

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

**თინათინ ბუთხუზი**

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

ქიმიის დეპარტამენტი

**შებრუნებულ მიცელებში წყლის ნანოწვეთების სტრუქტურული  
ცვლილებების შესწავლა**

**ს ა დ ო ქ ტ ო რ ო დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა**

ხელმძღვანელები:

სადოქტორო პროგრამის კოორდინატორი:

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,  
პროფესორი, საქართველოს  
მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი

შოთა სამსონია

სამეცნიერო ხელმძღვანელი:

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,  
ასოცირებული პროფესორი

მარინა რუხაძე



Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

**Tinatin Butkhuzi**

Faculty of Exact and Natural Sciences

Chemistry Department

**Investigation of structural changes of water nanodroplets confined in  
reverse micelles**

**PhD Thesis**

Supervisors:

Coordinator of Doctoral Program:

Doctor of Chemical Sciences,  
Professor, Full Member of the Georgian National Academy of Sciences

Shota Samsonia

Scientific Supervisor:

Doctor of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Marina Rukhadze

## მადლიერება

პირველ რიგში მინდა განსაკუთრებული პატივისცემა გამოვხატო და მადლობა გადავუხადო ჩემს სამეცნიერო ხელმძღვანელს, ასოცირებულ პროფესორს მარინა რუხაძეს გაწეული სამეცნიერო შრომისთვის, მხარდაჭერისა და თანადგომისთვის.

ასევე მინდა მადლიერების გრძნობა გამოვხატო ნიუ-იორკის საქალაქო უნივერსიტეტის სრული პროფესორის, რომან კეზერაშვილის მიმართ, რომლის მხარდაჭერითაც შესრულდა ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული კვლევები ამერიკის შეერთებულ შტატებში. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული კვლევების შესრულებაში დახმარებისათვის მადლობას ვუხდით თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის თანამშრომელს ნინო ქოქიაშვილს და ე.ანდრონიკაშვილის სახელობის ფიზიკის ინსტიტუტის თანამშრომლებს ქეთევან სიგუას და ზაირა ახვლედიანს.

მადლიერებით მინდა ავღნიშნო თსუ ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტის დეკანის პროფ. რამაზ ბოჭორიშვილის და ფიზიკური და ანალიზური ქიმიის მიმართულების ხელმძღვანელის პროფ. ბეჟან ჭანკვეტაძის თანადგომა. ასევე დიდ მადლობას ვუხდით ამავე ფაკულტეტის სამეცნიერო კვლევებისა და განვითარების სამსახურის უფროსს, ქალბატონ რუსუდან ინჭკირველს.

დისერტაციის შესრულების პერიოდში ფინანსური მხარდაჭერისთვის მადლობას ვუხდით შოთა რუსთაველის ეროვნულ სამეცნიერო ფონდს, აშშ სამოქალაქო კვლევების და განვითარების ფონდს (CRDF - Global) და საქართველოს სამეცნიერო განვითარების ფონდს (სსგფ - GRDF).

და ბოლოს, განსაკუთრებულ მადლობას ვუხდით ჩემს ოჯახს - მშობლებს ნონასა და გურამს, მეუღლეს გოჩას, ჩემს დას სოფოს და შვილებს ლუკასა და ილიას გაწეული თანადგომისთვის.

## შებრუნებულ მიცელებში წყლის ნანოწვეთების სტრუქტურული ცვლილებების შესწავლა

### ანოტაცია

ნატრიუმის დიეთილჰექსილ სულფოსუქცინატის (AOT) და ტეტრაეთილენგლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის (Brij-30) შებრუნებულ მიცელების წყლის წვეთების სტრუქტურა კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონური და არაიონური დანამატების თანაობისას გამოკვლეულია ინფრაწითელი და ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიის მეთოდებით. შებრუნებულ მიკროემულსიის წყლის გულის სტრუქტურული ცვლილებების წყლის შემცველობაზე დამოკიდებულება შესწავლილია 3000-3800 სმ<sup>-1</sup> უბანში, ამასთან W-ს დაბალ მნიშვნელობებზე OH ბმის პიკი იშლებოდა თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის შესაბამის პიკებად გაუსის მორგებადობის პროგრამის და მონტე კარლოს მეთოდით.

ინფრაწითელმა სპექტროსკოპიულმა ექსპერიმენტებმა გამოავლინა, რომ არაიონური დანამატების თანაობისას ნატრიუმის დიეთილჰექსილ სულფოსუქცინატის შებრუნებულ მიცელების წყლის ჯიბეებში თავისუფალი წყლის ფრაქცია მეტია წყლის ნანოწვეთებში შარდოვანას თანაობისას, ვიდრე ამას ადგილი აქვს გლუკოზის დანამატის შემთხვევაში. ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობები წყლის წვეთებში გლუკოზის თანაობისას ნაკლებია, ვიდრე შარდოვანას შემთხვევაში წყალი/ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების თანაფარდობის 1-11 უბანში.

