●) თანაობისას შებრუნებული მიცელების ჯიბეებში. n = 3, SD = 0.04, RSD = 4.6%.

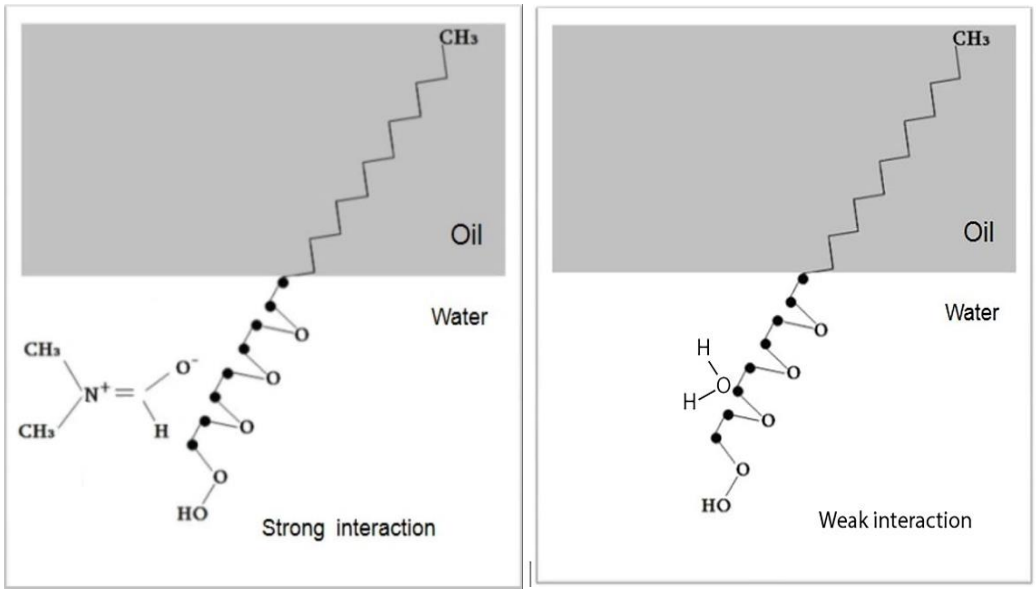
ეს ნიშნავს, რომ დიმეთილფორმამიდი ხელს უწყობს MO-ს გამოთავისუფლებას ოქსიეთილენური ჯგუფებიდან, ხოლო წყალი სხვა გამხსნელებთან შედარებით ყველაზე ნაკლებად კონკურირებს ოქსეთილენურ ჯგუფებთან შეკავშირებული MO-ს გამოთავისუფლებისთვის. მაგალითად, როდესაც W=0.5, ასოციაციის ხარისხის მნიშვნელობები მცირდება შემდეგი თანმიმდევრობით: 0.90 (წყალი) → 0.78 (ძმარმჟავა) → 0.82 (აცეტონიტრილი) → 0.60 (დიმეთილფორმამიდი).

როგორც მე-15 ნახაზი გვიჩვენებს, წყალის შემთხვევაში MO-ს ბმული მდგომარეობიდან სრული გამოთავისუფლება ხდება W=3.6-ზე, ხოლო დიმეთილფორმამიდისთვის W = 0.8. რაც შეეხება ძმარმჟავას და აცეტონიტრილს, MO გამოთავისუფლდება W-ს საშუალო მნიშვნელობებზე (W=1.1 და W=2.0 შესაბამისად).

სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, ასოციაციის ხარისხი მცირდება 1-დან 0.5-მდე ანუ α ორჯერ მცირდება დიმეთილფორმამიდის შემთვევაში როცა W=0.6-ს,

ძმარმჟავს შემთვევაში, როცა W=0.8, ხოლო აცეტონიტრილის და წყლის შემთხვევაში როცა W =1.3 და W=1.4 შესაბამისად.

ის ფაქტი, რომ დიმეთილფორმამიდი უფრო ძლიერად ურთიერთქმედებს $C_{12}E_4$-ის პოლიოქსიეთილენურ ჯგუფებთან, ვიდრე სხვა ორგანული გამხსნელები, სავარაუდოდ შეიძლება აიხსნას დიმეთილფორმამიდის მოლეკულების დიპოლ-დიპოლური ურთიერთქმედების პარამეტრის მაღალი მნიშვნელობით (x_n = 0.40). ეს შეიძლება აიხსნას შემდეგნაირად: პოლიოქსიეთილენური ჯგუფები, არაიონური პოლარული ჯგუფებია, ამიტომ ავლენენ ძლიერ დიპოლ-დიპოლურ ურთიერთქმედებას დიმეთილფორმამიდთან (სქემა1,ა) ამ გამხსნელის დიპოლ-დიპოლური პარამეტრის მაღალი მნიშვნელობის გამო (x_n = 0.40) (ცხრილი 1, რიგი 4). თუ შევადარებთ დონორულ, აქცეპტორულ და დიპოლ-დიპოლურ ურთიერთქმედებებს წყალში და დიმეთილფორმამიდში, შევამჩნევთ, რომ დიმეთილფორმამიდში დიპოლ-დიპოლური ურთიერთქმედებების წილი (x_n = 0.40) უფრო მნიშვნელოვანია, ვიდრე წყალში (x_n = 0.25) (ცხრილი 1, რიგი 4). ამის გამო, წყალი ურთიერთქმედებს დიმეთილფორმამიდზე სუსტად არაიონურ პოლარულ პოლიოქსიეთილენურ ჯგუფებთან (სქემა 1, ბ).



(ა) (ბ)

სქემა 1. დიმეთილფორმამიდისა და წყლის მოლეკულების ურთიერთქმედების შესაძლო სქემა: (ა,ბ) $C_{12}E_4$ პოლიოქსიეთილენური ჯგუფებთან, (●) აღნიშნავს მეთილენის ჯგუფს

ცხრილი1. გამხსნელების დამახასიათებელი პარამეტრები და მეთილნარინჯის ასოციაციის ხარისხის მნიშვნელობები.

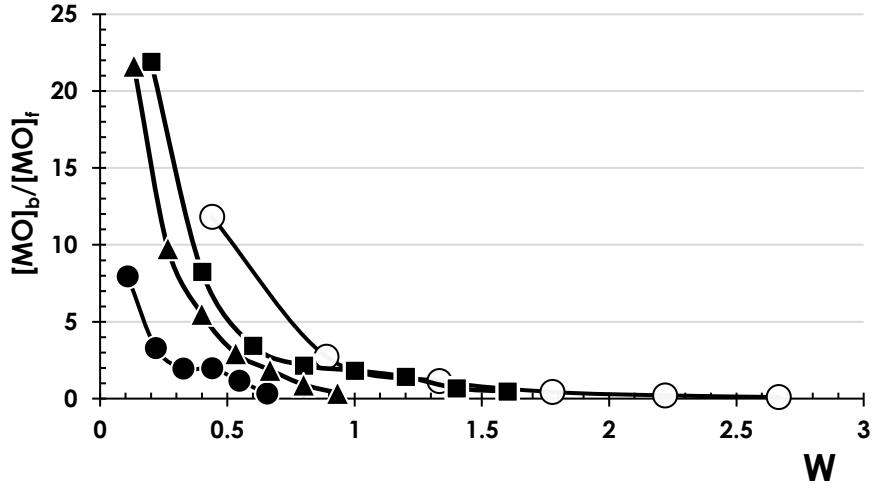
პარამეტრები	გამხსნელები			
	წყალი	ყინულოვანი ძმარმჟავა	აცეტონიტრილი	დიმეთილფორმამიდი
* დიპოლური მომენტი,D	1.85	1.74	3.92	3.82
** პოლარობის პარამეტრი, P'	10.2	6.0	5.8	6.4
** პროტონის დონორული ან მჟავიანობის პარამეტრი, x_d	0.37	0.31	0.27	0.21
** დიპოლ-დიპოლური ურთიერთქმედების პარამეტრი, x_n	0.25	0.30	0.42	0.40
** პროტონის აქცეპტორული ან ფუძიანობის პარამეტრი,x_e	0.37	0.39	0.31	0.39
** ჯგუფის ნომერი შერჩევითობის სამკუთხედში	VIII	IV	VI	III
α , MO-ს ასოციაციის ხარისხი $C_{12}E_4$ -ის შებრუნებულ მიცელებთან, W=0.5	0.90	0.78	0.82	0.60

*[309]. **[310]

ცხრილი 2. $C_{12}E_4$-ის შებრუნებული მიცელების ზომები ორგანული გამხსნელების წვეთებით.

მიკროემულსიები	$C_{12}E_4$ -ის კონცენტრაცია ჰექსანში, mM	წყალი/ზან ან ორგანული გამხსნელი/ზან თანაფარდობები, W	Z-average (d, nm)* Z-საშუალო (d, ნმ)*	PdI
1	500	2 წყალი	7.0	0.150
2	500	2 DMSO	8.0	0.160
3	500	2 AcOH	8.8	0.250
4	500	2 MeCN	8.8	0.089
5	500	2 DMF	11.6	0.140

თუ შევადარებთ ბმული და თავისუფალი MO-ს კონცენტრაციების თანაფარდობას ერთსა და იმავე W-ს მნიშვნელობაზე, კერძოდ, W=0.5 მნიშვნელობაზე, ნათლად ჩანს, რომ MO-ს ბმული მდგომარეობიდან თავისუფალ მდგომარეობაში გადასვლა წყლის და დიმეთილფორმამიდის ზემოქმედებით მიმდინარეობს სუსტად და ძლიერად შესაბამისად. აცეტონიტრილის და ძმარმჟავას გავლენა კი შუალედურია. წყლის შემთხვევაში ბმული და თავისუფალი MO-ს კონცენტრაციების თანაფარდობა დაახლოებით ექვსჯერ უფრო მაღალია, ვიდრე დიმეთილფორმამიდის შემთხვევაში (ნახ.16).



ნახაზი 16. MO-ს ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის დამოკიდებულება W-ზე წყლის (○), ყინულოვანი ძმარმჟავას(▲), აცეტონიტრილის (■) და დიმეთილფორმამიდის (●)თანაობისას $C_{12}E_4$-ის შებრუნებული მიცელების ცენტრში. n = 3, SD = 0.3, RSD = 4.1%

4.2. ქვეთავის დასკვნები:

ა) უწყლო შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა შესწავლილია ოპტიკური სინჯის მეთილნარინჯის გამოყენებით, ამასთან შებრუნებული მიცელების ჯიბეები ფორმირებულია წყალში ხსნადი და ჰექსანში უხსნადი ორგანული გამხსნელებით (დიმეთილფორმამიდი, აცეტონიტრილი, ყინულოვანი ძმარმჟავა).

ბ) აღმოჩნდა, რომ ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიცელების დიმეთილფორმამიდით მოდიფიცირებისას ადგილი აქვს პოლიოქსიეთილენურ ჯგუფებთან დაკავშირებული ანუ ბმული მეთილნარინჯის სრულ გამოთავისუფლებას Ws-ის ნაკლებ მნიშვნელობაზე (Ws=0.8), ვიდრე წყლის წვეთების შემთხვევაში (Ws=3.6), რაც შეიძლება აიხსნას დიმეთილფორმამიდის მოლეკულაში დიპოლ-დიპოლური პარამეტრის მაღალი მნიშვნელობით (X_n=0.40), რის გამოც იგი უფრო ძლიერ ურთიერთქმედებს არაიონურ პოლარულ ოქსიეთილენურ ჯგუფებთან, ვიდრე წყლის მოლეკულები (X_n=0.25).

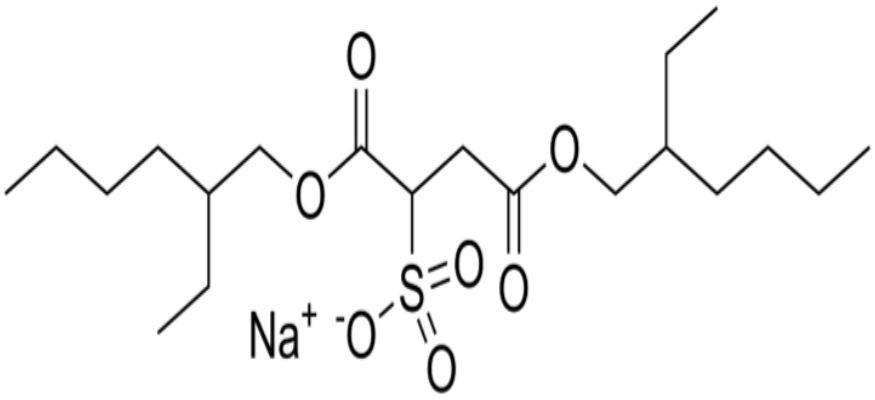
კვლევის შედეგები ხელს შეუწყობს თვითაგრეგირებადი სისტემების დახასიათებას, ოპტიკური სინჯის სოლუბილიზაციის პროცესის შესწავლას ორგანული გამხსნელების ჯიბეებში და მათი ლოკალიზაციის ადგილების განსაზღვრას, ორგანული გამხსნელების ნანოწვეთებში სხვადასხვა ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობის თავისებურებების იდენტიფიცირებას.

4.3. ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შერეული შებრუნებული მიცელების სტრუქტურის შესწავლა მოლეკულური სინჯის მეთილნარინჯის გამოყენებით

4.3.1. ანიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის და $C_{12}E_4$-ის შერეული შებრუნებული სისტემა

არაიონური ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერს ($C_{12}E_4$)/ჰექსანი/ნ-ბუტანოლის მიკროემულსიას ემატებოდა ანიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის (AOT) წყალხსნარი (0.01M) (ნახ.17) წყალი/ზან მოლური თანაფარდობის (W_0) მიხედვით. ყველა ნიმუში მომზადდა ისეთი კონცენტრაციებით, რომლებიც უზრუნველყოფენ სტაბილურ და იზოტროპულად გამჭირვალე ფაზის მიღებას ოთახის ტემპერატურაზე. საბოლოოდ, ნარევს მცირე ულუფებით ემატებოდა AOT-ის წყალხსნარი შერჩეული კონცენტრაციით.

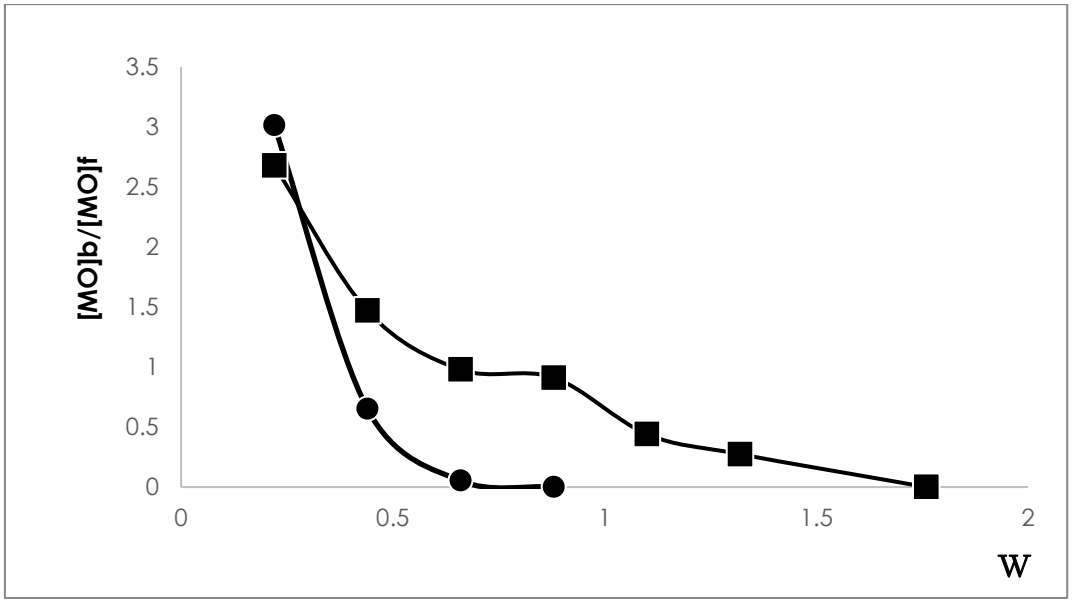
ემპირიული ფორმულა: $C_{20}H_{37}NaO_7S$. მოლური მასა: M=444.56 გ/მოლ. AOT-ის ჰიდროფილურ-ლიპოფილური ბალანსი(HLB): 10.5. მიცელაწარმოქმნის კრიტკული კონცენტრაცია(CMC): 0.64 mM



ნახაზი 17. ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის სტრუქტურული ფორმულა

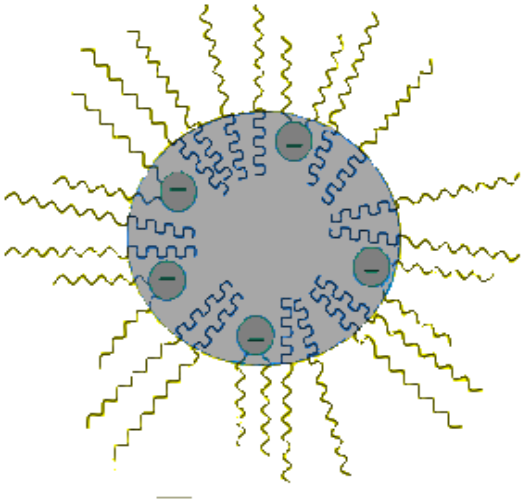
უჯრედის მემბრანის მოდელთან მეტი მსგავსების მიღწევის მიზნით ხორციელდებოდა $C_{12}E_4$-ის მიცელების მოდიფიკაცია AOT-ის დანამატებით, ანუ წყალი-ზან ფაზათა გამყოფი ზედაპირი ნაწილობრივ მოდიფიცირდა იონური პოლარული ჯგუფებით.

MO-ს შეკავშირება $C_{12}E_4$-ის მიცელებთან შეფასდა ასოციაციის ხარისხით (α). ვინაიდან AOT კონცენტრაცია დაფიქსირებულია, ასოციაციის ხარისხი განისაზღვრა მხოლოდ $C_{12}E_4$-ის მიცელებთან მიმართებაში.



ნახაზი 18. MO-ს ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის დამოკიდებულება W-ზე (■) 0.126M $C_{12}E_4$ +0.01M AOT + წყალი; (●) 0.126M $C_{12}E_4$ + წყალი;

ნახაზზე ვხედავთ, რომ მეთილნარინჯის ბმული და თავისუფალი ფრაქციების ფარდობა W=0.6 მნიშვნელობაზე უკვე ნულის ტოლი ხდება მხოლოდ $C_{12}E_4$-ის შებრუნებული მიცელური სისტემის შემთხვევაში იმ დროს, როცა შერეულ (AOT+ $C_{12}E_4$) (სქემა2) მოდიფიცირებულ სისტემაში ბმული ფრაქცია მხოლოდ W=1.8 მნიშვნელობაზე უტოლდება ნულს ანუ მეთილნარინჯი მთლიანად გამოთავისუფლდება.