შედეგები აჩვენებს, რომ იოდიდ-იონი ხელს უწყობს, ხოლო ფთორიდ-იონი ამცირებს თავისუფალი წყლის ფრაქციის შემცველობას ტეტრაეთილენგლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებულ მიკროემულსიის წყლის გულში. ბირთვულ-მაგნიტურ რეზონანსულმა გამოკვლევებმა აჩვენა, რომ ქიმიური წანაცვლებების მნიშვნელობები ქაოტროპული იოდიდ-იონის თანაობისას აღემატება მათ მნიშვნელობებს კოსმოტროპული ფთორიდ-იონის დანამატის შემთხვევაში წყალი/ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების განსხვავებული თანაფარდობისას.

## **Investigation of structural changes of water nanodroplets confined in reverse micelles**

### **Summary**

Structure of water droplets of sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) and tetraethylene glycol monododecyl ether (Brij-30) reverse micelles in the presence of ionic and nonionic kosmotropic and chaotropic additives was investigated by infrared and nuclear-magnetic resonance spectroscopy methods. Dependence of structural changes of water core of reverse microemulsions on the water content was studied in the region  $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ . At low value of W, O-H stretching vibrational absorption spectra was fitted into three subpeaks to reveal peaks of free, bound and trapped water fractions. Gaussian curve fitting was achieved with a Monte Carlo method.

Infrared Experiments showed that in the water pockets of reverse micelles of sodium bis(ethylhexyl) sulfosuccinate in the presence of nonionic additives, in nano droplets of water fraction of free water is more in case of urea, than in the presence of glucose. The values of chemical shifts are less in case of glucose, than with urea additive at different molar ratio of water-to-surfactant within the 1-11.

Results reveal that iodide ion promotes, but fluoride ion reduces formation of free water in the water core of reverse microemulsion of tetraethylene glycol monododecyl ether. Nuclear magnetic resonance study reveal that the values of chemical shifts in the presence of chaotropic iodide ions are more than in case of fluoride ions at different values of water-to-surfactant molar ratio.

**შინაარსი**

გამოყენებული შემოკლებები ..... 7

შესავალი..... 9

1. ლიტერატურის მიმოხილვა..... 11

    1.1. მიკროემულსიების ზოგადი მიმოხილვა..... 11

    1.2. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა ..... 19

        1.2.1. წყლის სტრუქტურა ..... 19

        1.2.2. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა ..... 23

    1.3. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურის კვლევის მეთოდები..... 29

        1.3.1. შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის კვლევა ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული მეთოდით ..... 29

        1.3.2. შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის კვლევა ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდით ..... 38

        1.3.3. შებრუნებული მიკროემულსიების სტრუქტურის შესწავლა სხვა მეთოდებით ..... 44

2. ექსპერიმენტული ნაწილი.....55

    2.1. გამოყენებული ნივთიერებები ..... 55

    2.2. გამოყენებული აპარატურა..... 57

        2.2.1. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია..... 57

        2.2.2. ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპია ..... 59

3. შედეგები და განსჯა ..... 60

    3.4. ნატრიუმის დიეთილჰექსილ სულფოსუქცინატის (AOT) საფუძველზე მომზადებული წყალი-ზეთში მიკროემულსიების სტრუქტურის შესწავლა..... 60

        3.4.1. მარილების დანამატების გავლენის შესწავლა..... 60

        3.4.2. არაიონური დანამატების გავლენის შესწავლა ..... 74

    3.5. ტეტრაეთილენგლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის (Brij-30) საფუძველზე მომზადებული წყალი-ზეთში მიკროემულსიის სტრუქტურის შესწავლა..... 82

        3.5.1. მარილების დანამატების გავლენის შესწავლა..... 82

        3.5.2. არაიონური დანამატების გავლენის შესწავლა ..... 92

დასკვნები..... 97

გამოყენებული ლიტერატურა..... 99

## გამოყენებული შემოკლებები

AOT – ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატი

Brij – 30 - ტეტრაეთილენგლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერი (პოლიოქსიეთილენ (4) ლაურილის ეთერი)

ზან – ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება

თანა-ზან – თანაზედაპირულად აქტიური ნივთიერება

SDS – ნატრიუმის დოდეცილსულფატი

HLB – ჰიდროფილურ-ლიპოფილური ბალანსი

RNA – რიბონუკლეინის მჟავა

IR – ინფრაწითელი სპექტროსკოპია

NMR – ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპია

UV-visible – ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპია

NaDEHP – ნატრიუმის ბის(2-ეთილჰექსილ) ფოსფატი

HDEHP – დი-(2-ეთილჰექსილ) ფოსფორის მჟავა

DLS – სინათლის დინამიკური განზნევის მეთოდი

SANS – მცირე კუთხეების ნეიტრონული განზნევა

SAXS – მცირე კუთხეების X-სხივების განზნევა

EO – ეთილენის ოქსიდი

DPD – ნაწილაკების განმზნევი დინამიკა

C<sub>12</sub>E<sub>4</sub> – ტეტრაეთილენ გლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერი

C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> – ტეტრაეთილენ გლიკოლ დეკანოლის ეთერი

C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> – პენტაეთილენ გლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერი

IPM – იზოპროპილ მირისტატი

TMS – ტეტრამეთილსილანი

o-NA – ორთონიტრო ანილინი

MO – მეთილნარინჯი

MB – მეთილენის ლურჯი

QB – 1-მეთილ-8-ოქსიქინოლინ ბეტაინი

BHDC – ბენზილ-n-ჰექსადეცილდიმეთილამონიუმის ქლორიდი

Brij – 35 – პოლიოქსიეთილენ (23) ლაურილის ეთერი

Brij – 58 – პოლიოქსიეთილენ (20) ცეტილის ეთერი

Brij – 56 – პოლიოქსიეთილენ (10) ცეტილის ეთერი

Brij – 76 – პოლიოქსიეთილენ (10) სტეარილის ეთერი

Brij – 78 – ეიკოზაეთილენ გლიკოლ ოქტადეცილის ეთერი

Brij – 52 – პოლიოქსიეთილენ (2) ცეტილის ეთერი

Brij – 72 – დიეთილენ გლიკოლ ოქტადეცილის ეთერი



## შესავალი

**აქტუალობა.** შებრუნებული მიცელები იზოლირებული, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებებით გარემოცული წყლის წვეთებია, რომლებიც ბიოლოგიურ სისტემებში ჩაჭერილი წყლის დუბლირების საშუალებას იძლევა. შებრუნებული მიცელები ქმნიან უჯრედში ნორმალური მემბრანული სტრუქტურის მსგავს სურათს. ამის გამო შებრუნებულ მიცელებში მიმდინარე ბიოლოგიური პროცესები კარგად იმეორებს მათ მიმდინარეობას მემბრანულ გარემოში. წყლის სტრუქტურა რთულია, თუმცა განსაკუთრებული სირთულით გამოირჩევა ნანომეტრის რიგის ღრმულებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურა. შებრუნებული მიცელური სისტემა შეიძლება განვიხილოთ, როგორც რთულ ბიოლოგიურ წყლის ღრმულებსა და მყარ გარემოში კედლის ფორმებს შორის საშუალოდ სისტემა. ისინი მსგავსია ბიოაგრეგატებში, კერძოდ მემბრანებში და მიტოქონდრიულ მატრიცაში არსებული წყლის ჯიბეების, სადაც წყალი არაა თავის მოცულობით მდგომარეობაში, არამედ ჩაჭერილია მცირე ღრმულებში, რომელთა ზომა და კედლის ბუნება განსაზღვრავს წყლის ორგანიზაციის სახეს. მიუხედავად ინტენსიური კვლევებისა, შებრუნებული მიცელების მრავალი თვისება ჯერჯერობით რჩება კვლევის საგნად, მაგ. წყლის სტრუქტურა ფაზათაშორის ზედაპირთან, წყლის აქტიურობა და შინაგანი pH წყლის ნანოგალიებში. ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ბუნების გარდა, მიკროემულსიების ძირითად მახასიათებლებზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს წყლის ფაზაში კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონური და არაიონური დანამატების თანაობა. აღნიშნული დანამატები გავლენას ახდენს როგორც შებრუნებული მიცელების წყლის გულის სტრუქტურაზე, ასევე მიკროემულსიური სისტემის სოლუბილიზაციის უნარზე. გამომდინარე აქედან, განსაკუთრებული აქტუალობით გამოირჩევა კვლევები, რომლებიც ეძღვნება შებრუნებული მიცელების გულში მყოფი წყლის თვისებების შესწავლას.

**სამუშაოს მიზანს** წარმოადგენდა შეგვესწავლა იონური და არაიონური დანამატების გავლენა ანიონური ტიპის ნატრიუმის დიეთილჰექსილ სულფოსუქცინატის (AOT) და არაიონური ტიპის ტეტრაეთილენგლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის Brij-30 შებრუნებულ მიცელებში წყლის წვეთების სტრუქტურაზე ინფრაწითელი და ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდებით.

**სამეცნიერო სიახლე.** ჩატარებული კვლევა განეკუთვნება ფუნდამენტური კვლევების კატეგორიას. შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემოზე კოსმოტროპული და ქაოტროპული დანამატების გავლენის შესწავლის შედეგად გამოვლინდა ის კანონზომიერებები, რომლებიც განსაზღვრავს წყლის სტრუქტურას, როცა ის ჩაჭერილია ნანომეტრების რიგის ღრმულებში. კვლევებმა საშუალება მოგვცა შეგვეფასებინა კოსმოტროპული და ქაოტროპული ბუნების იონების და არაიონური დანამატების გავლენა წყლის სტრუქტურაზე წყალი/ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება ფაზათა შორის ზედაპირთან ანუ იონურ ცენტრთან.

**ნაშრომის თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობა.** შედეგები სასარგებლო იქნება ბიოსისტემებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის, ბიომემბრანების მოდელირების, მემბრანული ტრანსპორტის, სოლუბილიზაციის, უჯრედში წამლების და გენების ტრანსპორტის სფეროში მიმდინარე კვლევებისთვის. შედეგები ასევე მნიშვნელოვანია მიკროემულსიების, როგორც კოლოიდური ქიმიის ერთ-ერთი უნიკალური სისტემის შესწავლის საქმეში.