სქემა 2. ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის და $C_{12}E_4$-ის შერეული შებრუნებული მიცელის სავარაუდო სქემა

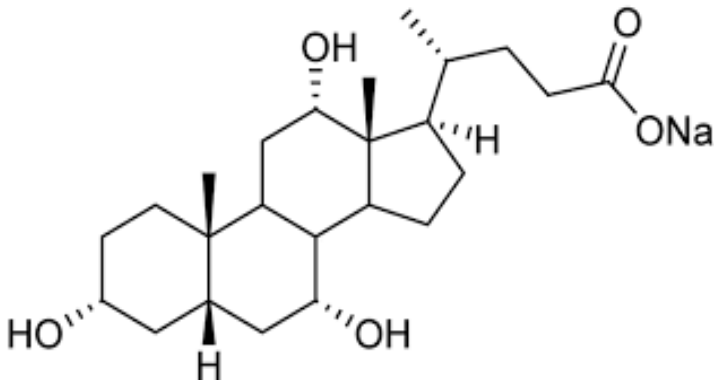
4.3.1. თავის დასკვნა

არაიონური ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიცელების მოდიფიცირება ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის დანამატით თრგუნავს მეთილნარინჯის გამოთავისუფლებას წყლის დანამატის მზარდი რაოდენობების შეტანის პირობებში, ვიდრე W არ მიაღწევს 1.8 მნიშვნელობას.

4.3.2. ანიონური ბიოლოგიური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ნატრიუმის ქოლატის და $C_{12}E_4$-ის შერეული შებრუნებული სისტემა

შესწავლილია არაიონური ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიცელების წყლის წვეთების მიკროგარემო ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით ოპტიკური სინჯის მეთილნარინჯის გამოყენებით წყლის წვეთებში ანიონური ბიოლოგიური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ნატრიუმის ქოლატის (SC) (ნატრიუმის(3α,7α,12α)-ტრიჰიდროქსი-5β-ქოლანის-24-კარბოქსილატი) (ნახ.19) დანამატის თანაობისას.

$C_{12}E_4$/ჰექსანი/ნ-ბუტანოლის მიკროემულსიას ემატებოდა ნატრიუმის ქოლატის (SC) წყალხსნარები (0.01M;0.1M), წყალი/ზან მოლური თანაფარდობის (W_0) მიხედვით. ყველა ნიმუში მომზადდა ისეთი კონცენტრაციებით, რომლებიც უზრუნველყოფენ სტაბილურ და იზოტროპულად გამჭირვალე ფაზის მიღებას ოთახის ტემპერატურაზე. საბოლოოდ, ნარევს მცირე ულუფებით ემატებოდა SC-ის წყალხსნარი შერჩეული კონცენტრაციით. ემპირიული ფორმულა: $C_{24}H_{39}NaO_5 \cdot xH_2O$. მოლური მასა: M=430.55 გ/მოლ. SC-ის ჰიდროფილურ-ლიპოფილური ბალანსი (HLB): 18. მიცელაწარმოქმნის კრიტკული კონცენტრაცია(CMC): 9÷15 mM.



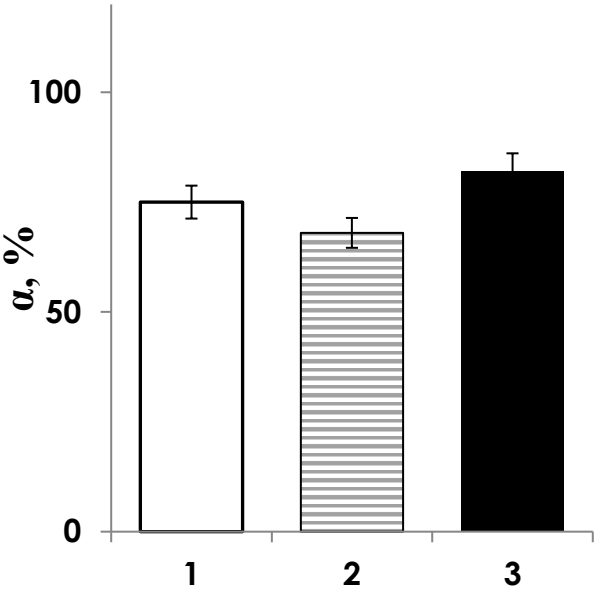
ნახაზი 19. ნატრიუმის(3α,7α,12α)-ტრიჰიდროქსი-5β-ქოლანის-24-კარბოქსილატი (ქოლის მჟავას ნატრიუმიანი მარილი)

შესწავლილია ნატრიუმის ქოლატის კონცენტრაციის გავლენა ოპტიკური სინჯის არაიონური ზან-ის ეთილენის ოქსიდის ჯგუფებთან ასოციაციის ხარისხზე. აღმოჩნდა, რომ ასოციაციის ხარისხის მნიშვნელობები ნატრიუმის ქოლატის დანამატის გავლენით იცვლება ექსტრემუმის გავლით.

შესწავლილია ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმათა სხვაობა ოპტიკური სინჯების იმ მოლეკულებს შორის, რომლებიც დაკავშირებულია შებრუნებულ მიცელებთან და რომლებიც თავისუფლადაა მოცულობით ფაზაში.

გამოკვლეულია პოლიოქსიეთილენურ ჯგუფებთან ბმული MO-ს მოლეკულების გამოთავისუფლების პროცესის დამოკიდებულება დამატებული წყლის რაოდენობაზე ოპტიკურ სინჯად MO-ს გამოყენებით.

აღმოჩნდა, რომ MO-ს $C_{12}E_4$-ის თავურ ჯგუფებთან ასოციაციის ხარისხი α, მცირდება 100%-დან 75%-მდე მხოლოდ წყლით მოდიფიცირებისას (ნახ.20, სვეტი 1). MO-ს ასოციაციის ხარისხი მცირდება 100%-დან 68%-მდე, როდესაც მიკროემულსია მოდიფიცირებულია 0.01 M SC ხსნარით (ნახ.20, სვეტი 2), ხოლო 0.1 M SC ხსნარით წყლის წვეთების ფორმირებისას ასოციაციის ხარისხი მცირდება 100%-დან 82%-მდე. უნდა აღინიშნოს, რომ MO მთლიანად უკავშირდება $C_{12}E_4$-ს ოქსიეთილენურ თავურ ჯგუფებს წყლის დამატების გარეშე, ე.ი. ასოციაციის ხარისხი α, ამ შემთხვევაში შეადგენს 100%-ს. ეს ნიშნავს, რომ MO-ს გამოთავისუფლება 0.01 M SC ხსნარით მოდიფიცირების შემთხვევაში უფრო ადვილდება სუფთა წყლით მოდიფიცირებასთან შედარებით (α მცირდება 75%-დან 68%-მდე), ხოლო 0.1 M SC ხსნარით მოდიფიცირებისას MO-ს გამოთავისუფლება ძნელდება (α იზრდება 75%-დან 82%-მდე) სუფთა წყლით მოდიფიცირებასთან შედარებით.

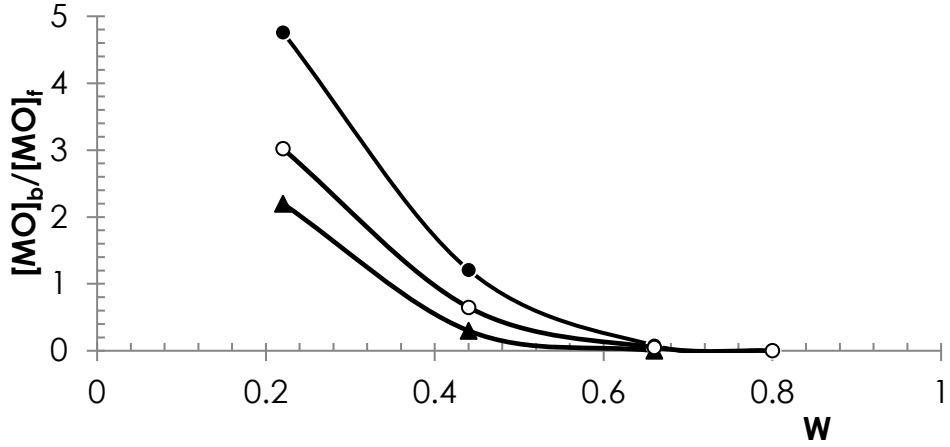


ნახაზი 20. $C_{12}E_4$-ის შებრუნებული მიცელების პოლიოქსიეთილენის ჯგუფებთან MO-ს ასოციაციის ხარისხების დიაგრამა, მოდიფიცირებული წყლით (1), 0.01M SC-ით (2) და 0.1M SC-ით (3).

თუ შევადარებთ შებრუნებული მიკროემულსიის წყლის წვეთების ფორმირების პროცესს 0.01 M და 0.1 M SC-ის ხსნარებით მოდიფიცირებისას, შეიძლება შევნიშნოთ, რომ $C_{12}E_4$-ის პოლარული ჯგუფებიდან MO-ს გამოთავისუფლებას გარკვეულწილად აფერხებს ნატრიუმის ქოლატის კონცენტრაციის ზრდა (ასოციაციის ხარისხი α იზრდება 68%-დან 82%-მდე). იმისათვის, რომ ავხსნათ მიღებული შედეგები, მივმართოთ შრომებს [311,312], სადაც აღნიშნულია, რომ ნატრიუმის ქოლატის მიცელური ხსნარების, კერძოდ 0.05M და 0.1M, ხსნარების თანაობა წყლის წვეთის სახით $C_{12}E_4$-ის შებრუნებულ მიკროემულსიაში დაკავშირებულია SC-ის პირველადი და მეორადი მიცელების წარმოქმნასთან [311,312], წყლის წვეთში. ჰიდროფობური ურთიერთქმედების საფუძველზე წარმოქმნილი მიცელები შესაძლებელია ასევე იყოს 0.01M ნატრიუმის ქოლატის ხსნარშიც (SC-ის CMC-ის დიაპაზონით 9-15mM), მითუმეტეს, რომ წყლის უმცირესი ნანო-წვეთი, სადაც ხდება მიცელების ფორმირება, გარშემორტყმულია $C_{12}E_4$-ის პოლიოქსიეთილენური პოლარული ჯგუფებით. გარდა ამისა წყლის წვეთში Na^+ იონებიცაა SC-ის დისოციაციის შედეგად და სავსებით შესაძლებელია SC-ის 0.01M ხსნარისგან წარმოქმნილ წვეთში იყოს პირველადი მიცელები (ნახ.22,გ). SC-ის 0.05M და 0.1M ხსნარებით მოდიფიცირებისას უკვე

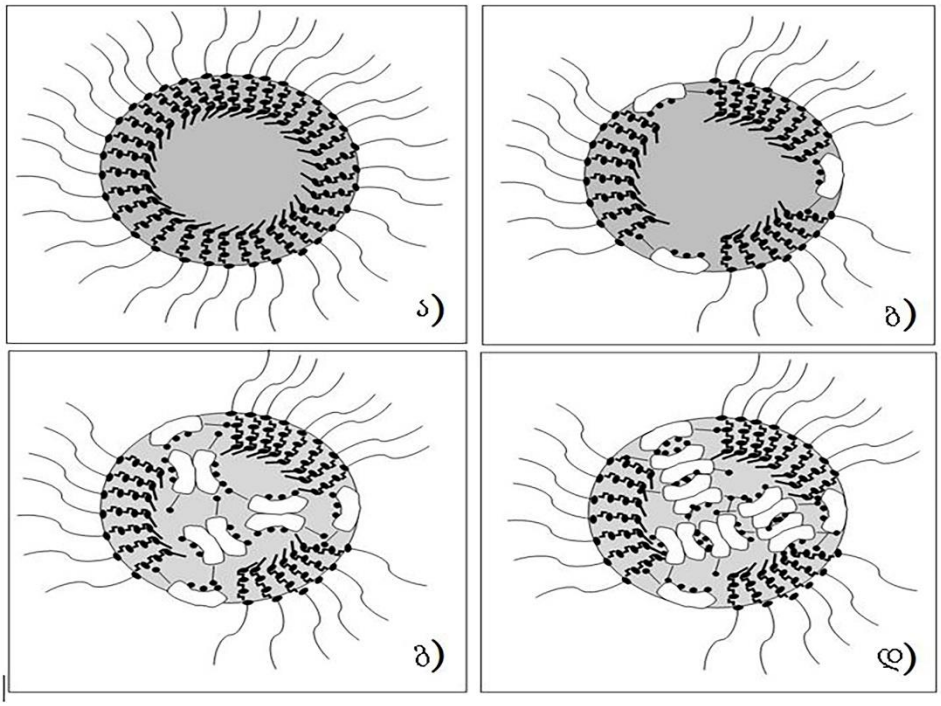
ადგილი აქვს პირველადი მიცელების აგრეგაციას მეორად მიცელებში წყალბადური ბმების საფუძველზე (ნახ.22,დ). ასეთი მეორადი მიცელების ზომები უფრო დიდია, ვიდრე პირველადი მიცელების, და პირველადი მიცელებისგან განსხვავებით, რომლებიც უფრო წყლის წვეთის ცენტრში ლოკალიზდება, სავარაუდოდ, მეორადი მიცელები წყალი/ზან გამყოფ ზედაპირზეა ადსორბირებული (არა ზედაპირული აქტიურობის გამო, მიცელები ზედაპირულად ინაქტიურია). აღნიშნულ პროცესს, ხელს უწყობს სავარაუდოდ ოქსიეთილენურ ჯგუფებსა და SC-ის ჰიდროქსილებს შორის ურთიერთქმედებაც.

სავარაუდოდ, მეორადი მიცელები თრგუნავენ წყლის შეღწევას ზან-ის პოლიოქსიეთილენურ ჯგუფებთან ბმულ MO-ს მოლეკულებთან. MO-ს ბმული/თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის მნიშვნელობების დამოკიდებულება W-ზე უფრო მაღალია სუფთა წყლის შემთხვევაში, ვიდრე 0.01 M SC ხსნარით ფორმირებულ წყლის წვეთებში, ხოლო უფრო დაბალია 0.1 M SC ხსნარით ფორმირებულ წყლის წვეთებში W-ს ფიქსირებულ მნიშვნელობებზე, კერძოდ, W = 0.2 და W = 0.4 (ნახ.21).



ნახაზი 21. MO-ს ბმული/თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის დამოკიდებულება W-ზე: სუფთა წყლის (○), 0.01M SC (▲) და 0.1M SC (●) ხსნარებით მოდიფიცირებისას.

ეს შეიძლება აიხსნას იმით, რომ $C_{12}E_4$-ის პოლარული თავური ჯგუფები უფრო მიღწევადია წყლის მოლეკულებისთვის შედარებით განზავებულ 0.01 M SC ხსნარში, რადგან ამ შემთხვევაში SC-ის მონომერები ლოკალიზებულია წყლისა და ზეთის ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე (ნახ. 22,ბ).



ნახაზი 22. $C_{12}E_4$-ის შებრუნებული მიცელების ტიპიური სქემა ჰექსანში: ა) მოდიფიცირებული წყლით SC-ის დანამატის გარეშე, ბ) მოდიფიცირებული SC-ით მიცელაწარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაციამდე, გ) მოდიფიცირებული SC-ით CMC-ის დიაპაზონში, დ) მოდიფიცირებული SC-ით, როდესაც კონცენტრაცია მნიშვნელოვნად აღემატება CMC-ს.

როგორც უკვე აღვნიშნეთ, 0.1 M SC-ის კონცენტრაციის ხსნარით მოდიფიცირებისას SC-ის მეორადი აგრეგატები ხელს უშლის პოლიოქსიეთილენის ჯგუფების ჰიდრატაციას. ამგვარად, MO-ს ბმული/თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობა თავიდან მცირდება 0.01 M SC მოდიფიცირებისას, სუფთა წყალთან შედარებით, შემდეგ კი იზრდება SC-ის კონცენტრაციის მატებასთან ერთად (0.1M), ვიდრე სუფთა წყლის შემთხვევაში, ანუ გადის ექსტრემუმს.

4.3.2 ქვეთავის დასკვნები:

ა) მეთილნარინჯის ასოციაციის ხარისხი არაიონური ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის თავურ ჯგუფებთან ჯერ მცირდება 75%-დან 68%-მდე, შემდეგ კი იზრდება 82%-მდე, $C_{12}E_4$/ჰექსანი მიკროემულსიის მოდიფიცირებისას წყლით, 0.01 M და 0.1 M ნატრიუმის ქოლატის ხსნარებით შესაბამისად.

ბ) მეთილნარინჯის ბმული/თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობა ჯერ მცირდება, შემდეგ კი იზრდება მიკროემულსიის 0.01 M და 0.1 M ნატრიუმის ქოლატის ხსნარებით მოდიფიცირებისას, სუფთა წყლით მოდიფიცირებულ სისტემასთან შედარებით.

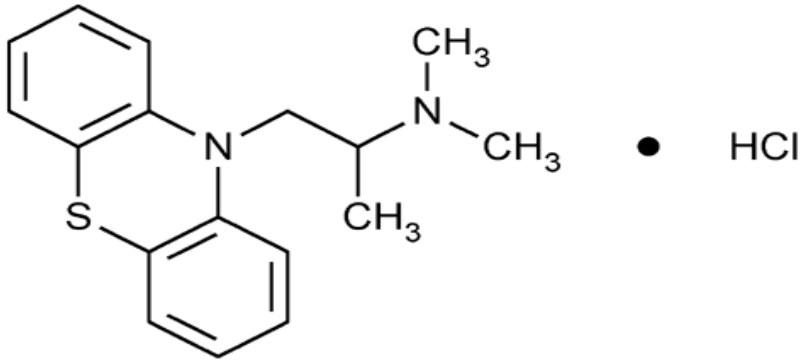
4.3.3. კათიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების პრომეტაზინის ჰიდროქლორიდის და $C_{12}E_4$-ის შერეული შებრუნებული სისტემა

არაიონური ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერს ($C_{12}E_4$)/ჰექსანი/ნ-ბუტანოლის მიკროემულსიას ემატებოდა N,N-დიმეთილ-1-(10H-ფენოთიაზინ-10-ილ) პროპან-2-ამინის ჰიდროქლორიდის (PMT) (ნახ.23) წყალხსნარები (3.9mM; 15.6 mM; 7,8mM;), წყალი/ზან მოლური თანაფარდობის (W_0) მიხედვით. ყველა ნიმუში მომზადდა ისეთი კონცენტრაციებით, რომლებიც უზრუნველყოფენ სტაბილურ და იზოტროპულად გამჭირვალე ფაზის მიღებას ოთახის ტემპერატურაზე. საბოლოოდ, ნარევს ემატებოდა PMT-ის წყალხსნარი შერჩეული კონცენტრაციით, მცირე ულუფებით.