ნაშრომი მოცემულია 106 ნაბეჭდ გვერდზე, მოიცავს 3 სურათს, 46 ნახაზს და 10 ცხრილს. გამოყენებულია 161 დასახელების ლიტერატურული წყარო.

დისერტაციის მასალები გამოქვეყნებულია 5 სამეცნიერო ნაშრომის სახით, ამასთან 2 იმპაქტ-ფაქტორიან ჟურნალში. შედეგები წარმოდგენილი იყო 4 საერთაშორისო კონფერენციაზე:

- 15<sup>th</sup> Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists, 24-29 მაისი, 2015 წელი, მაინცი, გერმანია (სასტენდო მოხსენება)
- Third International Caucasus Symposium on Polymers and Advanced Materials, 1-4 სექტემბერი, 2013 წელი, თბილისი, საქართველო (ზეპირი მოხსენება)
- 14<sup>th</sup> European Student Colloid Conference, 9-13 ივნისი, 2013 წელი, პოტსდამი, გერმანია (ზეპირი მოხსენება)
- 26<sup>th</sup> Conference of European Colloid and Interface Society, 2-7 სექტემბერი, 2012 წელი, მალმე, შვედეთი (სასტენდო მოხსენება)

# 1. ლიტერატურის მიმოხილვა

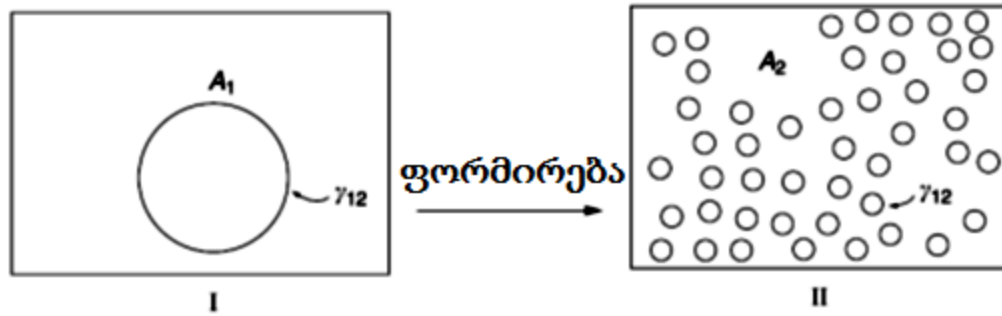
## 1.1. მიკროემულსიების ზოგადი მიმოხილვა

მიკროემულსიების შესახებ პირველი ცნობები გამოქვეყნებული იყო შულმანის (1943) [1] და ვინსორის მიერ (1954) [2]. მათი სამუშაოები მიკროემულსიების სისტემური შესწავლის ათვლის წერტილად შეიძლება მივიჩნიოთ. თუმცა, ამ სისტემების ფართო გამოყენება დაიწყო მოგვიანებით, 1970-იან წლებში, როცა ენერგეტიკული კრიზისის დროს ნავთობის აღდგენის აუცილებლობის საკითხი დადგა [3].

კლასიკური განმარტებით, მიკროემულსიები არის თერმოდინამიკურად სტაბილური, გამჭვირვალე სისტემები, რომელიც შედგება მინიმუმ სამი კომპონენტისგან, ზეთის ფაზა, წყლის ფაზა და ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება (ზან). ზოგიერთ შემთხვევაში სისტემას ემატება მეოთხე კომპონენტი, თანა-ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება [4]. კომპონენტებს შორის თანაფარდობაზე დამოკიდებულებით, მიკროემულსიების მიკროსტრუქტურა იცვლება წყალი-ზეთში მიკროემულსიიდან, სადაც წყლის წვეთები დისპერგირებულია ზეთის ფაზაში, ზეთი-წყალში მიკროემულსიამდე, ამ შემთხვევაში ზეთის წვეთები დისპერგირებულია წყლის ფაზაში.

ჩვეულებრივ, ზეთის და წყლის შეხების ზედაპირზე არის მაღალი ფაზათაშორისი ზედაპირული ენერჯია (დაჭიმულობა), ამიტომ ზედაპირის წარმოქმნის თავისუფალ ენერჯიას მაღალი დადებითი მნიშვნელობა აქვს. ამფიფილური ნივთიერების დამატება ამცირებს ზედაპირულ დაჭიმულობას საკმაოდ დაბალ მნიშვნელობამდე, რასაც მოყვება ერთი დისპერსიის მეორეში სპონტანური ფორმირება. მიკროემულსიებსა (ემულსიები) და მიკროემულსიებს შორის განსხვავება მათ სტაბილურობაშია. ამასთან პირველს აქვს შედარებით მაღალი ზედაპირული დაჭიმულობა და კინეტიკურად არასტაბილურია (მოითხოვს მუდმივ მორევას), მაშინ როცა მიკროემულსიები თერმოდინამიკურად სტაბილური სისტემებია [5]. კიდევ ერთი განსხვავება მათ შორის მდგომარეობს ზომებში, ემულსიებში წვეთების ზომები არის მიკრომეტრების რიგის, მიკროემულსიებში წარმოქმნილი აგრეგატების (მიცელების) ზომები იცვლება 5-დან 100 ნმ-მდე, და დამოკიდებულია სხვადასხვა ფაქტორზე, მათ შორის, ზან-ის ტიპზე, კონცენტრაციასა და დისპერსიული ფაზის ზომებზე [3]. გარდა ზემოთ აღნიშნული ფაქტორებისა, ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი პარამეტრი, რომელიც გავლენას ახდენს მიკროემულსიის მახასიათებლებზე, არის წყლის ფაზაში ელექტროლიტების თანაობა [3].

**მიკროემულსიების თერმოდინამიკური განმარტება.** მიკროემულსიების თერმოდინამიკური განმარტება შეიძლება ჩამოყალიბდეს მათი წარმოქმნის ენერჯიისა და ენტროპიის ცნების განხილვით. ეს პროცესი სქემატურად გამოსახულია ნახაზზე (ნახ.1), სადაც მოცემულია მიკროემულსიის წარმოქმნა მოცულობითი ზეთის ფაზიდან (ზეთი-წყალში მიკროემულსიისთვის) და ან თავისუფალი წყლის ფაზიდან (წყალი-ზეთში მიკროემულსიისთვის).



ნახ. 1. მიკროემულსიის ფორმირების სქემა

$A_1$  არის თავისუფალი ზეთის ფაზის ზედაპირის ფართობი, ხოლო  $A_2$  მიკროემულსიის ყველა წვეთის ზედაპირის ფართობი.  $\gamma_{12}$  არის ზეთი/წყალი ზედაპირზე ფაზათაშორისი დაჭიმულობა.

I მდგომარეობიდან II მდგომარეობაში გადასვლისას იზრდება ზედაპირის ფართობი  $\Delta A = A_2 - A_1$  და ზედაპირული ენერჯიის ზრდა  $\Delta A\gamma_{12}$ -ს ტოლია. ენტროპიის ზრდა პირველი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლისას უდრის  $T\Delta S$  (აღსანიშნავია, რომ მეორე მდგომარეობაში ენტროპია მაღალია, რადგან დიდი რაოდენობის წვეთების ორგანიზების ბევრი სხვადასხვა გზა არსებობს, მაშინ როცა ზეთის მხოლოდ ერთ წვეთს აქვს გაცილებით დაბალი ენტროპია). თერმოდინამიკის მეორე კანონის მიხედვით, მიკროემულსიის წარმოქმნის თავისუფალი ენერჯია  $\Delta G_m$  გამოისახება განტოლებით

$$\Delta G_m = \Delta A\gamma_{12} - T\Delta S$$

ემულსიებისთვის (მაკროემულსიებისთვის)  $\Delta A\gamma_{12} \gg -T\Delta S$  და  $\Delta G_m > 0$ . სისტემა არასპონტანური (ემულსიის წვეთების წარმოქმნა მოითხოვს ენერჯიას) და თერმოდინამიკურად არასტაბილურია.

მიკროემულსიებისთვის  $\Delta A\gamma_{12} \ll -T\Delta S$  და  $\Delta G_m < 0$  (ძალიან დაბალი ფაზათაშორისი დაჭიმულობის გამო, რასაც ახლავს მიკროემულსიის ფორმირება) და  $\Delta G_m < 0$ . სისტემა წარმოიქმნება სპონტანურად და თერმოდინამიკურად სტაბილურია.

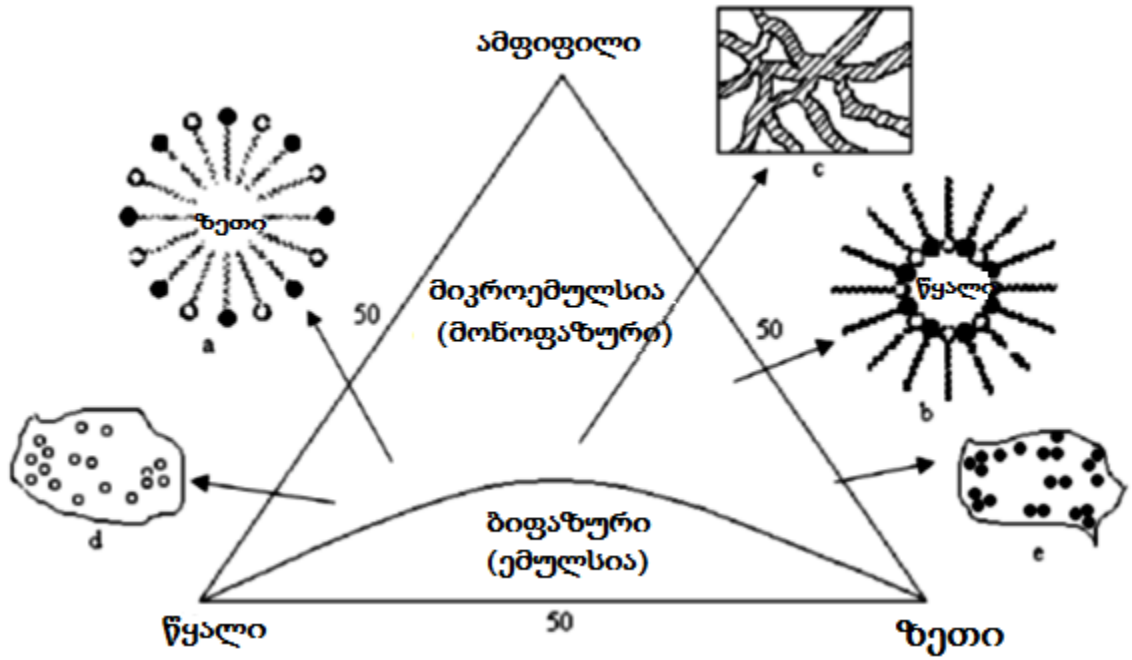
ემულსიებში მექანიკური ენერჯიის ან ზან-ის კონცენტრაციის ზრდის შედეგად ჩვეულებრივად მცირდება წვეთების ზომა და იზრდება კინეტიკური სტაბილურობა. მიკროემულსიების შემთხვევაში კი მათი წარმოქმნა ეფუძნება ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების სპეციფიკურ კომბინაციას, ასევე ზეთისა და წყლის ფაზების ურთიერთქმედების თავისებურებებს, რასაც საბოლოოდ მოყვება ოპტიმალური შედგენილობის მიკროემულსიური სისტემის ჩამოყალიბება [7].