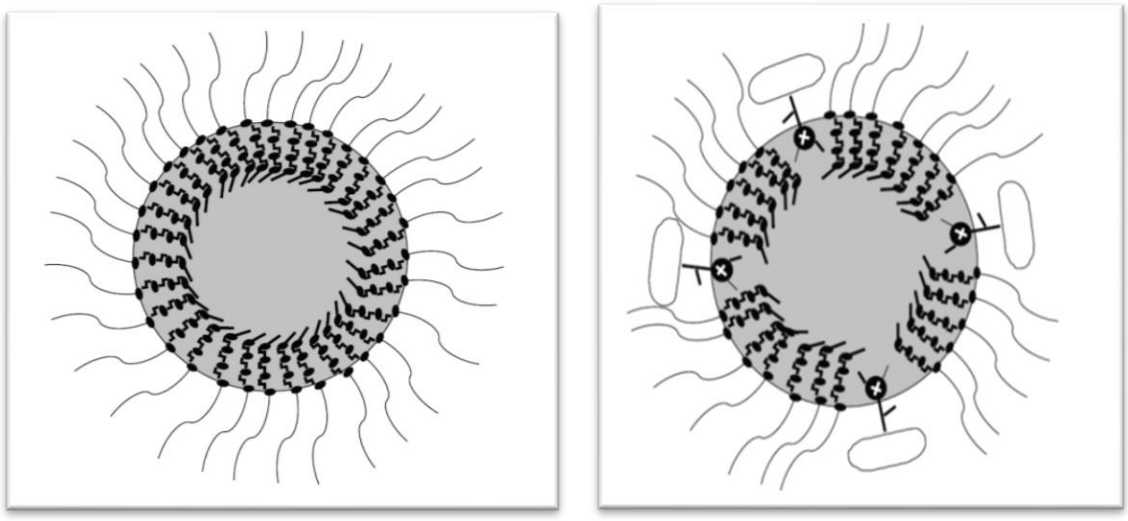
- 3.9 mM: 0.1 მლ PMT-ის ხსნარს დაემატა 1.9 მლ დისტილირებული წყალი.
- 7.8 mM: 0.1 მლ PMT-ის ხსნარს დაემატა 0.9 მლ დისტილირებული წყალი.
- 15.6 mM: 0.1 მლ PMT-ის ხსნარს დაემატა 0.4 მლ დისტილირებული წყალი.

ემპირიული ფორმულა: $C_{17}H_{21}ClN_2S$ მოლური მასა: M= 320.9 გ/მოლ

მიცელაწარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაცია (CMC): 39-44 mM დიაპაზონში.

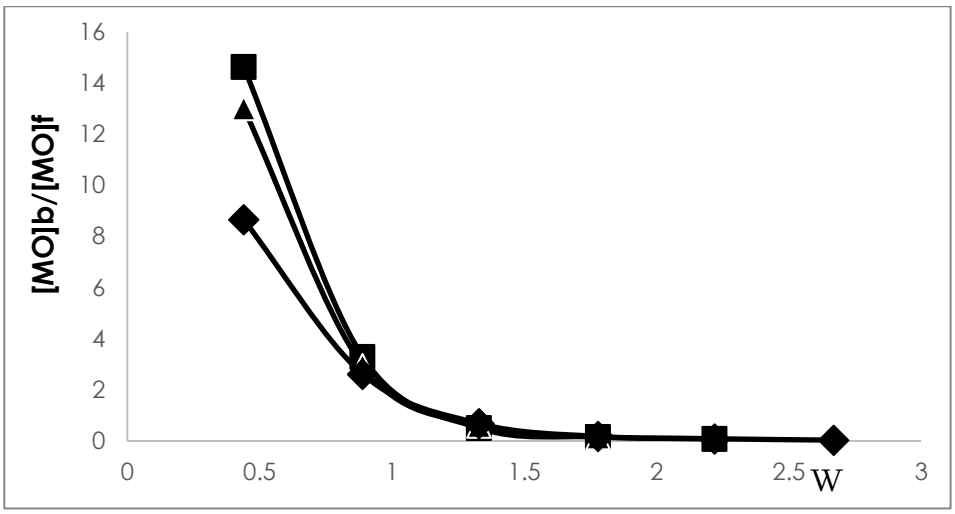


ნახაზი 23. N,N-დიმეთილ-1-(10H-ფენოთიაზინ-10-ილ) პროპან-2-ამინის ჰიდროქლორიდის სტრუქტურული ფორმულა



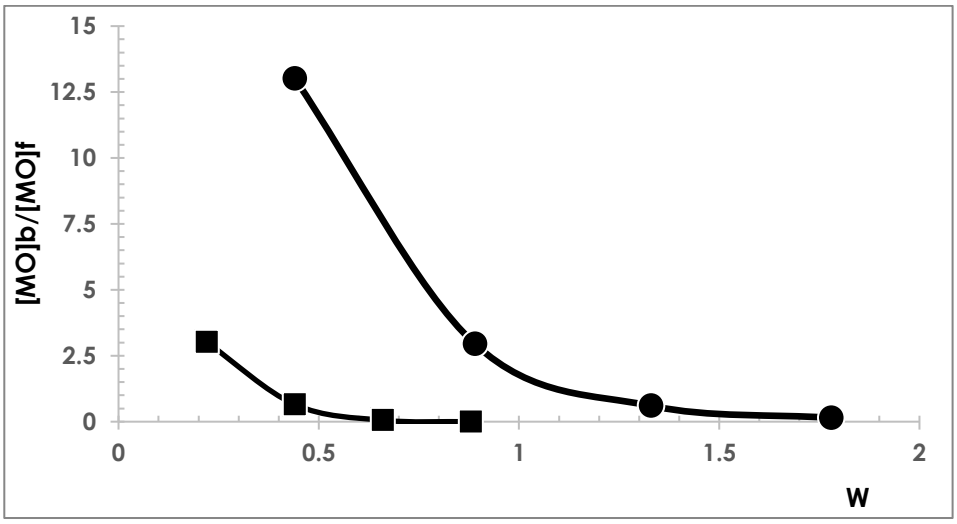
ა) ბ)

სქემა3. $C_{12}E_4$-ის შებრუნებული მიცელების ტიპიური სქემა ჰექსანში: ა) მოდიფიცირებული წყლით PMT -ის დანამატის გარეშე, ბ) მოდიფიცირებული PMT -ით.



ნახაზი 24. MO-ს ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის დამოკიდებულება W-ზე: 3.9mM PMT (■), 7,8 mM PMT (▲),15.6mM PMT (♦) თანაობისას $C_{12}E_4$-ის შებრუნებული მიცელების წყლის წვეთებში.

ნახაზზე დაიკვირვება, რომ პრომეტაზინის კონცენტრაციის ზრდით MO-ს ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობა მცირდება, ეს ნიშნავს, რომ რაც უფრო მეტი პრომეტაზინის მოლეკულით მოდიფიცირდება წყალი/ზან გამყოფი ზედაპირი, მით უფრო ძლიერდება მეთილნარინჯის გადასვლა ბმულიდან თავისუფალ მდგომარეობაში (ნახ.24).



ნახაზი 25. MO-ს ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის დამოკიდებულება W-ზე , (■) 0.126M $C_{12}E_4$ წყალი; (●) 7.8 Mm PMT.

თუ შევადარებთ მეთილნარინჯის გამოთავისუფლებას მხოლოდ $C_{12}E_4$ სისტემიდან და პრომეტაზინით მოდიფიცირებული $C_{12}E_4$ შერეული შებრუნებული მიკროემულსიიდან, შევნიშნავთ, რომ მეთილნარინჯის მთლიანი გამოთავისუფლება W-ს მნიშვნელოვნად მაღალ მნიშვნელობაზე (W=1.8) ხდება, ვიდრე მხოლოდ $C_{12}E_4$ სისტემიდან (W=0.7) (ნახ.25).

4.3.3 თავის დასკვნა

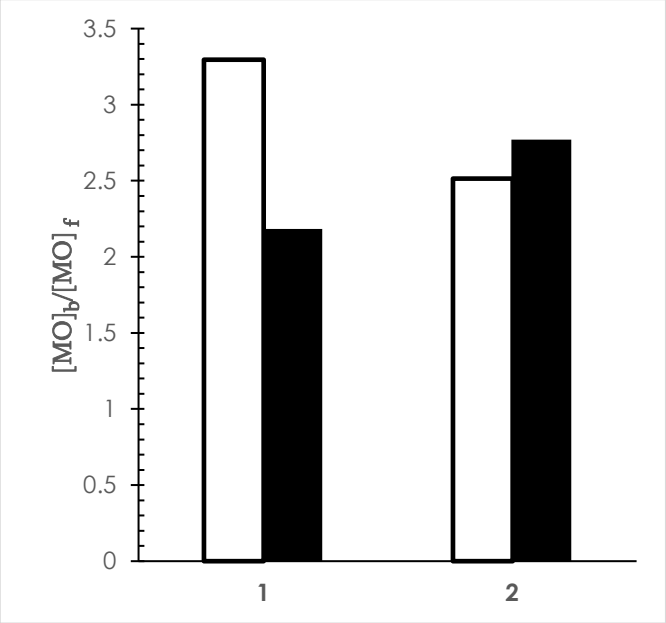
არაიონური ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის და კათიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების პრომეტაზინის შერეული შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო თრგუნავს ოპტიკური სინჯის მეთილნარინჯის გამოთავისუფლებას, თუ შევადარებთ $C_{12}E_4$ სისტემაში მეთილნარინჯის ბმული მდგომარეობიდან თავისუფალ მდგომარეობაში გადასვლას.

4.4. ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიცელების მიკროგარემოზე კოსმოტროპული და ქაოტროპული ბუნების ნივთიერებების დანამატების გავლენის შესწავლა

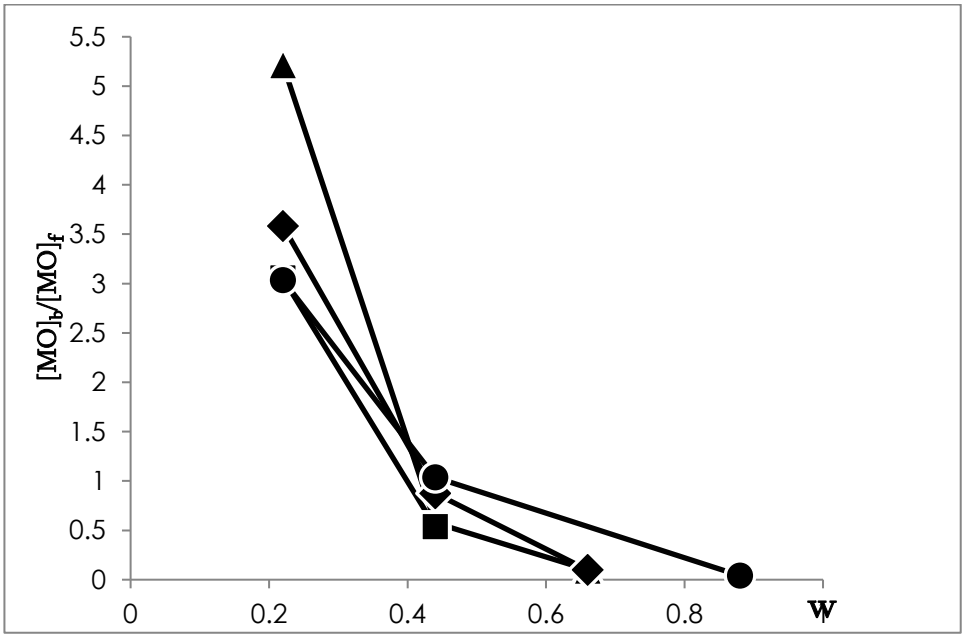
4.4.1. იონური დანამატების გავლენა

ცნობილია, რომ იონური დანამატები მნიშვნელოვნად მოქმედებს წყლის წვეთის სტრუქტურაზე ზეთის, ზან-ისგან და წყლისგან შებრუნებული მიკროემულსიის მომზადებისას. წყლის სტრუქტურაზე ზემოქმედების მიხედვით იონები კლასიფიცირდება კოსმოტროპებად (სტრუქტურის შემქმნელები) ან ქაოტროპებად (სტრუქტურის დამრღვევები). იონური კოსმოტროპებისა და ქაოტროპების დამატება გავლენას ახდენს წყლის სტრუქტურაზე შებრუნებული მიცელების წყლის ჯიბეებში იონი-წყალი ურთიერთქმედების გამო [313]. კოსმოტროპული იონები მცირე ზომის დამუხტული იონებია მუხტის მაღალი სიმკვრივით. ისინი იკავშირებენ წყლის მოლეკულებს პირველ ჰიდრატირებულ ფენაში და აწესრიგებენ წყლის სტრუქტურას. ქაოტროპული იონები არის დიდი ზომის დამუხტული იონები მუხტის დაბალი სიმკვრივით. ისინი სუსტად აკავებენ წყლის მოლეკულებს მეორე ჰიდრატირებულ ფენაში და არღვევენ თხევადი წყლის სტრუქტურას [314].

MO-ს შეკავშირებული და თავისუფალი ფრაქციების ფარდობა $C_{12}E_4$-ის შებრუნებულ მიცელებთან უფრო მეტია კოსმოტროპული ანიონების, ვიდრე ქაოტროპული ანიონების თანაობისას წყლის წვეთში (ნახ.26).

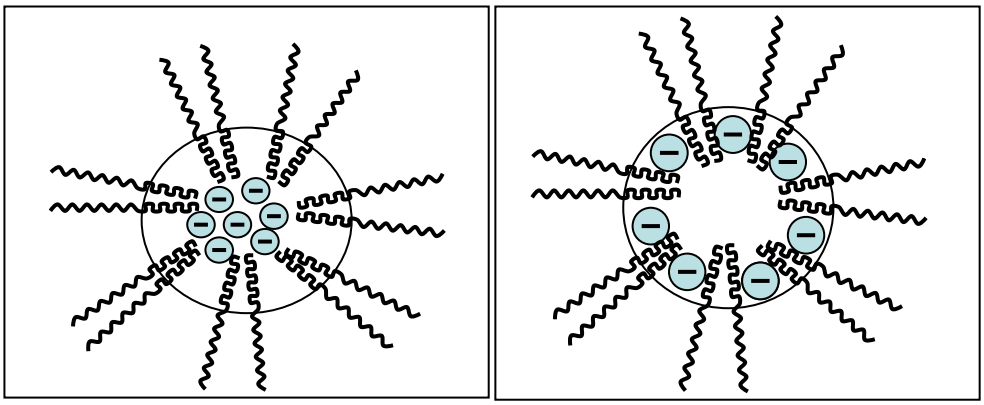


ნახაზი 26. MO-ს ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის დიაგრამა $C_{12}E_4$-ის შებრუნებულ მიკროემულსიაში წყლის წვეთების მარილების ხსნარებით მოდიფიცირებისას 1) 50 mM CH_3COOH pH =4.0 (□) pH = 7.8 (■) ; 2) 50 mM $KClO_4$ pH = 3.8 (□) pH = 7.8 (■)



ნახაზი 27. MO-ს ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის დამოკიდებულება W-ზე 50 mM NaF (▲), 50 mM $KClO_4$ (■), 50 mM CH_3COOH (♦) და 50 mM $NaClO_4$ (●) თანაობისას $C_{12}E_4$-ის შებრუნებული მიცელების ცენტრში.

ჩვენ ამას ვხსნით შემდეგნაირად (სქემა 4): ქაოტროპულ პერქლორატ იონს აქვს დიდი რადიუსი, ამიტომ იგი ნაკლებად ჰიდრატირებულია, შეუძლია მჭიდროდ მიუახლოვდეს წყალი/ზან გამყოფ ზედაპირს, შეაღწიოს ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების პოლარულ ფენაში და კონკურენცია გაუწიოს MO-ს, რომელიც ბმულ მდგომარეობაშია (ასოცირებულია) არაიონური ზედაპირული აქტიური ნივთიერების პოლიოქსიეთილენურ (EO) ჯგუფებთან. შესაბამისად, MO გამოთავისუფლდება უფრო დიდი რაოდენობით და MO-ს ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის მნიშვნელობა უფრო დაბალია, ვიდრე აცეტატის შემთხვევაში W-ს ერთსა და იმავე მნიშვნელობაზე. კოსმოტროპული აცეტატის იონები ძლიერ ჰიდრატირდება მათი მცირე რადიუსის გამო, ისინი ძირითადად გადადიან წყლის წვეთების ცენტრში და არა პერიფერიულ წყალში, ამიტომ MO გამოთავისუფლდება უფრო მცირე რაოდენობით და MO-ს ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის მნიშვნელობა უფრო მაღალია, ვიდრე პერქლორატის შემთხვევაში.



ა) ბ)

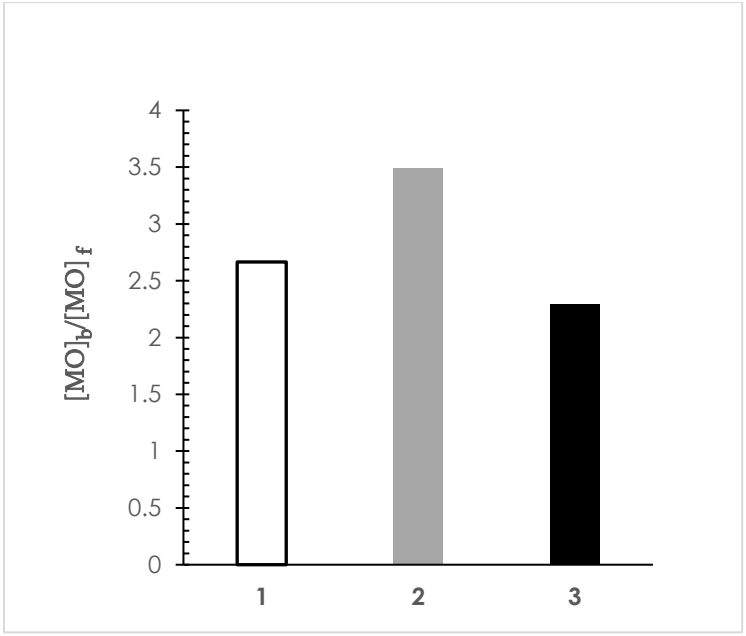
სქემა 4. კოსმოტროპული (ა) და ქაოტროპული (ბ) ანიონების სავარაუდო განლაგების სქემა $C_{12}E_4$-ის შებრუნებული მიცელის წყლის წვეთებში.