ამრიგად, მიკროემულსიებს არაფერი აქვთ საერთო მაკროემულსიებთან. მიკროემულსიების საუკეთესო განმარტებად მიჩნეულია შემდეგი: „მიკროემულსია არის წყლის, ზეთის და ამფიფილური ნივთიერების სისტემა, რომელიც წარმოადგენს, ოპტიკურად იზოტროპულ და თერმოდინამიკურად სტაბილურ თხევად ხსნარს [6].“

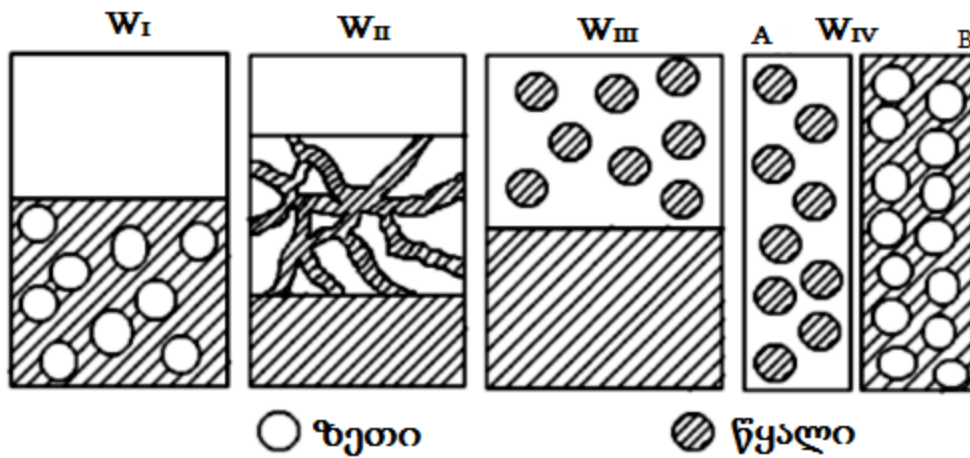
ამფიფილები ნივთიერებებია, რომლებიც შედგება ჰიდროფობური და ჰიდროფილური ნაწილებისაგან, მაგალითად ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები, სპირტები და ა.შ. [7].

**მიკროემულსიების მომზადება და ფაზური დიაგრამა.** მიკროემულსიები სპონტანურად წარმოქმნილი დისპერსიებია, წყალი/ზეთში ან ზეთი/წყალში. ზოგადად, წყალი, ზან და თანა-ზან ერთად თავსდება ჭურჭელში და ნარევი იტიტრება ზეთით ვიზუალური სიმღვრივის წარმოქმნამდე. ასევე შესაძლებელია წყლის და ზეთის ნარევი გაიტიტროს ზან-ით სიმღვრივის გაქრობამდე. გარდა ამისა, ზან-ის და ზეთის ნარევი შეიძლება გაიტიტროს წყლით. სამივე ტიპის გატიტრის დასასრულის წერტილში (სიმღვრივის წარმოქმნა ან გაუფერულება) მასური პროცენტული შემადგენლობის მაჩვენებლების მონაცემები გადააქვთ სამკუთხა კოორდინატზე, ფსევდო-სამმაგი ფაზური დიაგრამის ასაგებად (ნახ.2), რომელშიც ასახულია მიკროემულსიების სხვადასხვა უბანი. დიაგრამაზე ზან და თანა-ზან აღებულია განსაზღვრული პროპორციით და ნარევი განიხილება, როგორც ერთი კომპონენტი [5]. აღსანიშნავია, რომ ფაზური დიაგრამა შეიძლება იყოს გაცილებით რთული, ვიდრე მოცემულია ნახაზზე. დიაგრამაზე შეიძლება ასახული იყოს ბლანტი ხსნარები, ლამელარული თხევადი კრისტალები, სქელი ან თხელი გელები, ერთი ფაზის, ორი ფაზის ან სამი ფაზის უბნები, ეს ყველაფერი კი დამოკიდებულია ზან-ის, თანა-ზანის, ზეთის კონცენტრაციასა და ტემპერატურაზე [5].