4.4.1. თავის დასკვნა

მეთილნარინჯის ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის მნიშვნელობა კოსმოტროპული ანიონების (ფტორიდ და აცეტატ ანიონები) თანაობისას შებრუნებული მიცელის წყლის წვეთში უფრო მაღალია, ვიდრე ქაოტროპული ანიონების (პერქლორატ ანიონები) თანაობისას W-ს ერთი და იგივე მნიშვნელობაზე.

4.4.2. არაიონური დანამატები

რაც შეეხება არაიონური კოსმოტროპული და ქაოტროპული დანამატების გავლენას MO-ს ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის მნიშვნელობაზე, აქაც იკვეთება იგივე კანონზომიერება, რასაც ადგილი ჰქონდა კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონური დანამატების შემთხვევაში, კერძოდ, MO-ს ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის მნიშვნელობა უფრო მაღალია კოსმოტროპული გლუკოზის, ვიდრე შარდოვანას თანაობისას $C_{12}E_4$-ის შებრუნებული მიცელის წყლის წვეთებში (ნახ.28).



ნახაზი 28. MO-ს ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის დიაგრამა სხვადასხვა დანამატების თანაობისას შებრუნებული მიკროემულსიის წყლის წვეთებში 1) (□) 0.1M $C_6H_{12}O_6$; 2) (■) წყალი ; 3) (■) 0.1M CH_4N_2O ;

4.4.2. თავის დასკვნა

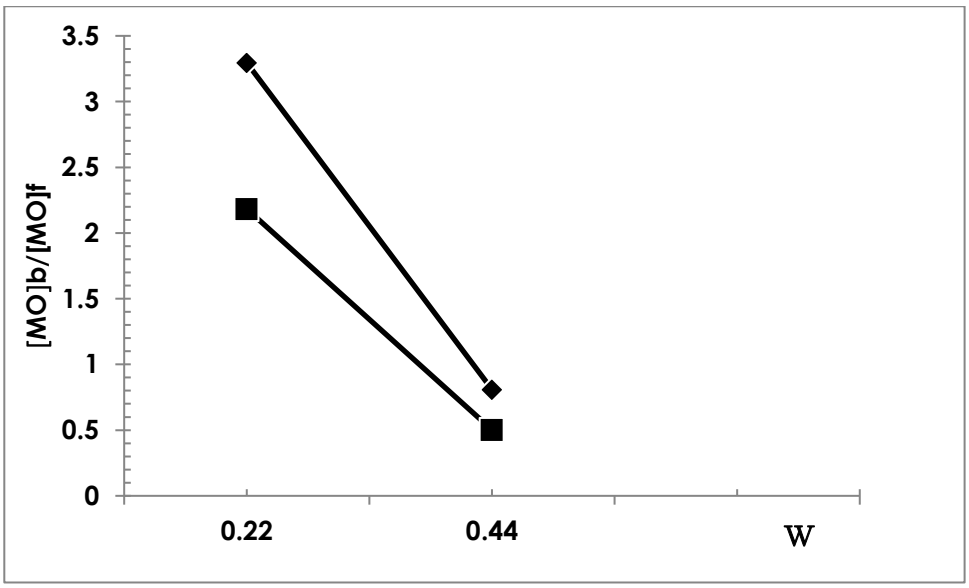
მეთილნარინჯის ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის მნიშვნელობა კოსმოტროპული არაიონური გლუკოზის თანაობისას შებრუნებული მიცელის წყლის წვეთში უფრო მაღალია, ვიდრე ქაოტროპული არაიონური შარდოვანას თანაობისას.

4.4.3. მარილების ხსნარების pH-ის გავლენის შესწავლა

როგორც აღმოჩნდა, შებრუნებული მიცელების ოპტიკურ სინჯთან შეკავშირებაზე გავლენას ახდენს წყლის წვეთების pH-ის ცვლილება სხვადასხვა მარილების თანაობისას. ექსპერიმენტი ჩატარებულია სხვადასხვა მარილების (ნატრიუმის ფტორიდი-NaF, ნატრიუმის ქლორიდი-NaCl, ნატრიუმის აცეტატი-CH_3COONa, კალიუმის პერქლორატი-$KClO_4$) ერთნაირი კონცენტრაციის დანამატების პირობებში.

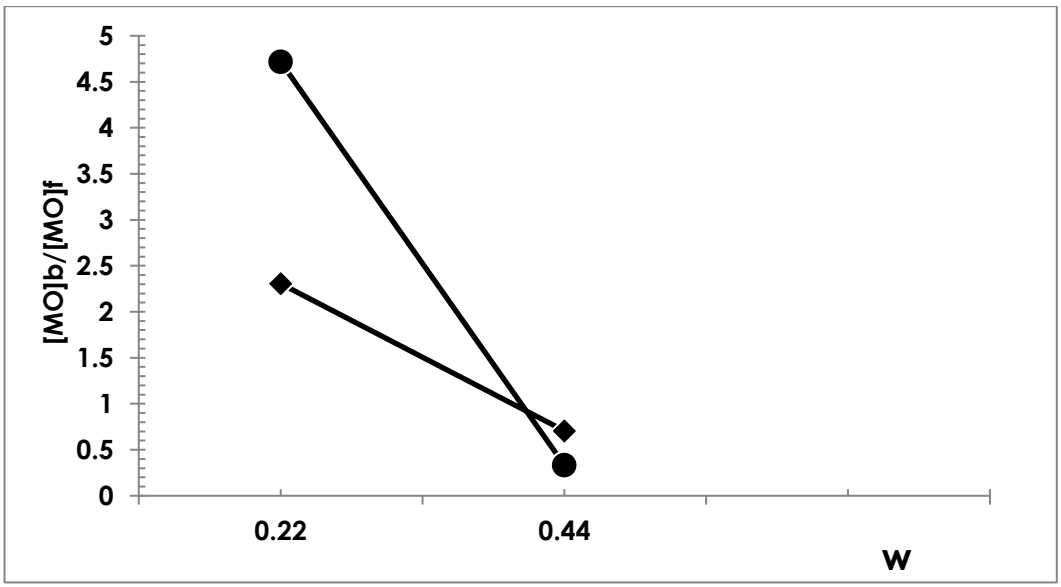
ჰოფმაისტერის სერიის მიხედვით, ექსპერიმენტში გამოყენებული აცეტატ-იონი კოსმპტროპული ანიონია. კოსმოტროპული იონები ჰიდრატირდებიან, ხელს უწყობენ წყალბადური ბმის წარმოქმნას. რაც შეეხება, პერქლორატ-იონს, იგი მიეკუთვნება ქაოტროპებს. ქაოტროპული იონები არღვევენ წყალბადურ ბმას და ნაკლებად ჰიდრატირდებიან. NaCl–ს შუალედური მდგომარეობა უკავია კოსმოტროპულ და ქაოტროპულ იონებს შორის.

აცეტატის შემთხვევაში, მჟავა არეში როდესაც pH=4-ს, მეთილნარინჯის შეკავშირება მეტია პოლიოქსიეთილენური ჯგუფის თავებთან და შესაბამისად W-ს უფრო მაღალ მნიშვნელობაზე ხდება მეთლნარინჯის თავისუფალ მდგომარეობაში გადასვლა, ვიდრე სუსტ ტუტე არეში (ნახ.29).



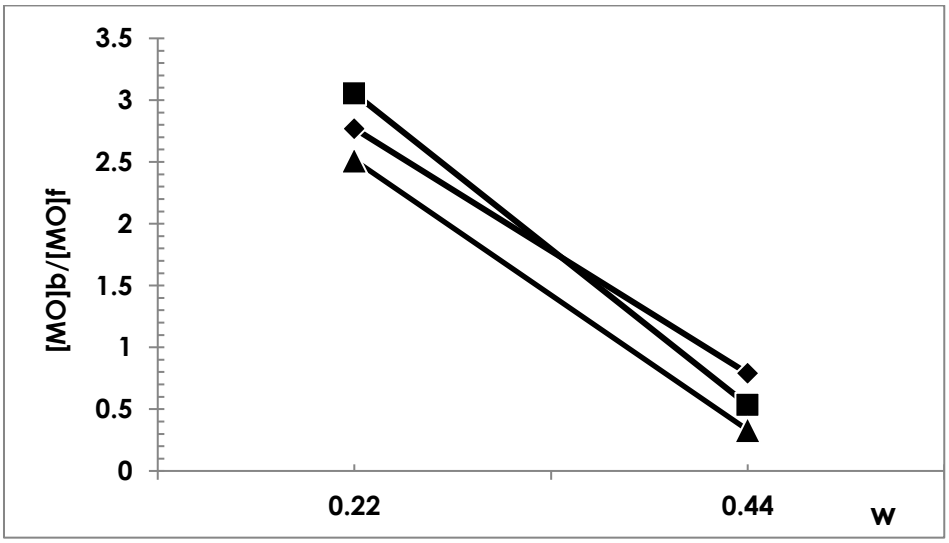
ნახაზი 29 : 0.05 M CH_3COONa , მჟავა არე pH =4 (♦); სუსტი ტუტე არე pH =7.8 (■).

NaCl–ს შუალედური მდგომარეობა უკავია კოსმოტროპულ და ქაოტროპულებს შორის. მაღალ pH-ზე, როდესაც გვაქვს სუსტი ტუტე არე, მეთილნარინჯის შეკავშირებული რაოდენობა მეტია პოლიოქსიეთილენური ჯგუფის თავებთან და შესაბამისად W-ს უფრო მაღალ მნიშვნელობაზე ხდება მეთილნარინჯის გამოთავისუფლება, ვიდრე მჟავა არეში, როდესაც pH = 3.9 (ნახ.30).



ნახაზი 30. 0.05 M NaCl მჟავა არე pH =3.9 (♦); სუსტი ტუტე არე pH =7 (●).

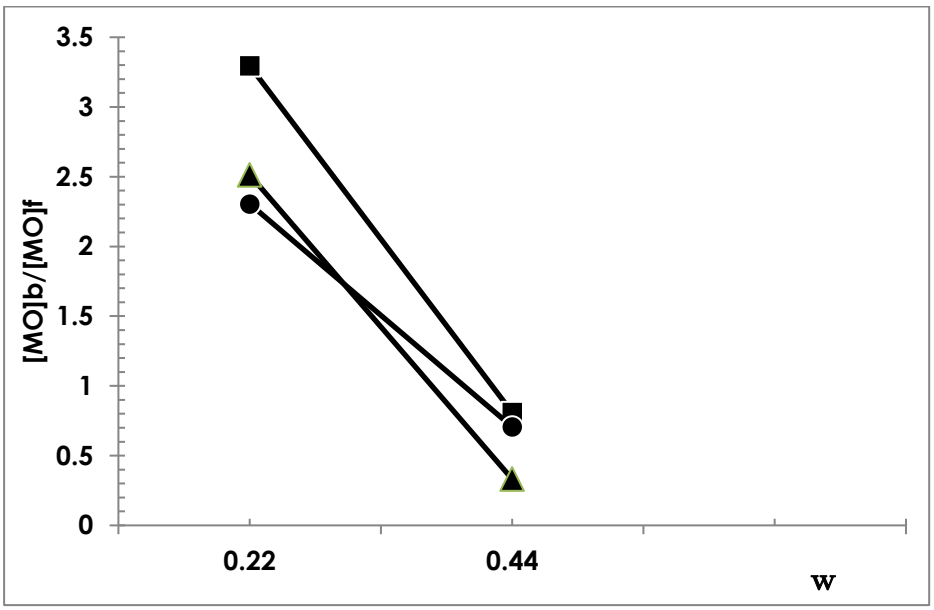
$KClO_4$-ის შემთხვევაში მჟავა არეში მეთილნარინჯის გამოთავისუფლება ხდება W-ს უფრო დაბალ მნიშვნელობაზე, ვიდრე pH =6 და pH =7.8; თუმცა pH-ის ცვლილება ამ შემთხვევაში უფრო ნაკლებ გავლენას ახდენს მეთილნარინჯის ბმულიდან თავისუფალ მდგომარეობაში გადასვლაზე, ვიდრე CH_3COONa-ს და NaCl-ის თანაობისას (ნახ.31).



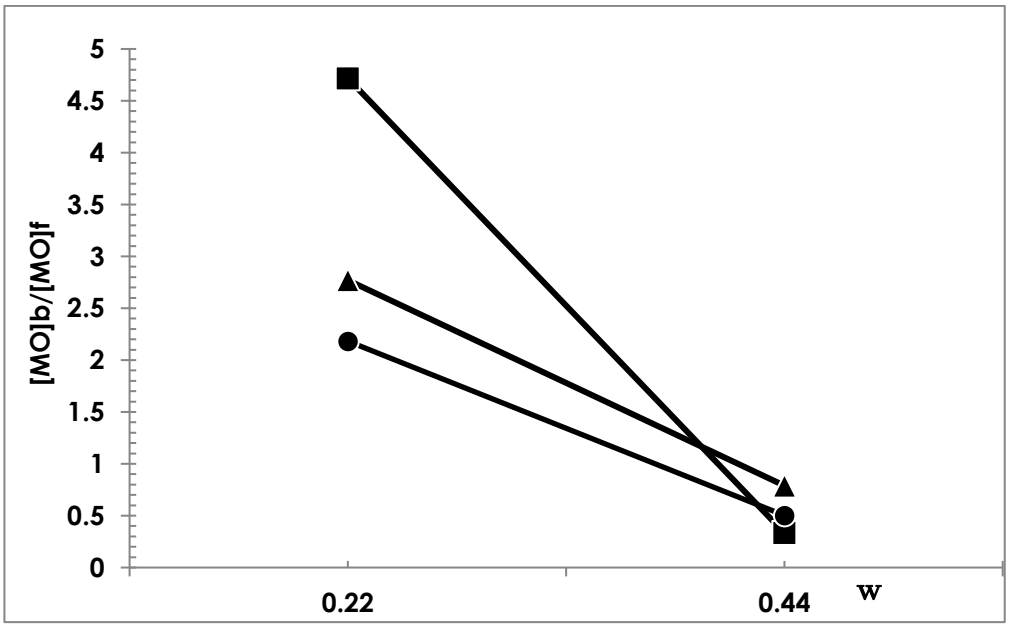
ნახაზი 31. 0.05 M $KClO_4$, ბუნებრივი pH = 6 (■); მჟავა არე pH =3.8 (▲); სუსტი ტუტე არე pH =7.8 (♦).

სხვადასხვა მარილების თანაობისას მჟავა არეში (pH=4), ვხედავთ, რომ CH_3COONa ყველაზე მეტად უშლის ხელს მეთილნარინჯის გამოთავისუფლებას, ხოლო $KClO_4$ და NaCl პირიქით ხელს უწყობენ. ეს ნიშნავს, რომ მეთილნარინჯის ბმულიდან თავისუფალში გადასვლას უფრო მეტად უწყობენ ხელს ქაოტროპები, ვიდრე კოსმოტროპები (ნახ.32).

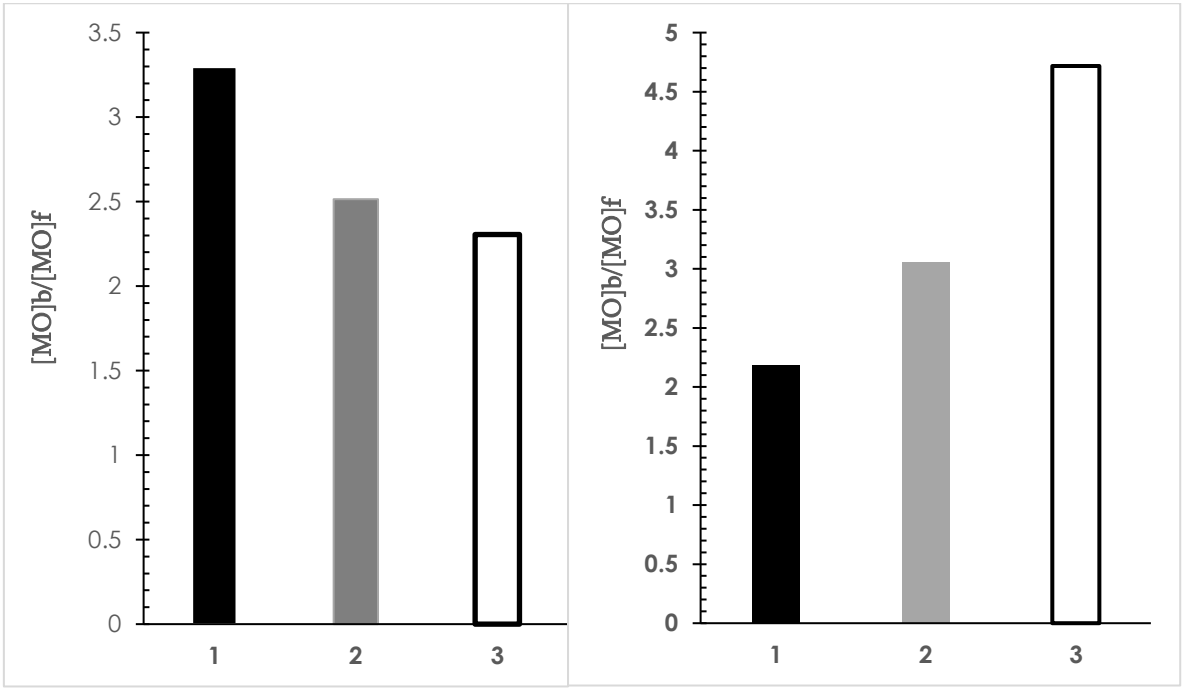
სხვადასხვა მარილების თანაობისას სუსტ ტუტე არეში pH=7.8-ზე, ვხედავთ, რომ აცეტატი სუსტ ტუტე არეში, ყველაზე მეტად უწყობს ხელს მეთილნარინჯის თავისუფალ მდგომარეობაში გადასვლას, ხოლო $KClO_4$ და NaCl პირიქით ხელს უშლის. ამ შემთხვევაში გამოდის, რომ კოსმოტროპები უფრო მეტად უწყობენ ხელს მეთილნარინჯის ბმულიდან თავისუფალში გადასვლას, ვიდრე ქაოტროპები (ნახ.33). ნახაზი 34 გვიჩვენებს, რომ მჟავა არეში CH_3COONa ყველაზე მეტად უშლის ხელს მეთილნარინჯის გამოთავისუფლებას, ხოლო სუსტ ტუტე არეში პირიქით ხელს უწყობს მეთილნარინჯის ბმულიდან თავისუფალში გადასვლას.