**მიკროემულსიების სტრუქტურა.** მიკროემულსიების სტრუქტურა შეიძლება ძალიან რთული და განსხვავებული იყოს [8-10]. წყლის, ზეთის და ამფიფილის შერევისას ოთხი განსხვავებული ტიპის სტრუქტურა მიიღება, რაც ნაჩვენებია იყო ვინსორის მიერ [11]. პირველ სისტემაში, ზეთის სფერული წვეთები დისპერგირებულია წყლის უწყვეტ გარემოში და აღნიშნული ფაზა წონასწორობაშია ზეთთან (Winsor I ან W I). ამის მსგავსად, როცა წყლის სფერული წვეთები დისპერგირებულია ზეთის ფაზაში და წონასწორობაშია წყალთან, მიიღება მეორე სისტემა (Winsor II ან W II). ამ შემთხვევებში დისპერგირებული ზეთის და წყლის კონცენტრაციები დაბალია. W II სისტემაში აუცილებელი პირობაა, რომ ზან-ის რაოდენობა იყოს დაბალი. მისი რაოდენობის ზრდით წვეთები დეფორმირდება ანუ იცვლება მათი ფორმა. ზეთის და წყლის 1:1 (მოცულობით v/v) თანაფარდობის დროს, დეფორმირებული წვეთები ეკვრიან ერთმანეთს და წარმოიქმნება წყლის და ზეთის ურთიერთუწყვეტი სტრუქტურა, რომელიც წონასწორობაშია ორივე (ზეთის და წყლის) ფაზასთან. ეს მიეკუთვნება Winsor III ან W III სისტემას. ამ სამი ტიპის გარდა, შესაძლოა წარმოიქმნას სრულიად ჰომოგენური ერთფაზიანი სისტემა, რომელიც ცნობილია, როგორც Winsor IV ან W IV. ნახაზზე მოცემულია ამ ოთხი ტიპის მიკროემულსიის სქემატური გამოსახულება (ნახ.3).



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



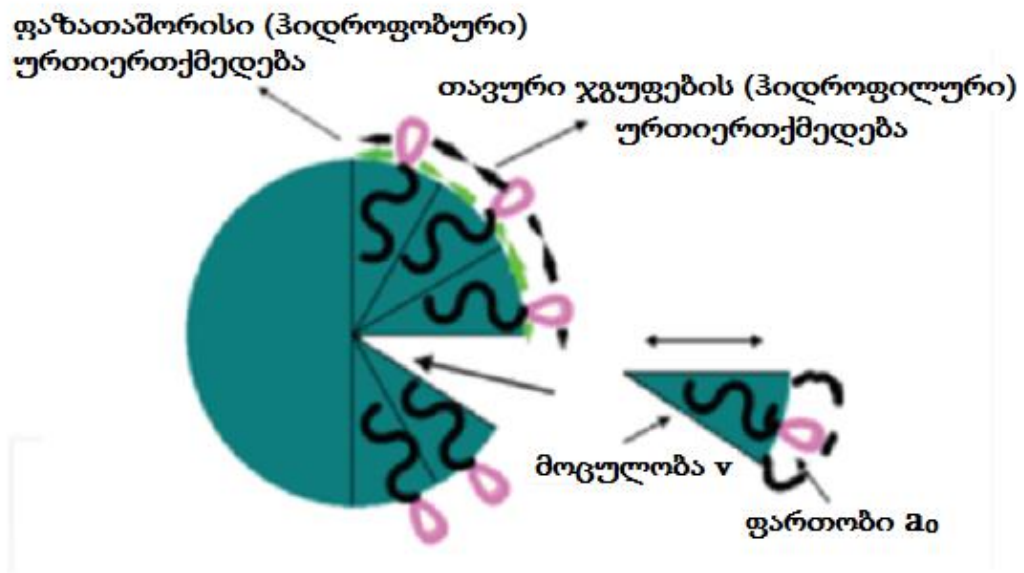
ნახ. 3. სხვადასხვა ფაზის ფორმირება წყალი/ზან/ზეთის ნარევეში

სხვადასხვა ტიპის მიკროემულსიის (წყალი/ზეთში თუ ზეთი/წყალში) ფორმირება დამოკიდებულია ზან-ის მოლეკულების ჰიდროფილური და ჰიდროფობური ნაწილების თანაფარდობაზე, რაც განსაზღვრავს წვეთების ზედაპირის დეფორმაციას (ნახ.4). მაგალითად, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება AOT უპირატესად წარმოქმნის წყალი-ზეთში მიკროემულსიებს, თანა-ზან-ის გარეშე. ამ ზან-ს გააჩნია კოტიტა თავური ჯგუფები და არაპოლარული ბოლოს მოცულობის (V) და სიგრძის ( $l_c$ ) დიდი თანაფარდობა ( $V/l_c$ ), ამიტომ თავური ჯგუფები წინ მიიწევენ და წარმოქმნიან წყალი-ზეთში მიკროემულსიას. წყალი-ზეთში მიკროემულსიის წარმოქმნისთვის აუცილებელია რომ  $V/l_c > 0.7$ , ხოლო იმ ზან-ებისთვის, სადაც  $V/l_c < 0.7$ , როგორც არის მაგალითად იონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება ნატრიუმის დოდეცილსულფატი (SDS), ამ ტიპის მიკროემულსიის წარმოქმნისთვის საჭიროა თანა-ზან, რომლის გავლენითაც იზრდება აგრეგატის მოცულობა l-ის ცვლილების გარეშე [7].