ნახაზი 32 . (▲) 0.05 M $KClO_4$ pH = 3.8; (■) 0.05 M CH_3COONa pH =4; (●) 0.05 M NaCl pH =3.9



ნახაზი 33: (▲) 0.05 M $KClO_4$ pH= 7.8; (■) 0.05 M NaCl pH=7; (●) 0.05 M CH_3COONa pH =7.8



მჟავა არე

სუსტი ტუტე არე

ნახაზი 34: მარილების წყალხსნარებით მოდიფიცირებულ შებრუნებულ მიკროემულსიებში მეთილნარინჯის ბმული ფრაქციის თავისუფალ ფრაქციასთან თანაფარდობის დიაგრამა მჟავა და სუსტ ტუტე არეში pH=4, pH=7.8. 1) (■) 0.05 M CH_3COONa, 2) (■)$KClO_4$; 3) (□)NaCl

4.4.3. თავის დასკვნები

ა) ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო გამოკვლეულია ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით მოლეკულურ სინჯად მეთილნარინჯის გამოყენებით.

ბ) შესწავლილია მარილების pH-ის ცვლილებების გავლენა მეთილნარინჯის ბმული მდგომარეობიდან თავისუფალ მდგომარეობაში გადასვლაზე.

გ) შესწავლილია მარილების pH-ის ცვლილებების გავლენა მეთილნარინჯის ბმული მდგომარეობიდან თავისუფალ მდგომარეობაში გადასვლაზე. კოსმოტროპული აცეტატ იონის თანაობისას მჟავა არეში, მეთილნარინჯის გამოთავისუფლება ხდება W-ს უფრო მაღალ მნიშვნელობაზე, ხოლო სუსტ ტუტე არეში მეთილნარინჯის გამოთავისუფლება ხდება W-ს უფრო დაბალ მნიშვნელობაზე, ვიდრე ქაოტროპული ანიონების შემთხვევაში.

5.დასკვნები

1. ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო შესწავლილია ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით მოლეკულურ სინჯად მეთილნარინჯის გამოყენებით.

2. დადგენილია, რომ ზეთის ფაზად დეკანის გამოყენებისას, შებრუნებული მიცელის ნანო წვეთის ფორმირება იწყება წყალი/ზან მოლური თანაფარდობის უფრო დაბალ მნიშვნელობაზე (W=0.9), ვიდრე ჰექსანის შემთხვევაში (W=2.2) ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის 0.125M კონცენტრაციის პირობებში.

3. უწყლო შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა შესწავლილია ოპტიკური სინჯის მეთილნარინჯის გამოყენებით, ამასთან შებრუნებული მიცელების ჯიბეები ფორმირებულია წყალში ხსნადი და ჰექსანში უხსნადი ორგანული გამხსნელებით (დიმეთილფორმამიდი, აცეტონიტრილი, ყინულოვანი ძმარმჟავა).

4. აღმოჩნდა, რომ ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიცელების დიმეთილფორმამიდით მოდიფიცირებისას ადგილი აქვს პოლიოქსიეთილენურ ჯგუფებთან დაკავშირებული ანუ ბმული მეთილნარინჯის სრულ გამოთავისუფლებას Ws-ის ნაკლებ მნიშვნელობაზე (Ws=0.8), ვიდრე წყლის წვეთების შემთხვევაში (Ws=3.6), რაც შეიძლება აიხსნას დიმეთილფორმამიდის მოლეკულაში დიპოლ-დიპოლური პარამეტრის მაღალი მნიშვნელობით (X_n=0.40), რის გამოც იგი უფრო ძლიერ ურთიერთქმედებს არაიონურ პოლარულ ოქსიეთილენურ ჯგუფებთან, ვიდრე წყლის მოლეკულები (X_n=0.25).

5. არაიონური ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიცელების მოდიფიცირება ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის დანამატით თრგუნავს მეთილნარინჯის გამოთავისუფლებას წყლის დანამატის მზარდი რაოდენობების შეტანის პირობებში, ვიდრე W არ მიაღწევს 1.8 მნიშვნელობას.

6. მეთილნარინჯის ბმული/თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობა ჯერ მცირდება, შემდეგ კი იზრდება მიკროემულსიის 0.01M და 0.1M ნატრიუმის ქოლატის

ხსნარებით მოდიფიცირებისას, სუფთა წყლით მოდიფიცირებულ სისტემასთან შედარებით.

7. არაიონური ტეტრაეთილენგლიკოლის მონოდოდეცილის ეთერის და კათიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების პრომეტაზინის შერეული შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო თრგუნავს ოპტიკური სინჯის მეთილნარინჯის გამოთავისუფლებას, თუ შევადარებთ $C_{12}E_4$ სისტემაში მეთილნარინჯის ბმული მდგომარეობიდან თავისუფალ მდგომარეობაში გადასვლას.

8. მეთილნარინჯის ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის მნიშვნელობა კოსმოტროპული ანიონების (ფტორიდ და აცეტატ ანიონები) თანაობისას შებრუნებული მიცელის წყლის წვეთში უფრო მაღალია, ვიდრე ქაოტროპული ანიონების (პერქლორატ ანიონები) თანაობისას W-ს ერთი და იგივე მნიშვნელობაზე.

9. მეთილნარინჯის ბმული და თავისუფალი ფრაქციების თანაფარდობის მნიშვნელობა კოსმოტროპული არაიონური გლუკოზის თანაობისას შებრუნებული მიცელის წყლის წვეთში უფრო მაღალია, ვიდრე ქაოტროპული არაიონური შარდოვანას თანაობისას.

10. შესწავლილია მარილების pH-ის ცვლილებების გავლენა მეთილნარინჯის ბმული მდგომარეობიდან თავისუფალ მდგომარეობაში გადასვლაზე. კოსმოტროპული აცეტატ იონის თანაობისას მჟავა არეში, მეთილნარინჯის გამოთავისუფლება ხდება W-ს უფრო მაღალ მნიშვნელობაზე, ხოლო სუსტ ტუტე არეში მეთილნარინჯის გამოთავისუფლება ხდება W-ს უფრო დაბალ მნიშვნელობაზე, ვიდრე ქაოტროპული ანიონების შემთხვევაში.

6. გამოყენებული ლიტერატურა

1. Winsor, P. A. (1954). Solvent properties of amphiphilic compounds *(*1st ed., IX + *2*70 pp., Vol. 40). London: Butterworths Scientific.
2. Schulman, J. H., & Hoar, T. P. (1943). Transparent water-in-oil dispersions: The oleopathic hydro-micelle. Nature, 152, 102–103.
3. De, T. K., & Maitra, A. (1995). Solution behaviour of Aerosol OT in non-polar solvents. Advances in Colloid and Interface Science, *59*, 95–193.
4. Saito, H., & Shinoda, K. (1967). The solubilization of hydrocarbons in aqueous solutions of nonionic surfactants. Journal of Colloid and Interface Science, 24*(*1), 10–15.
5. Moulik, S. R., & Rakshit, A. K. (2006). Physicochemistry and applications of microemulsions. Journal of Surface Science and Technology, 22(3–4), 159–186.
6. Bankcroft, W. D. (1913). The theory of emulsification. *Journal of Physical Chemistry, 17*.
7. Moulik, S., & Paul, B. (1998). Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. Advances in Colloid and Interface Science, 78, 99–195.
8. Moulik, S., & Paul, B. (2001). Uses and applications of microemulsions. Current Science, 80, 990–1001.
9. Aboofazeli, R., & Lawrence, M. J. (1993). Investigations into the formation and characterization of phospholipid microemulsions. I. Pseudo-ternary phase diagrams of systems containing water-lecithin-alcohol-isopropyl myristate. International Journal of Pharmaceutics, *93*, 161–175.
10. Kumar, J. S., Sanjay, D., & Roopa, K. (2011). Microemulsions: Potential carrier for improved drug delivery. Internationale Pharmaceutica Sciencia, 1*(*2), 25–31.
11. Ress, G. D., & Robinson, B. H. (1993). Microemulsions and organogels: Properties and novel applications. Advanced Materials, 5, 608–619.
12. Pileni, M. P., Chandler, R. R., Gutsche, D. C., Alam, I., Pinizzotto, R. F., & Yang, H. (1993). An examination of the interfacial interactions between quantum-confined cadmium sulfide clusters and aminocalixarene stabilizer molecules. Journal of Physical Chemistry, 97, 696–702.
13. Ravey, J. C., Buzler, M., & Picot, C. (1984). Micellar structures of nonionic surfactants in apolar media. Journal of Colloid and Interface Science, 97, 9–25.
14. Hou, M. J., Kim, M., & Shah, D. O. (1988). A light-scattering study on the droplet size and interdroplet interaction in microemulsions of AOT-oil-water system. Journal of Colloid and Interface Science, 123, 398–412.
15. Rakshit, A. K., Livingstone, N. C. S., & Palepu, R. M. (2003). Physiochemical properties of water/AOT/isooctane microemulsion system in the presence of pyrrolidine derivatives and polyvinyl pyrrolidone polymers. Journal of Molecular Liquids, 107, 235–256.
16. Cho, Y. H., Kim, S., Bae, E. K., Mok, C. H., & Park, J. (2008). Formulation of a cosurfactant-free O/W microemulsion using non-ionic surfactant mixture. Journal of Food Science, 73, E115–E121.
17. Tessy, E. I., & Rakshit, A. K. (1997). Studies of cyclohexane/TX100 + ethylpropionate/water system: Effect of ethylpropionate as cosurfactant. Colloid and Polymer Science, 275, 298–302.

18. Zhu, D. M., Wu, X., & Schelly, Z. A. (1992). Reverse micelles and water-in-oil microemulsions of Triton X-100 in mixed solvents of benzene and n-hexane: Dynamic light scattering and turbidity studies. Langmuir, 8, 1538–1540.
19. Winsor, P. A. (1948). Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. Transactions of the Faraday Society, 44, 376.
20. Winsor, P. A. (1968). Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds: Solubilization and the formation, structure, and theoretical significance of liquid crystalline solutions. Chemical Reviews, 68, 1–40.
21. Bourrel, M., & Schechter, R. S. (1988). Microemulsions and related systems. New York, NY: Marcel Dekker.
22. Salager, J. L., Anton, R. E., Forgiarini, A., & Márquez, L. (2009). Formulation of microemulsions. In C. Stubenrauch (Ed.), Microemulsions: Background, new concepts, applications and perspectives (pp. 84–121). Chichester, UK: Wiley
23. Israelachvili, J. N. (1994). Colloids Surf. A 91, 1. compounds. Solubilization and the formation, structure, and theoretical significance of liquid crystalline solutions. Chem. Rev., 1968, 68, 1–40. 1993, 156, 202–206.
24. John, A. C., & Rakshit, A. K. (1993). Formation of microemulsion: Effect of temperature and polyacrylamide. J. Colloid Interf. Sci., 156, 202–206.
25. Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J., & Ninham, B. W. (1976). Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 72, 1525–1568.
26. Fong, C., Le, T., & Drummond, C. J. (2012). Lyotropic liquid crystal engineering–ordered nanostructured small molecule amphiphile self-assembly materials by design. Chemical Society Reviews, 41(3), 1297–1322.
27. Griffin, W. C. (1954). Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. J. Cosmet. Chem., 5, 249–256.
28. Griffin, W. C. (1949). Classification of surface-active agents by ‘HLB’. J. Soc. Cosmet. Chem., 1, 311–326.
29. Bellocq, A. M., Biais, J., Bothorel, P., Clin, B., Fourche, G., Lalanne, P., Lemaire, B., Lemanceau, B., & Roux, D. (1984). Microemulsions. Advances in Colloid and Interface Science, 20(3–4), 167–272.
30. Martino, A., & Kaler, E. W. (1990). Phase behavior and microstructure of nonaqueous microemulsions. J. Phys. Chem., 94, 1627–1631.
31. Smith, G. D., Donelan, C. E., & Barden, R. E. (1977). Oil-continuous microemulsions composed of hexane, water, and 2-propanol. Journal of Colloid and Interface Science, 60(3), 488–496.
32. Hou, W., & Xu, J. (2016). Surfactant-free microemulsions. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 25, 67–74.
33. Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. Chemical Reviews, 99(8), 2071–2083.
34. Anderson, J. L., Pino, V., Hagberg, E. C., Sheares, V. V., & Armstrong, D. W. (2003). Surfactant solvation effects and micelle formation in ionic liquids. Chemical Communications, 19, 2444–2445.

35. Moniruzzaman, M., Kamiya, N., & Goto, M. (2010). Ionic liquid based microemulsion with pharmaceutically accepted components: Formulation and potential applications. Journal of Colloid and Interface Science, 352, 136–142.
36. Hangarge, R. V., Jarikote, D. V., & Shingare, M. S. (2002). Knoevenagel condensation reactions in an ionic liquid. Green Chemistry, 4(3), 266–268.
37. Cheng, M.-B., Wang, J.-C., Li, Y.-H., Liu, X.-Y., Zhang, X., Chen, D.-W., Zhou, Sh.-F., & Zhang, Q. (2008). Characterization of water-in-oil microemulsion for oral delivery of earthworm fibrinolytic enzyme. Journal of Controlled Release, 129(1–2), 41–48.
38. Cho, H.-J., Ku, W.-S., Termsarasab, U., Yoon, I., Chung, C.-W., Moon, H. T., & Kim, D.-D. (2012). Development of udenafil-loaded microemulsions for intranasal delivery: In vitro and in vivo evaluations. International Journal of Pharmaceutics, 423(2), 153–160.
39. Tenjarla, S. (1999). Microemulsions: An overview and pharmaceutical applications. Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems, 16(5), 461–521.
40. Montenegro, L. (2014). Nanocarriers for skin delivery of cosmetic antioxidants. Journal of Pharmacy and Pharmacognosy Research, 2(4), 73–92.
41. Boonme, P., Junyaprasert, V. B., Suksawad, N., & Songkro, S. (2009). Microemulsions and nanoemulsions: Novel vehicles for whitening cosmeceuticals. Journal of Biomedical Nanotechnology, 5(4), 373–383.
42. Halloran, D., & Hoag, C. (1998). Organofunctional silicone microemulsions for hair formulations. Journal of Cosmetic Science, 113, 61–68.
43. Von Rybinski, W., Hloucha, M., & Johansson, I. (2009). In C. Stubenrauch (Ed.), Microemulsions (Chap. 8). Chichester, UK: Wiley.
44. Kim, E. J., Kong, B. J., Kwon, S. S., Jang, H. N., & Park, S. N. (2014). Preparation and characterization of W/O microemulsion for removal of oily make-up cosmetics. International Journal of Cosmetic Science, 36, 606–612.
45. Chaiyana, W., Leelapornpisid, P., Phongpradist, R., & Kiattisin, K. (2016). Enhancement of antioxidant and skin moisturizing effects of olive oil by incorporation into microemulsions. Nanomaterials and Nanotechnology, 6, 1–8.
46. Tongcumpou, C., Acosta, E. J., Quencer, L. B., Joseph, A. F., Scamehorn, J. F., Sabatini, D. A., Yanumet, N., & Chavadej, S. (2005). Microemulsion formation and detergency with oily soils: III. Performance and mechanisms. Journal of Surfactants and Detergents, 8(2), 147–156.
47. El-Sayed, H. S., Chizzola, R., Ramadan, A. A., & Edris, A. E. (2017). Chemical composition and antimicrobial activity of garlic essential oils evaluated in organic solvent, emulsifying, and self-microemulsifying water based delivery systems. Food Chemistry, 221, 196–204.
48. Esfanjani, A. F., Jafari, S. M., & Assadpour, E. (2017). Preparation of a multiple emulsion based on pectin-whey protein complex for encapsulation of saffron extract nanodroplets. Food Chemistry, 221, 1962–1969.
49. Ferreira, G. F. D., Souza, D. R. Q., Lima, R., Lobato, A. K. C. L., Silva, A. C. M., & Santos, L. C. L. (2018). Novel glycerin-based microemulsion formulation for enhanced oil recovery. Journal of Petroleum Science and Engineering, 167, 674–681.

50. Nguyen, T. T., & Sabatini, D. A. (2011). Characterization and emulsification properties of rhamnolipid and sophorolipid biosurfactants and their applications. International Journal of Molecular Sciences, 12, 1232–1244.
51. Singh, P. J., Khurma, J., & Singh, A. (2010). Preparation, characterisation, engine performance and emission characteristics of coconut oil based hybrid fuels. Renewable Energy, 35, 2065–2070.
52. Bera, A., & Belhaj, H. (2016). Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery—A state-of-the-art review. Journal of Molecular Liquids, 224, 177–188.
53. Moura, E. F., Neto, A. O. W., Dantas, T. N. C., Júnior, H. S., & Gurgel, A. (2009). Applications of micelle and microemulsion systems containing aminated surfactants synthesized from ricinoleic acid as carbon-steel corrosion inhibitors. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 340, 199–207.
54. Ge, Y., Gao, T., Wang, C., Shah, Z. H., Lu, R., & Zhang, S. (2017). Highly efficient silica coated CuNi bimetallic nanocatalyst from reverse microemulsion. Journal of Colloid and Interface Science, 491, 123–132.
55. Małecka, M. A., & Kępiński, L. (2007). Solid state reactions in highly dispersed praseodymium oxide–SiO2 system. Journal of Alloys and Compounds, 430(1–2), 282–291.
56. Kurnatowska, M., & Kępiński, L. (2013). Structure and thermal stability of nanocrystalline Ce1−xRhxO2−y in reducing and oxidizing atmosphere. Materials Research Bulletin, 48(2), 852–862.
57. Destrée, C., & Nagy, J. B. (2006). Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions. Advances in Colloid and Interface Science, 123–126, 353–367.
58. Moulik, S. P., Rakshit, A. K., & Capek, I. (2009). Microemulsions as templates for nanomaterials. In C. Stubenrauch (Ed.), Microemulsions (Chap. 6, pp. 180–210). Wiley.
59. Youssry, M., Guyomard, D., & Lestriez, B. (2018). Carbon black dispersions in surfactant based microemulsions. Journal of Materials Research, 33, 1301–1307.
60. Mukherjee, I., Dinda, G., Ghosh, S., & Moulik, S. P. (2012). Synthesis, characterization and applications of microheterogeneous templated CdS nano dispersions. Journal of Nanoparticle Research, 14, 997–1011.
61. Mukherjee, I., Senapati, S., Mitra, D., Rakshit, A. K., Das, A. R., & Moulik, S. P. (2010). Physicochemistry of dispersions of HgO, HgS and ‘Makardhwaj’ (an Ayurvedic medicine) prepared in micelle and microemulsion templates. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 360, 142–149.
62. Wang, A., Chen, L., Jiang, D., & Yan, Z. (2013). Vegetable oil-based ionic liquid microemulsions and their potential as alternative renewable biolubricant basestocks. Industrial Crops and Products, 51, 425–429.
63. Wang, A., Chen, L., Xu, F., & Yan, Z. (2014). In situ synthesis of copper nanoparticles within ionic liquid-in-vegetable oil microemulsions and their direct use as high efficient nanolubricants. RSC Advances, 4, 45251–45257.
64. Estes, T. N. (1997). Rubber and vinyl protectant (U.S. Patent No. 5,661,208). United States Patent and Trademark Office.

65. Porter, C. A. (2001). Weatherable coating and stain system for thermoset or thermoplastic composite surfaces (U.S. Patent No. 6,201,057 B1). United States Patent and Trademark Office.
66. GezaeDaful, A., Baulin, V. A., Bonet Avalos, J., & MacKie, A. D. (2011). Accurate critical micelle concentrations from a microscopic surfactant model. Journal of Physical Chemistry B, 115(13), 3434–3443. https://doi.org/10.1021/jp110040b.
67. Israelachvili, J. N. (1992). Intermolecular and surface forces (2nd ed.). Academic Press.
68. Cui, X., Mao, S., Liu, M., Yuan, H., & Du, Y. (2008). Mechanism of surfactant micelle formation. Langmuir, 24(19), 10771–10775.
69. Magazù, S., Migliardo, F., & Benedetto, A. (2011). Puzzle of protein dynamical transition. Journal of Physical Chemistry B, 115(24), 7736–7743. https://doi.org/10.1021/jp203023x.
70. Fenimore, P. W., Frauenfelder, H., & Magazù, S., et al. (2013). Concepts and problems in protein dynamics. Chemical Physics, 424, 2–6.
71. Tadros, T. F. (2005). Applied surfactants: Principles and applications (p. 645). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
72. Rosen, M. J., & Dahanayake, M. (2000). Industrial utilization of surfactants: Principles and practice (p. 176). MCS Press.
73. van Os, N. M. (1998). Nonionic surfactants: Organic chemistry (p. 312). CRC Press, Marcel Dekker, Inc.
74. Jones, M. N., & Chapman, D. (1995). Micelles, monolayers, and biomembranes. John Wiley & Sons.
75. Falcone, R. D., Correa, N. M., & Silber, J. J. (2009). On the formation of new reverse micelles: A comparative study of benzene/surfactants/ionic liquids systems using UV-visible absorption spectroscopy and dynamic light scattering. Langmuir, 25(18), 10426–10429.
76. Li, N., Gao, Y., Zheng, L., Zhang, J., Yu, L., & Li, X. (2007). Studies on the micropolarities of bmimBF_4/TX-100/toluene ionic liquid microemulsions and their behaviors characterized by UV-visible spectroscopy. Langmuir, 23(3), 1091–1097.
77. Bardez, E., Cao Vy, N., & Zemb, Th. (1995). Counterion-driven sphere to cylinder transition in reverse micelles: A small angle X-ray scattering and conductometric study. Langmuir, 11(9), 3374–3381.
78. J Israelachvili, J. N. (1985). Thermodynamic and geometric aspects of amphiphile aggregation into micelles, vesicles and bilayers, and the interactions between them. In V. Degiorgio & M. Corti (Eds.), Physics of amphiphiles: Micelles, vesicles and microemulsions (pp. 24–58). North-Holland.
79. Domb, C., Lebowitz, J. L., Gompper, G., & Schick, M. (1994). Self-assembling amphiphilic systems. Academic Press..
80. Hait, S. K., & Moulik, S. P. (2001). Determination of critical micelle concentration (CMC) of nonionic surfactants by donor-acceptor interaction with iodine and correlation of CMC with hydrophile-lipophile balance and other parameters of the surfactants. Journal of Surfactants and Detergents, 4(3), 303–309.
81. K. Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, and B. Lindman, „Surfactants and Polymers in Aqueous Solution“, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2nd edition, 2002.

82. Mukherjee, K., Moulik, S. P., & Mukherjee, D. C. (1993). Thermodynamics of micellization of Aerosol OT in polar and nonpolar solvents: A calorimetric study. Langmuir, 9(7), 1727–1730.
83. Mukherjee, K., Mukherjee, D. C., & Moulik, S. P. (1997). Thermodynamics of microemulsion formation. Journal of Colloid and Interface Science, 187(2), 327–333.
84. Menger, F. M., Donohue, J. A., & Williams, R. F. (1973). Catalysis in water pools. Journal of the American Chemical Society, 95, 286–288.
85. Menger, F. M., & Saito, G. (1978). Adsorption, displacement, and ionization in water pools. Journal of the American Chemical Society, 100, 4376–4379.
86. Fendler, J. H., & Fendler, E. J. (1975). Catalysis in micellar and macromolecular systems. New York, NY: Academic Press.
87. Steytler, D. C., Sargeant, D. L., Welsh, G. E., Robinson, B. H., & Heenan, R. K. (1996). Ammonium bis(ethylhexyl) phosphate: A new surfactant for microemulsions. Langmuir, 12(22), 5312–5318.
88. Hirai, M., Kawai-Hirai, R., Yabuki, S., Takizawa, T., Hirai, T., Kobayashi, K., Amemiya, Y., & Oya, M. (1995). Aerosol-OT reversed micellar formation at low water-surfactant ratio studied by synchrotron radiation small-angle X-ray scattering. The Journal of Physical Chemistry, 99(17), 6652–6660.
89. Zulauf, M., & Eicke, H. F. (1979). Inverted micelles and microemulsions in the ternary system water/Aerosol-OT/isooctane as studied by photon correlation spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry, 83(4), 480–486. https://doi.org/10.1021/j100467a011
90. O'Connor, C. J. (1987). In H. F. Eicke & G. D. Parfitt (Eds.), Interfacial phenomena in apolar media (Surfactant Science Series, Vol. 21). Marcel Dekker.
91. Poon, P. H., & Wells, M. A. (1974). Physical studies on egg phosphatidylcholine in diethyl ether-water solutions. Biochemistry, 13(24), 4928–4936.
92. Wells, M. A. (1974). Nature of water inside phosphatidylcholine micelles in diethyl ether. Biochemistry, 13(24), 4937–4942. https://doi.org/10.1021/bi00721a009
93. Zinsli, P. E. (1979). Inhomogeneous interior of Aerosol-OT microemulsions probed by fluorescence and polarization decay. The Journal of Physical Chemistry, 83(25), 3223–3231.
94. Maitra, A., Jain, T. K., & Shervani, Z. (1990). Interfacial water structure in lecithin–oil–water reverse micelles. Colloids and Surfaces, 47, 255–267.
95. Qi, L., & Ma, J. (1998). Investigation of the microenvironment in nonionic reverse micelles using methyl orange and methylene blue as absorption probes. Journal of Colloid and Interface Science, 197, 36–42.
96. Gonzalez-Blanco, C., Rodriguez, L. J., & Velazquez, M. M. (1997). Effect of addition of water-soluble polymers on structure of aerosol-OT water-in-oil microemulsions: A Fourier transform infrared spectroscopy study. Langmuir, 13(7), 1938–1945.
97. Zhou, G.-W., Li, G.-Z., & Chen, W.-J. (2002). Fourier transform infrared investigation on water states and the conformations of Aerosol-OT in reverse microemulsions. Langmuir, 18(12), 4566–4571.
98. Costard, R., & Elsaesser, T. (2013). Femtosecond OH bending dynamics of water nanopools confined in reverse micelles. Journal of Physical Chemistry B, 117, 15338–15345.

99. Onori, G., & Santucci, A. (1993). IR investigations of water structure in Aerosol OT reverse micellar aggregates. Journal of Physical Chemistry, 97, 5430–5434.
100. Fayer, M. D., & Levinger, N. E. (2010). Analysis of water in confined geometries and at interfaces. Annual Review of Analytical Chemistry, 3, 89–107.
101. Moilanen, D. E., Fenn, E. E., Wong, D., & Fayer, M. D. (2009). Water dynamics at the interface in AOT reverse micelles. Journal of Physical Chemistry B, 113, 8560–8568.
102. El Seoud, O. A. (1994). Reversed micelles and water-in-oil microemulsions: Formation and some relevant properties. In W. L. Hinze (Ed.), Organized assemblies in chemical analysis (Vol. 1). JAI Press Inc.
103. Li, Q., Weng, S., Wu, J., & Zhou, N. (1998). Comparative study on structure of solubilized water in reversed micelles. 1. FT-IR spectroscopic evidence of water/AOT/n-heptane and water/NaDEHP/n-heptane systems. The Journal of Physical Chemistry B, 102(17), 3168–3174. https://doi.org/10.1021/jp972254l
104. Temsamani, M. B., Maeck, M., El Hassani, I., & Hurwitz, H. D. (1998). Fourier transform infrared investigation of water states in Aerosol-OT reverse micelles as a function of counterionic nature. The Journal of Physical Chemistry B, 102(18), 3335–3340.
105. Goto, A., Yoshioka, H., Manabe, M., & Goto, R. (1995). NMR spectroscopic study on the dissolution of water in sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate/toluene solution. Langmuir, 11(12), 4873–4875.
106. Boned, C., Peyrelasse, J., & Moha-Ouchane, M. (1986). Characterization of water dispersion in water/sodium ethylhexylsulfosuccinate microemulsions using differential scanning calorimetry. The Journal of Physical Chemistry, 90(4), 634–637.
107. Baglioni, P., Nakamura, H., & Kevan, L. (1991). Electron spin echo modulation study of AOT reverse micelles. The Journal of Physical Chemistry, 95(9), 3856–3859. https://doi.org/10.1021/j100162a076.
108. D'Aprano, A., Lizzio, A., Turco Liveri, V., Aliotta, F., Vasi, C., & Migliardo, P. (1988). Aggregation states of water in reversed AOT micelles: Raman evidence. The Journal of Physical Chemistry, 92(15), 4436–4439.
109. Amararene, A., Gindre, M., Le Huérou, J. Y., Nicot, C., Urbach, W., & Waks, M. (1997). Water confined in reverse micelles: Acoustic and densimetric studies. The Journal of Physical Chemistry B, 101(50), 10751–10756.
110. Mittleman, D. M., Nuss, M. C., & Colvin, V. L. (1997). Terahertz spectroscopy of water in inverse micelles. Chemical Physics Letters, 275(3-4), 332–338
111. Riter, R. E., Willard, D. M., & Levinger, N. E. (1998). Water immobilization at surfactant interfaces in reverse micelles. The Journal of Physical Chemistry B, 102(15), 2705–2714.
112. Hasegawa, M., Sugimura, T., Suzaki, Y., & Shindo, Y. (1994). Microviscosity in water pool of Aerosol-OT reversed micelle determined with a viscosity-sensitive fluorescence probe. The Journal of Physical Chemistry, 98(8), 2120–2124.
113. Shirota, H., & Horie, K. (1999). Solvation dynamics in nonaqueous reverse micelles. Journal of Physical Chemistry B, 103, 1437–1443.
114. Federico, M., Agazzi, R., Falcone, D., Silber, J. J., & Correa, N. M. (2016). Non-aqueous reverse micelles created with a cationic surfactant: Encapsulating ethylene glycol in BHDC/non-polar solvent blends. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 509, 467–473.

115. Falcone, R. D., Correa, N. M., Biasutti, M. A., & Silber, J. J. (2000). Comparison between aqueous and nonaqueous AOT-heptane reverse micelles using acridine orange as molecular probe. Molecules, 5, 553–554.
116. Falcone, R. D., Correa, N. M., Biasutti, M. A., & Silber, J. J. (2000). Properties of AOT aqueous and nonaqueous microemulsions sensed by optical molecular probes. Langmuir, 16, 3070–3076.
117. Durantini, A. M., Falcone, R. D., Silber, J. J., & Correa, N. M. (2009). Effect of the constrained environment on the interactions between the surfactant and different polar solvents encapsulated within AOT reverse micelles. ChemPhysChem, 10, 2034–2040.
118. Correa, N. N., Pires, P. A. R., Silber, J. J., & El Seoud, O. (2005). Real structure of formamide entrapped by AOT nonaqueous reverse micelles: FT-IR and ^{1}H NMR studies. Journal of Physical Chemistry B, 109(44), 21209–21219.
119. Ray, S., & Moulik, S. P. (1994). Dynamics and thermodynamics of aerosol OT-aided nonaqueous microemulsions. Langmuir, 10, 2511–2515.
120. Singha, D., Sahu, D. K., & Sahu, K. (2018). Anomalous spectral modulation of 4-aminophthalimide inside acetonitrile/AOT/heptane microemulsion: New insights on reverse micelle to bicontinuous microemulsion transition. Journal of Physical Chemistry B, 122, 6966–6974.
121. Friberg, S. E., & Liang, Y. C. (1987). Critical phenomena in nonaqueous microemulsions. Colloids and Surfaces, 24, 325–336.
122. Tessy, E. I., & Rakshit, A. K. (1995). The physicochemical properties of a nonaqueous microemulsion: Cyclohexane/Triton® X-100/Dimethylformamide at 40 °C. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 68(8), 2137–2141.
123. Lu, H., An, X., Yu, J., & Song, X. (2012). Diels-Alder reaction in microemulsions with ionic liquid. Journal of Physical Organic Chemistry, 25, 1210–1216.
124. Holmberg, K., Lassen, B., & Stark, M. B. (1989). Enzymatic glycerolysis of a triglyceride in aqueous and nonaqueous microemulsions. Journal of the American Oil Chemists' Society, 66, 1796–1800.
125. Lattes, A., & Rico, I. (1989). Aggregation in formamide solution: Reactivity and structure of non-aqueous microemulsions. Colloids and Surfaces, 35, 221–235.
126. Fischer, V., Marcus, J., Jouraud, D., Diat, O., & Kunz, W. (2015). Toward surfactant-free and water-free microemulsions. Journal of Colloid and Interface Science, 453, 186–193.
127. Ghoulam, M. B., Moatadid, N., Graciaa, A., Marion, G., & Lachaise, J. (1996). Hydrocarbon/fluorocarbon mixed micelle diagram from surface tensiometry. Langmuir, 12, 5048–5051.
128. De Lisi, R., Inglese, A., Milioto, S., & Pellerito, A. (1997). Demixing of mixed micelles: Thermodynamics of sodium perfluorooctanoate–sodium dodecanoate mixtures in water. Langmuir, 13, 192–202.
129. Camehorn, J. F. (Ed.). (1986). Phenomena in mixed surfactant systems. ACS Symposium Series (Vol. 311). American Chemical Society.
130. Liu, Y., Dong, X., & Sun, Y. (2008). New development of reverse micelles and applications in protein separation and refolding. Chinese Journal of Chemical Engineering, 16, 949–955.
131. Holland, P. M., & Rubingh, D. N. (1992). Mixed surfactant systems. American Chemical Society, 72(1).

132. Regev, O., & Khan, A. (1996). Alkyl chain symmetry effects in mixed cationic-anionic surfactant systems. Journal of Colloid and Interface Science, 182, 95–109.
133. Yatcilla, M. T., Herrington, K. L., Brasher, L. L., Kaler, E. W., Chiruvolu, S., & Zasadzinski, J. A. (1996). Phase behavior of aqueous mixtures of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium octyl sulfate (SOS). Journal of Physical Chemistry, 100, 5874–5879.
134. Patist, A., Chhabra, V., Pagidipati, R., Shah, R., & Shah, D. O. (1997). Effect of chain length compatibility on micellar stability in sodium dodecyl sulfate/alkyltrimethylammonium bromide solutions. Langmuir, 13, 432–434.
135. Huang, J. B., & Zhao, G.-X. (1996). Fluorescence probes study on the mixed cationic-anionic surfactant solutions. Colloid and Polymer Science, 274, 747–753.
136. Filipovic-Vincekovic, N., Skrtic, O., & Tomasic, V. (1991). Interactions in dodecylammonium chloride/dodecyl sulfate systems. Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 95, 1646–1651.
137. Brasher, L. L., & Kaler, E. W. (1996). A small-angle neutron scattering (SANS) contrast variation investigation of aggregate composition in catanionic surfactant mixtures. Langmuir, 12, 6270–6276.
138. Nagai, K., & Esumi, K. (1995). Interaction between cationic fluorocarbon surfactant and polyoxyethylenated surfactants having a sulfate group. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 94, 97–105. https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)02968-3.
139. Li, X. G., & Liu, F. M. (1995). Phase separation of the aqueous solution and the surface activity of oxyethylenated cationic-anionic surfactants. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 96, 113–119.
140. Li, X., Zhang, G., Zhang, M., & Wu, G. (1996). The surface activity and solubilization of anionic-cationic surfactants. Colloids and Surfaces, 111, 161–166.
141. Esumi, K., Arai, T., & Takasugi, K. (1996). Mixed micellar properties of octyl-β-D-glucoside and lithium perfluorooctane sulfonate. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 111, 231–234.
142. Tamori, K., Ishikawa, A., Kihara, K., Ishii, Y., & Esumi, K. (1992). Micellisation of cationic fluorocarbon and hydrocarbon surfactant mixture: Diethanolheptadecafluoro-2-undecanolmethylammonium chloride and dodecyltrimethylammonium chloride mixed system. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 67, 1–8.
143. Zana, R., Levy, H., Danino, D., Talmon, Y., & Kwetkat, K. (1997). Mixed micellization of cetyltrimethylammonium bromide and an anionic dimeric (Gemini) surfactant in aqueous solution. Langmuir, 13, 402–408.
144. Rosen, M. J., Gao, T., Nakatsuji, Y., & Masuyama, A. (1994). Synergism in binary mixtures of surfactants containing surfactants with two hydrophilic and two or three hydrophobic groups. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 88, 1–11.
145. Illner, J. C., & Hoffmann, H. (1995). Mesophases in mixed surfactant systems. Tenside Surfactants Detergents, 32, 318–328.
146. Imae, T., & Kakitani, M. (1996). Electrokinetic properties of mixed solutions of dodecyldimethylamine oxide and sodium dodecyl sulfate: Specific adsorption effects of small ions. Colloid and Polymer Science, 274, 1170–1175.

147. Filipovic-Vincekovic, N., Bujan, M., Dragcevic, O., & Nekic, N. (1995). Phase behavior in mixtures of cationic and anionic surfactants in aqueous solutions. Colloid and Polymer Science, 273, 182–188.
148. Vanjara, A. K., & Dixit, S. G. (1996). Mixed micelle formation and coadsorption of anionic/nonionic surfactant mixtures on rutile. Adsorption Science & Technology, 13, 377–395.
149. Kaler, E. W., Murthy, K., Rodriguez, B. E., & Zasadzinski, J. A. N. (1989). Spontaneous vesicle formation in aqueous mixtures of single-tailed surfactants. Science, 245, 1371–1374.
150. Suzuki, K., Hasegawa, T., Takamura, K., Takahashi, K., Asano, H., & Ueno, M. (1996). Behaviors of sodium taurocholate and sodium taurodeoxycholate in binary mixed micelles of bile salt and nonionic surfactant. Langmuir, 12, 5536–5540.
151. Swanson-Vethamuthu, M., Almgren, M., Brown, W., & Mukhtar, E. (1995). Aggregate structure, gelling, and coacervation within the L1 phase of the quasi-ternary system alkyltrimethylammonium bromide–sodium desoxycholate–water. Journal of Colloid and Interface Science, 174, 461–479
152. Swanson-Vethamuthu, M., Almgren, M., Karlsson, G., & Bahadur, P. (1996). Effect of sodium chloride and varied alkyl chain length on aqueous cationic surfactant–bile salt systems: Cryo-TEM and fluorescence quenching studies. Langmuir, 12, 2173–2185.
153. Denoyel, R., Giordano, F., & Rouquerol, J. (1993). Thermodynamic study of nonionic-anionic surfactant mixtures: Micellization and adsorption on silica. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 76, 141–148.
154. Milioto, S., Crisantino, R., & De Lisi, R., & Inglese, A. (1995). Volumes and heat capacities of anionic-nonionic surfactant mixtures. Solution Chemistry, 24, 369–384.
155. Zhang, H., & Dubin, P. L. (1997). Analysis of polydispersity of mixed micelles of TX-100/SOS and CI2Ea/SOS by capillary electrophoresis. Journal of Colloid and Interface Science, 186, 264–270.
156. Portet, F., Desbene, P. L., & Treiner, C. (1996). Nonideality of mixtures of pure nonionic surfactants both in solution and at silica/water interfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 184, 216–226.
157. Lim, Y. Y., Lim, K. H., & Khan, M. N. (1997). Effects of copper (II) mixed micelles on autooxidation of 3,5-di-tert-butylcatechol and hydrolysis of p-nitrophenyl diphenyl phosphate. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 121, 239–245.
158. De la Maza, A., & Parra, J. L. (1995). Interaction of anionic/nonionic surfactant mixtures with phosphatidylcholine liposomes. Archives of Biochemistry and Biophysics, 322, 167–178.
159. De la Maza, A., & Parra, J. L. (1996). Alterations in phospholipid bilayers caused by sodium dodecyl sulfate/triton X-100 mixed systems. Colloid and Polymer Science, 274, 253–260.
160. Leidreiter, H. I., & Maczkiewitz, U. (1996). Utilizing synergistic effects in surfactant mixtures. SOFW Journal, 122, 674–682.
161. Hofmeister, F. (1888). Zur Lehre von der Wirkung der Salze [About the science of the effect of salts]. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, 24, 247–260.
162. Kunz, W., Henle, J., & Ninham, B. W. (2004). Zur Lehre von der Wirkung der Salze (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 9(1–2), 19–37.

163. Collins, K. D. (1997). Charge density-dependent strength of hydration and biological structure. Biophysical Journal, 72(1), 65–76.
164. Collins, K. D., & Washabaugh, M. W. (1985). The Hofmeister effect and behavior of water at interfaces. Quarterly Reviews of Biophysics, 18, 323–422.
165. Vlachy, N., Jagoda-Cwiklik, B., Vacha, R., Touraud, D., Jungwirth, P., & Kunz, W. (2009). Hofmeister series and specific interactions of charged headgroups with aqueous ions. Advances in Colloid and Interface Science, 146(1–2), 42–47.
166. dos Santos, A. P., Diehl, A., & Levin, Y. (2010). Surface tensions, surface potentials, and the Hofmeister series of electrolyte solutions. Langmuir, 26, 10778–10783.
167. Lund, M., & Jungwirth, P. (2008). Patchy proteins, anions and the Hofmeister series. Journal of Physics: Condensed Matter, 20, 494218.
168. Puvvada, S., & Blankschtein, D. (1992). Thermodynamic description of micellization, phase behavior, and phase separation of aqueous solutions of surfactant mixtures. The Journal of Physical Chemistry, 96(13), 5567–5579.
169. Dougherty, R. C. (2001). Density of salt solutions: Effect of ions on the apparent density of water. Journal of Physical Chemistry B, 105, 4514–4519.
170. Grossfield, A., Ren, P., & Ponder, J. W. (2003). Ion solvation thermodynamics from simulation with a polarizable force field. Journal of the American Chemical Society, 125, 15671–15682.
171. Hribar, B., Southall, N. T., Vlachy, V., & Dill, K. A. (2002). How ions affect the structure of water. Journal of the American Chemical Society, 124(41), 12302–12311.
172. Marcus, Y. (2009). Effect of ions on the structure of water: Structure making and breaking. Chemical Reviews, 109(3), 1346–1370.
173. Oparin, R. D., Fedotova, M. V., & Trostin, V. N. (2002). Relationship between the structural state of water and the character of ion hydration in concentrated 1:1 aqueous solutions of electrolytes in extreme conditions. Journal of Structural Chemistry, 43, 467–472.
174. Moelbert, S., & De Los Rios, P. (2003). Hydrophobic interaction model for upper and lower critical solution temperatures. Macromolecules, 36, 5845–5853.
175. Parsons, D. F., & Ninham, B. W. (2011). Surface charge reversal and hydration forces explained by ionic dispersion forces and surface hydration. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 383, 2–9.
176. Yu, I., & Nagaoka, M. (2004). Slowdown of water diffusion around protein in aqueous solution with ectoine. Chemical Physics Letters, 388, 316–321.
177. London South Bank University. (n.d.). Kosmotropes and chaotropes. Retrieved from http://www1.lsbu.ac.uk/water/kosmotropes_chaotropes.html
178. De Xammar Oro, J. R. (2001). Role of co-solute in biomolecular stability: Glucose, urea and water structure. Journal of Biological Physics, 27, 73–79.
179. Sola-Penna, M., & Meyer-Fernandez, J. R. (1998). Stabilization against thermal inactivation promoted by sugars on enzyme structure and function: Why is trehalose more effective than other sugars? Archives of Biochemistry and Biophysics, 360, 10–14.
180. Shukla, N., Pomarico, E., Chen, L., Chergui, M., & Othon, C. M. (2016). Retardation of bulk water dynamics by disaccharide osmolytes. Journal of Physical Chemistry B, 120, 9477–9483.

181. Crowe, L. M. (2002). Lessons from nature: The role of sugars in anhydrobiosis. Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology, 131, 505–513.
182. Di Gioacchino, F., Bruni, A., Sodo, S., Imberti, S., & Ricci, M. A. (2019). Ectoine hydration, aggregation and influence on water structure. Molecular Physics, 117, 3311–3319.
183. Dong, Q., Guo, X., Li, L., Yu, C., Nie, L., Tian, W., Zhang, H., Huang, S., & Zang, H. (2020). Understanding hyaluronic acid induced variation of water structure by near-infrared spectroscopy. Scientific Reports, 10, 1387.
184. E Galinski, E. A., Stein, M., Amendt, B., & Kinder, M. (1997). The kosmotropic (structure-forming) effect of compensatory solutes. Comparative Biochemistry and Physiology Part A, 117, 357–365.
185. Timasheff, S. N., & Arakawa, T. (1997). In T. E. Creighton (Ed.), Protein structure: A practical approach (p. 331). Oxford: IRL Press.
186. Schellman, J. A. (1987). Selective binding and solvent denaturation. Biopolymers, 26, 549–559.
187. Timasheff, S. N. (2002). Thermodynamic binding and site occupancy in the light of the Schellman exchange concept. Biophysical Chemistry, 101–102, 99–111.
188. Timasheff, S. N. (2002). Protein–solvent preferential interactions, protein hydration, and the modulation of biochemical reactions by solvent components. Proceedings of the National Academy of Sciences, 99, 9721–9726.
189. Mason, P. E., Neilson, G. W., Dempsey, C. E., Barnes, A. C., & Cruickshank, J. M. (2003). The hydration structure of guanidinium and thiocyanate ions: Implications for protein stability in aqueous solution. Proceedings of the National Academy of Sciences, 100, 4557–4561.
190. Suresh, S. J., Kapoor, K., Talwar, S., & Rastogi, A. (2012). Internal structure of water around cations. Journal of Molecular Liquids, 174, 135–142.
191. Grijalba, M. T., Cheron, M., Borowski, E., Bolard, J., & Schreier, S. (2006). Modulation of polyene antibiotics self-association by ions from the Hofmeister series. Biochimica et Biophysica Acta, 1760, 973–979.
192. Zhang, X., Chen, Y., Liu, J., Zhao, J., & Zhang, E. (2012). Investigation on the structure of water/AOT/IPM/alcohols reverse micelles by conductivity, dynamic light scattering, and small angle X-ray scattering. Journal of Physical Chemistry B, 116, 3723–3734.
193. Tso, T. L., & Lee, E. K. C. (1985). Role of hydrogen bonding studied by the FTIR spectroscopy of the matrix-isolated molecular complexes, dimer of water, water–carbon dioxide, water–carbon monoxide and hydrogen peroxide in solid oxygen at 12–17 K. The Journal of Physical Chemistry, 89(9), 1612–1618.
194. Piletic, I. R., Moilanen, D. E., Levinger, N. E., & Fayer, M. D. (2006). What nonlinear-IR experiments can tell you about water that the IR spectrum cannot. Journal of the American Chemical Society, 128(32), 10366–10367.
195. Novaki, L. P., Pires, P. A. R., & El Seoud, O. A. (2000). Fourier transform-IR and ^{1}H NMR studies on the structure of water solubilized by reverse aggregates of calcium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate in organic solvents. Colloid and Polymer Science, 278(2), 143–149.

196. Jain, T. K., Varshney, M., & Maitra, A. (1989). Structural studies of Aerosol OT reverse micellar aggregates by FT-IR spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry, 93(21), 7409–7416.
197. Onori, G., & Santucci, A. (1993). Journal of Physical Chemistry, 97, 5430.D'Angelo, M., Onori, G., & Santucci, A. (1994). Journal of Physical Chemistry, 98, 3189.D'Angelo, M., Martini, G., Onori, G., Ristori, S., & Santucci, A. (1995). Journal of Physical Chemistry, 99, 1120.
198. Tamura, K., & Schelly, Z. A. (1981). Reversed micelles of Aerosol-OT in benzene. 2. Equilibrium studies using vapor pressure osmometry and spectrophotometry with picric acid as indicator. Journal of the American Chemical Society, 103(5), 1013–1018.
199. Goto, A., Yoshioka, H., Kishimoto, H., & Fujita, T. (1992). Calorimetric studies on the state of water in reversed micelles of sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate in various solvents. Langmuir, 8(2), 441–445.
200. González-Blanco, C., Rodríguez, L. J., & Velázquez, M. M. (1997). Effect of the addition of water-soluble polymers on the structure of Aerosol OT water-in-oil microemulsions: A Fourier Transform Infrared spectroscopy study. Langmuir, 13(7), 1938–1945.
201. MacDonald, H., Bedwell, B., & Gulari, E. (1986). FTIR spectroscopy of microemulsion structure. Langmuir, 2(6), 704–708.
202. Tso, T. L., & Lee, E. K. C. (1985). Role of hydrogen bonding studied by the FTIR spectroscopy of the matrix-isolated molecular complexes: Dimer of water, water-carbon dioxide, water-carbon monoxide and hydrogen peroxide. Carbon monoxide in solid molecular oxygen at 12–17 K. Journal of Physical Chemistry, 89(9), 1612–1618.
203. Hauser, H., Haering, G., Pande, A., & Luisi, P. L. (1989). Interaction of water with sodium bis(2-ethyl-1-hexyl) sulfosuccinate in reversed micelles. Journal of Physical Chemistry, 93(22), 7869–7876.
204. Martin, C. A., & Magid, L. J. (1981). Carbon-13 NMR investigations of Aerosol OT water/oil microemulsions. The Journal of Physical Chemistry, 85(25), 3938–3944.
205. Mitra, R. K., Sinha, S. S., Verma, P. K., & Pal, S. K. (2008). Modulation of dynamics and reactivity of water in reverse micelles of mixed surfactants. Journal of Physical Chemistry B, 112(41), 12946–12953.
206. Moran, P. D., Bowmaker, G. A., Cooney, R. P., Bartlett, J. R., & Woolfrey, J. L. (1995). Vibrational spectroscopic study of the structure of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate reverse micelles and water-in-oil microemulsions. Langmuir, 11(3), 738–743.
207. Kawai, T., Umemura, J., Takenaka, T., Kodama, M., & Seki, S. J. J. (1985). Fourier transform infrared study on the phase transitions of an octadecyltrimethylammonium chloride–water system. Journal of Colloid and Interface Science, 103(1), 56–61.
208. Ikushima, Y., Saito, N., & Arai, M. (1997). The nature and structure of water/AOT/ethane (W/O) microemulsion under supercritical conditions studied by high pressure FT-IR spectroscopy. Journal of Colloid and Interface Science, 186(2), 254–263.
209. Moran, P. D., Bowmaker, G. A., Cooney, R. P., Bartlett, J. R., & Woolfrey, J. L. (1995). Vibrational spectroscopic study of the structure of sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate reverse micelles and water-in-oil microemulsions. Langmuir, 11(3), 738–743.

210. Falcone, R. D., Silber, J. J., & Correa, N. M. (2009). What are the factors that control non-aqueous/AOT/n-heptane reverse micelle sizes? A dynamic light scattering study. Physical Chemistry Chemical Physics, 11, 11096–11100.
211. Lemyre, J.-L., Lamarre, S., Beaupré, A., & Ritcey, A. M. (2010). A new approach for the characterization of reverse micellar systems by dynamic light scattering. Langmuir, 26(13), 10524–10531.
212. Laia, C. A. T., López-Cornejo, P., Costa, S. M. B., d'Oliveira, J., & Martinho, J. M. G. (1998). Dynamic light scattering study of AOT microemulsions with nonaqueous polar additives in an oil continuous phase. Langmuir, 14(13), 3531–3537.
213. Clarke, J. H. R., & Nicholson, J. P. (1984). In K. L. Mittal & B. Lindman (Eds.), Surfactants in solution (Vol. 3). New York: Plenum Press.
214. Fulton, J. L., Blitz, J. P., Tingey, J. M., & Smith, R. D. (1989). Reverse micelle and microemulsion phases in supercritical xenon and ethane: Light scattering and spectroscopic probe studies. Journal of Physical Chemistry, 93(10), 4198–4204.
215. Eastoe, J., Robinson, B. H., Steytler, D. C., & Young, W. K. (1990). Scattering studies of microemulsions in low density alkanes. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 86(16), 2883–2889.
216. Leaver, M. S., Olsson, U., Wennerström, H., Strey, R., & Wurz, U. (1995). Phase behavior and structure in a non-ionic surfactant–oil–water mixture. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 91(23), 4269–4274.
217. Sechler, T. D., DelSole, E. M., & Deák, J. C. (2010). Measuring properties of interfacial and bulk water regions in a reverse micelle with IR spectroscopy: A volumetric analysis of the inhomogeneously broadened OH band. Journal of Colloid and Interface Science, 346(1), 391–397.
218. Wong, T. C. (2006). Micellar systems: Nuclear magnetic resonance spectroscopy. In Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Taylor and Francis.
219. Wong, M., Thomas, J. K., & Nowak, T. (1977). Structure and state of water in reverse micelles. Journal of the American Chemical Society, 99(14), 4730–4736.
220. Nisson, P. G., Wennerström, H., & Lindman, B. (1983). Structure of micellar solutions of nonionic surfactants: Nuclear magnetic resonance self-diffusion and proton relaxation studies of poly(ethylene oxide) alkyl ethers. Journal of Physical Chemistry, 87(8), 1377–1385.
221. Maitra, A. N. (1984). Determination of size parameters of water–Aerosol OT–oil reverse micelles from their nuclear magnetic resonance data. Journal of Physical Chemistry, 88(21), 5122–5125.
222. Stahla, M. L., Baruah, B., Dustin, M. J., Johnson, M. D., Levinger, N. E., & Crans, D. C. (2008). ^{1}H NMR studies of Aerosol-OT reverse micelles with alkali and magnesium counterions: Preparation and analysis of MAOTs. Langmuir, 24(12), 6027–6035.
223. Hertz, G. (1986). In F. Frank (Ed.), Water: A comprehensive treatise (p. 81). Plenum Press, New York.
224. Shoolery, N. J., & Adler, B. J. (1955). Nuclear magnetic resonance in concentrated aqueous electrolytes. Journal of Chemical Physics, 23, 805–810.
225. Barni, E., Savarino, P., & Viscardi, G. (1991). Dye-surfactant interactions and their applications. Accounts of Chemical Research, 24(4), 98–103.

226. Dutta, P. K., & Bhat, S. N. (1996). Interaction of phenazinium dyes and methyl orange with micelles of various charge types. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 106(2–3), 127–134.
227. Caldararu, H., Caragheorgheopol, A., Vasilescu, M., & Bandula, R. (n.d.). Molecular probe techniques in the study of colloidal systems. Chimie, Anul XII (serie nouă), I–II, 173–182.
228. Correa, N. M., Biasutti, M. A., & Silber, J. J. (1996). Micropolarity of reversed micelles: Comparison between anionic, cationic, and nonionic reversed micelles. Journal of Colloid and Interface Science, 184, 570–578.
229. Purkait, M. K., DasGupta, S., & De, S. (2004). Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant. Journal of Membrane Science, 228(1-2), 179–195.
230. Kartal, Ç., & Akbaş, H. (2005). Study on the interaction of anionic dye–nonionic surfactants in a mixture of anionic and nonionic surfactants by absorption spectroscopy. Dyes and Pigments, 65(3), 191–195.
231. Uedal, M., & Schelly, Z. A. (1989). Reverse micelles of Aerosol-OT in benzene. 4. Investigation of the micropolarity using 1-methyl-8-oxyquinolinium betaine as a probe. Langmuir, 5, 1005–1008.
232. Politi, M. J., & Chaimovich, H. (1986). Water activity in reversed sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate micelles. Journal of Physical Chemistry, 90, 282–287.
233. Zingaretti, L., Correa, N. M., Boscatto, L., Chiacchiera, S. M., Durantini, E. N., Bertolotti, S. G., Rivarola, C. R., & Silber, J. J. (2005). Distribution of amines in water/AOT/n-hexane reverse micelles: Influence of the amine chemical structure. Journal of Colloid and Interface Science, 286, 245–252.
234. Correa, M. N., Durantini, E. N., & Silber, J. J. (2001). Substituent effects on binding constants of carotenoids to n-heptane/AOT reverse micelles. Journal of Colloid and Interface Science, 240, 573–580.
235. Magid, L. J., Kon-No, K., & Martin, C. A. (1981). Binding of phenols to inverted micelles and microemulsion aggregates. Journal of Physical Chemistry, 85, 1434–1439; Martin, C. A., & Magid, L. J. (1981). Journal of Physical Chemistry, 85, 3938.
236. Boggetti, H., Anunziata, J. D., Cattana, R., & Silber, J. J. (1994). Solvatochromic study on nitroanilines: Preferential solvation vs dielectric enrichment in binary solvent mixtures. Spectrochimica Acta, 50(4), 719–726.
237. Falcone, R. D., Silber, J. J., Biasutti, M. A., & Correa, M. N. (2011). Binding of o-nitroaniline to nonaqueous AOT reverse micelles. Organic Chemistry Argentina, ARKIVOC, 369–379.
238. Rahdar, A., Almasi-Kashi, M., Muhammad, Kh. A., Aliahmad, M., Salimi, A., Guettari, M., & Kohne, H. E. G. (2018). Effect of ion exchange in NaAOT surfactant on droplet size and location of dye within Rhodamine B (RhB)-containing microemulsion at low dye concentration. Journal of Molecular Liquids, 252, 506–513.
239. Rahdar, A., Salmani, S., & Sahoo, D. (2019). Effect of the reverse micelle and oil content in reverse micelle on nonlinear optical properties of Rhodamine B. Journal of Molecular Structure, 1191, 237–243.

240. Zhu, D.-M., & Schelly, Z. A. (1992). Investigation of the microenvironment in Triton X-100 reverse micelles in cyclohexane using methyl orange as a probe. Langmuir, 8(1), 48–50.
241. Junqueira, H. C., Severino, D., Dias, L. G., Gugliotti, M. S., & Baptista, M. S. (2002). Modulation of methylene blue photochemical properties based on adsorption at aqueous micelle interfaces. Physical Chemistry Chemical Physics, 4(11), 2320–2328.
242. Menger, F. M., & Yamada, K. (1979). Enzyme catalysis in water pools. Journal of the American Chemical Society, 101(24), 6731–6734.
243. Friberg, S., & Ahmad, S. I. (1971). Kinetics of the catalysis by reversed micelles of cetyltrimethylammonium bromide in hexanol. The Journal of Physical Chemistry, 75(15), 2001–2004.
244. El Seoud, O. A., & Shimizu, M. R. (1982). Effects of Aerosol-OT reversed micelles in carbon tetrachloride on acid-base indicator equilibria. Colloid and Polymer Science, 260(8), 794–798.
245. Caselli, M., Daniele, V. V., Mangone, A., & Paolillo, P. (2000). Application of multiple linear regression and extended principal-component analysis to determination of the acid dissociation constant of 7-hydroxycoumarin in water/AOT/isooctane reverse micelles. Journal of Colloid and Interface Science, 221(2), 173–180.
246. Vogel, I. (1994). Vogel's textbook of quantitative inorganic analysis (7th ed.). ELBS, Longman.
247. Sarkar, D., Khilar, K. C., Begum, G., & Subba Rao, P. V. (2005). Kinetics of basic hydrolysis of tris(1,10-phenanthroline) iron(II) in Triton X-100/hexanol/water reverse micelles in cyclohexane. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 268(1–3), 73–77.
248. Gehlen, M. C., Mariselma, F., & Miguel, G. N. (1995). Interactions of xanthene and thioxanthene dyes with micellar systems: Photophysical and photochemical aspects. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 87(1–2), 55–60
249. Nome, F., Chang, S. A., & Fendler, J. H. (1976). Journal of Colloid and Interface Science, 56(1), 146.
250. El Seoud, O. A., Chinelatto, A. M., & Shimizu, M. R. (1982). Acid–base indicator equilibria in the presence of Aerosol-OT aggregates in heptane: Ion exchange in reversed micelles. Journal of Colloid and Interface Science, 88(2), 420–427.
251. Kumar, C., & Balasubramanian, D. (1979). Studies on the Triton X-100: alcohol: water reverse micelles in cyclohexane. Journal of Colloid and Interface Science, 69, 271–279.
252. Kumar, C., & Balasubramanian, D. (1980). Structural features of water-in-oil microemulsions. The Journal of Physical Chemistry, 84(15), 1895–1899.
253. Christenson, H., & Friberg, S. E. (1980). Spectroscopic investigation of the mutual interactions between nonionic surfactant, hydrocarbon, and water. Journal of Colloid and Interface Science, 75(1), 276–285.
254. Osseo Asare, K., & Arriagada, F. J. (1990). Preparation of SiO_2 nanoparticles in a nonionic reverse micellar system. Colloids and Surfaces, 50(C), 321–339.
255. Zhu, D. M., Feng, K. I., & Schelly, Z. A. (1992). Reverse micelles of Triton X-100 in cyclohexane: Effects of temperature, water content, and salinity on the aggregation behavior. Journal of Physical Chemistry, 96(5), 2382–2385.

256. Lewis, G. N., Goldschmid, O., Magel, T. T., & Bigeleisen, J. (1943). Dimeric and other forms of methylene blue: Absorption and fluorescence of the pure monomer. Journal of the American Chemical Society, 65(6), 1150–1154.
257. Ray, R., Bhattacharyya, S. C., & Moulik, S. P. (1997). Spectroscopic studies of the interaction of the dye safranine T with Brij micelles in aqueous medium. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108(2–3), 267–272.
258. Ghosh, S. (2010). Sodium dodecyl benzene sulphonate mediated tautomerism of Eriochrome Black-T: Effect of charge transfer interaction. Chemical Physics Letters, 500(4–6), 295–301.
259. Reeves, R. L., & Harkaway, S. A. (1977). Micellization, solubilization, and microemulsions (Ed.). New York, NY: Plenum Press.
260. Engberts, J. B. F. N., Buwalda, R. T., & Jonker, J. M. (1999). Aggregation of azo dyes with cationic amphiphiles at low concentrations in aqueous solution. Langmuir, 15(4), 1083–1089.
261. Engberts, J. B. F. N., & Buwalda, R. T. (2001). Aggregation of dicationic surfactants with methyl orange in aqueous solution. Langmuir, 17(4), 1054–1059.
262. Ghosh, S., Mondal, S., Das, S., & Biswas, R. (2012). Spectroscopic investigation of interaction between crystal violet and various surfactants (cationic, anionic, nonionic and gemini) in aqueous solution. Fluid Phase Equilibria, 332, 1–6.
263. Abbot, L. C., Batchelor, S. N., Oakes, J., Smith, J. R. L., & Moore, J. N. (2004). Spectroscopic studies of the intermolecular interactions of a bis-azo dye, Direct Blue 1, on di- and trimerization in aqueous solution and in cellulose. The Journal of Physical Chemistry B, 108(36), 13726–13735.
264. Díaz García, M. E., & Sanz-Medel, A. (1986). Dye-surfactant interactions: a review. Talanta, 33(3), 255–264.
265. Rohatgi-Mukherjee, K. K., Chaudhuri, R., & Bhowmik, B. B. (1985). Molecular interaction of phenosafranin with surfactants and its photogalvanic effect. Journal of Colloid and Interface Science, 106(1), 45–50.
266. Dutta, P. K., & Bhat, S. N. (1996). Interaction of phenazinium dyes and methyl orange with micelles of various charge types. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 106(2-3), 127–134.
267. McRae, E. G. (1957). Theory of solvent effects on molecular electronic spectra: Frequency shifts. The Journal of Physical Chemistry, 61(5), 562–572.
268. Weast, R. C. (Ed.). (1980). CRC handbook of chemistry and physics (60th ed.). Boca Raton, FL: CRC Press
269. Jaffe, H. H., & Orchin, M. (1962). Theory and applications of ultraviolet spectroscopy (Ch. 12). New York, NY: John Wiley.
270. Klotz, I. M., Walker, F. M., & Pivan, R. B. (1946). Spectrophotometric investigations of the interactions of proteins with organic ions. Journal of the American Chemical Society, 68(11), 2299–2304.
271. Klotz, I. M., Burkhard, R. K., & Urquhart, J. M. (1952). Structural specificities in the interactions of some organic ions with serum albumin. Journal of the American Chemical Society, 74(1), 202–208.

272. Burawoy, A., & Chamberlain, J. T. (1952). Effect of methylation on the light absorption of phenols. Part I. Journal of the Chemical Society (Resumed), 2310–2316.
273. Hague, R., & Malik, W. U. M. (1963). Journal of Physical Chemistry, 67, 2082.
274. Charles E. Williamson & Alsoph H. Corwin (1972). Dyes as biologic probes, color and dye microenvironments. Journal of Colloid and Interface Science, 38(3), 567–576.
275. Forbes, W. F., & Milligan, B. (1962). The interaction of azo-dyes with proteins. II. The ultraviolet spectral changes occurring on adding protein to aqueous solutions of methyl orange. Australian Journal of Chemistry, 15(4), 841–846
276. Brode, W. R., Seldin, I. L., Spoerri, P. E., & Wyman, G. M. (1955). The relation between the absorption spectra and the chemical constitution of dyes. XXVIII. The hydration of azo dyes in organic solvents. Journal of the American Chemical Society, 77(10), 2762–2765.
277. Timasheff, S. N. (1992). Water and life. In G. S. Somero (Ed.), Water and life (p. 70). Berlin: Springer Verlag.
278. Klotz, I. M., Burkhard, R. K., & Urquhart, J. M. (1952). Structural specificities in the interactions of some organic ions with serum albumin. Journal of Physical Chemistry, 56, 77.
279. Prokopova, E., & Munk, P. (1963). Protein interactions. XXXVII. Interaction of dyes with native and heat-denatured human serum albumins. Collect. Czech. Chem. Commun., 28, 957.
280. Butler, W. L., & Hopkins, D. W. (1970). Higher derivative analysis of complex absorption spectra. Photochemistry and Photobiology, 12(6), 439–450.
281. Gulyaev, B. A., Litvin, F. F., & Vedeneev, E. P. (1971). Biologicheskiye Nauki, 14, 49.
282. Rose, M. C., & Stuehr, J. (1971). Kinetics of proton transfer reactions in aqueous solution. IV. Brønsted slope for internally hydrogen bonded weak acids. Journal of the American Chemical Society, 93(18), 4350–4354.
283. Fowler, F. W., Katritzky, A. R., & Rutherford, R. J. D. (1971). The correlation of solvent effects on physical and chemical properties. Journal of the Chemical Society B, 460–469.
284. Silva, O. F., Silber, J. J., de Rossi, R. H., Correa, N. M., & Fernandez, M. A. (2007). On the possibility that cyclodextrins chiral cavities can be available on AOT n-heptane reverse micelles: A UV-visible and induced circular dichroism study. Journal of Physical Chemistry B, 111(41), 10703–10712.
285. Mukewwe, & Mysels, K. J. (1971). Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems. Natl. Bur. Stand. Ref. Data Ser., U.S.
286. Williamson, C. E., & Corwin, A. H. (1972). The nature of some protein microenvironmental effects. Journal of Colloid and Interface Science, 38(3), 577–583
287. Kamlet, M. J., Abboud, J. L. M., Abraham, M. H., & Taft, R. W. (1983). Linear solvation energy relationships: A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π*, α, and β, and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. Journal of Organic Chemistry, 48, 2877–2887
288. Vollmer, D., Vollmer, J., Strey, R., Schmidt, H.-G., & Wolf, G. (1998). Thermal analysis of phase transitions in microemulsions. Journal of Thermal Analysis, 51, 9–27.
289. Senatra, D., Zhou, Z., & Pieraccini, L. (1987). A study of the properties of water-in-oil microemulsions in the subzero temperature range by differential scanning calorimetry. Progress in Colloid & Polymer Science, 73, 66–75.

290. Senatra, D. (2006). Comparative analysis of complex liquids based on a multi-experimental approach. Advances in Colloid and Interface Science, 128, 65–75.
291. Parekh, K. (2011). Preparation, characterization, and in vitro protein release studies in pharmaceutically relevant lecithin microemulsions (Unpublished master's thesis). The University of Toledo, Ohio, United States.
292. Chen, F. Y. (1996). Protein effect on bound water of reverse micelles. Chinese Journal of Physics, 34(2).
293. Bisal, S., Bhattacharya, P. K., & Moulik, S. P. (1990). Conductivity study of microemulsions: Dependence of structural behavior of water/oil systems on surfactant, cosurfactant, oil, and temperature. Journal of Physical Chemistry, 94, 350–355.
294. Najjar, R. (Ed.). (2012). Microemulsions – An introduction to properties and applications (pp. 67–82). InTech.
295. Bumajdad, A., & Eastoe, J. (2004). Conductivity of water-in-oil microemulsions stabilized by mixed surfactants. Journal of Colloid and Interface Science, 274, 268–276.
296. Paul, B. K., & Mitra, R. K. (2006). Conductivity of reverse micellar systems of water/AOT + Brij-56 or Brij-58/IPM and their percolation under varied concentrations of amphiphiles and different additives. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 273, 129–140.
297. Tjaden, B., Cooper, S. J., Brett, D. J. L., Kramer, D., & Shearing, P. R. (2016). On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems. Current Opinion in Chemical Engineering, 12, 44–51.
298. Bisal, S., Bhattacharya, P. K., & Moulik, S. P. (1990). Conductivity study of microemulsions: Evaluation of hydration of oil/water microemulsions applying Bruggeman equation. Journal of Physical Chemistry, 94, 4212–4216.
299. Paul, S., Bisal, S., & Moulik, S. P. (1992). Physicochemical studies on microemulsions: Test of the theories of percolation. Journal of Physical Chemistry, 96, 896–901.
300. Gaboriaud, R., Charbit, G., & Dorion, F. (1984). Équilibre de dissolution – micellisation. Journal de Chimie Physique, 81, 497–504.
301. Fergoug, T., Bendedouch, D., & Aicart, E. (2004). Characterization of the 1-heptodecafluorodecyl-pyridinium iodide in solution: Partial phase diagram and micellar properties from conductivity and surface tension. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 237, 95–103.
302. Vautier-Giongo, C., & Bales, B. L. (2003). Estimate of the ionization degree of ionic micelles based on Krafft temperature measurements. Journal of Physical Chemistry B, 107(23), 5398–5403.
303. Manojlović, J. Ž. (2013). The Krafft temperature of surfactant solutions. Thermal Science, 16, 631–641.
304. Vautier-Giongo, C., & Bales, B. L. (2003). Estimate of the ionization degree of ionic micelles based on Krafft temperature measurements. Journal of Physical Chemistry B, 107, 5398–5403.
305. Прохорова, Ю. В. (1988).Математический энциклопедический словарь [Mathematical Encyclopedic Dictionary]. Москва: Советская энциклопедия.

306. Haering, G., Luisi, P. L., & Hauser, H. (1988). Characterization by electron spin resonance of reversed micelles consisting of the ternary system AOT-isooctane-water. Journal of Physical Chemistry, 92(12), 3574–3581.
307. de Almeida, F. C. L., Chaimovich, H., & Schreier, S. (1994). Electron spin resonance study of the effect of urea on the properties of AOT reverse micelles in isooctane. Langmuir, 10(6), 1786–1792. https://doi.org/10.1021/la00018a028.
308. Petcu, A. R., Rogozea, E. A., Lazar, C. A., Olteanu, N. L., Meghea, A., & Mihaly, M. (2016). Specific interactions within micelle microenvironment in different charged dye/surfactant systems. Arabian Journal of Chemistry, 9, 9–17.
309. operties of common laboratory solvents (n.d.). Retrieved from https://chemistry.mdma.ch/hiveboard/rhodium/pdf/chemical-data/solvents.pdf
310. Snyder, L. R. (1978). Classification of the solvent properties of common liquids. Journal of Chromatographic Science, 16, 223–234.
311. Malik, N. A. (2016). Solubilization and interaction studies of bile salts with surfactants and drugs: A review. Applied Biochemistry and Biotechnology, 179(1), 179–201.
312. Partay, L. B., Sega, M., & Jedlovszky, P. A. (2008). Two-step aggregation scheme of bile acid salts, as seen from computer simulations. Progress in Colloid & Polymer Science, 135, 181–187.
313. Itri, R., Caetano, W., Barbosa, L. R. S., & Baptista, M. S. (2004). Effect of urea on bovine serum albumin in aqueous and reverse micelle environments investigated by small angle X-ray scattering, fluorescence and circular dichroism. Brazilian Journal of Physics, 34(1), 58–63.
314. Hribar, B., Southall, N. T., Vlachy, V., & Dill, K. A. (2002). How ions affect the structure of water. Journal of the American Chemical Society, 124(41), 12302–12311.
315. Ghosh, S. (2011). Comparative studies on Brij reverse micelles prepared in benzene/surfactant/ethylammonium nitrate systems: Effect of head group size and polarity of the hydrocarbon chain. Journal of Colloid and Interface Science, 360, 672–680.
316. Zhul, D., & Schelly, Z. A. (1992). Investigation of the microenvironment in Triton X-100 reverse micelles in cyclohexane, using methyl orange as a probe. Langmuir, 8, 48–50.
317. Gonzalez-Blanco, C., Rodriguez, L. J., & Velazquez, M. M. (1999). Effect of the solvent on the water properties of water/oil microemulsions. Journal of Colloid and Interface Science, 211, 380–386.
318. Giri, M., Singh, D., Lal, J., Jaggi, N., Singh, N., & Jaiswal, R. M. P. (2012). Absorption and fluorescence spectra of methyl orange in aqueous solutions. Atti della Fondazione Giorgio Ronchi, LXVII(2)
319. Petcu, A. R., Rogozea, E. A., Lazara, C. A., Olteanu, N. L., Meghea, A., & Mihaly, M. (2016). Specific interactions within micelle microenvironment in different charged dye/surfactant systems. Arabian Journal of Chemistry, 9, 9–17.

თემასთან დაკავშირებით გამოქვეყნებულია 3 სამეცნიერო ნაშრომი, აქედან 2 იმპაქტ-ფაქტორიან ჟურნალში:

1. **Manoni Kurtanidze, Natia Mzareulishvili, Marina Rukhadze, George Bezarashvili, Nelly Sidamonidze. Study of Structure of Nonaqueous Reverse Micelles with O-nitroaniline and Methyl Orange as Molecular Probes: Comparison with an Aqueous Reverse Micelles. Zeitschrift für Physikalische Chemie, https://doi.org/10.1515/zpch-2022-0011, 2022,Vol. 237, Numbers 1-2, pp.99-119(21)**

2. **Manoni Kurtanidze, Natia Mzareulishvili, Marina Rukhadze, Maka Alexishvili, George Bezarashvili and Ketevan Sigua. Study of Structure of Water Droplets of Nonionic Polyoxyethylene (4) Lauryl Ether Reverse Micelles in the Presence of Sodium Cholate, Tenside Surfactants Detergents, 2020, March, vol. 57, Issue 2, Pages 146-153. https://www.hanser-elibrary.com/doi/10.3139/113.110673**

3. **N.Mzareulishvili**, M. Kurtanidze, G. Bezarashvili, M. Rukhadze. Study of Influence of Oil Phase and Co-surfactant on the Microenvironment of Polyoxyethylene (4) Lauryl Ether Reverse Micelles via Methyl Orange as Optical Probe. J. Geo. Chem. Soc., 2021, Vol. 1, Issue: 1, ID: 20