გეომეტრიული ჩალაგების (წყობის) თანაფარდობა დეტალურად შესწავლილი იყო მიტჩელის და ნინჰამის მიერ [13] და გამოისახება განტოლებით:

$$P = \frac{V}{l_c a_0}$$

სადაც  $a_0$  თავური ჯგუფის ფართობია და  $l_c$  - არის ჯაჭვის მაქსიმალური სიგრძე. P-ს მნიშვნელობა ჰიდროფილურ-ლიპოფილური ბალანსის საზომს წარმოადგენს. თუ  $P < 1$ , მაშინ წარმოიქმნება ნორმალური ანუ პირდაპირი მიცელები, ხოლო თუ  $P > 1$  მაშინ სისტემაში წარმოიქმნება შებრუნებული მიცელა. P-ს მნიშვნელობაზე გავლენას ახდენს მრავალი ფაქტორი, როგორც არის თავური ჯგუფების ჰიდროფილობა, იონური ძალა, გარემოს pH და ტემპერატურა [7].



ნახ. 4. ჩალაგების (წყობის) პარამეტრი აკავშირებს თავური ჯგუფის ფართობს, ნახშირბადული ჯაჭვის სიგრძესა და მოცულობას და წარმოადგენს უგანზომილებო სიდიდეს.

**ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები (ზან).** ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები არის მოლეკულები, მინიმუმ ორი ნაწილით, ერთი ნაწილი (ჰიდროფილური) ხსნადია პოლარულ გამხსნელებში და მეორე ნაწილი (ჰიდროფობური) კი უხსნადია პოლარულ გამხსნელებში. ორმაგი ბუნების გამო, ტერმინი ამფიფილი, გამოიყენება ზან-ის სინონიმად [12]. ზან-ის მოლეკულის პოლარული ნაწილი მიიჩნევა, როგორც მოლეკულის თავი, ხოლო არაპოლარული ნაწილი, კი როგორც მოლეკულის კუდი. საწინააღმდეგო სოლუბილიზაციის უნარის მქონე ორი ნაწილის არსებობა ზან-ის მოლეკულას ანიჭებს უნიკალურ შესაძლებლობებს, ადსორბირდეს ზედაპირებზე და ფაზათა შორის, რის შედეგადაც მცირდება ზედაპირული დაჭიმულობა და ხსნარში წარმოიქმნება აგრეგატები, რომელსაც მოყვება მიკროემულსიის წარმოქმნა. ორმაგი ბუნება ზან-ის მოლეკულას ანიჭებს საჭირო მიმართულებით ორიენტირების უნარს, როცა ის კონტაქტშია ორ ფაზასთან განსხვავებული ჰიდროფილური და ლიპოფილური თვისებებით, ან ხსნარში წარმოქმნას აგრეგატები, სადაც ჰიდროფილური და ლიპოფილური ნაწილები მიმართულია შესაბამისი არისკენ (გარემოსკენ). ასეთ აგრეგატებს აქვთ უნარი მოახდინონ ზეთის სოლუბილიზაცია წყლის ფაზაში (პირდაპირი მიცელები) და წყლის სოლუბილიზაცია ზეთის ფაზაში (შებრუნებული მიცელები) [3].

ზან-ის მოლეკულის თავური ჯგუფების პოლარული ბუნება განსხვავებულია. ამ ნაწილის ბუნების მიხედვით, ზან-ები კლასიფიცირდება, როგორც არაიონური, ანიონური, კატიონური და ამფოტერული (ცვიტერიონური) [7,14-15]. ზან-ის



მოლეკულების თავურ ჯგუფებად გამოყენებულია მრავალფეროვანი ფუნქციური ჯგუფები. მათ შორის კარბოქსილატებს, სულფატებს, ფოსფატებს, სულფონატებს, მეოთხეულ ამინებს, პოლიეთერებს აქვთ განსაკუთრებული მნიშვნელობა გამოყენების თვალსაზრისით. სტრუქტურის მიხედვით, ზან-ები შეიძლება იყოს მარტივი მოლეკულები, როგორც არის კარბონმჟავების ნატრიუმის ან კალიუმის მარილები, 12-18 ნახშირბადატომით, ან პოლიმერები სხვადასხვა მოლეკულური მასით [16-18]. ზან-ის გამოყენებისთვის უნდა შეფასდეს მისი ტოქსიკურობა, სტაბილურობა და თვისებები, რაც მჭიდრო კავშირშია მის სტრუქტურასთან [19-20]. ზან-ის შერჩევა, ზეთი/წყალში თუ წყალი/ზეთში მიკროემულსიის მოსამზადებლად, დამოკიდებულია მის ჰიდროფილურ-ლიპოფილურ ბალანსზე (HLB-ს რიცხვი), რომელიც შესწავლილია გრიფინის მიერ [21]. სკალა ეყრდნობა, ზან-ის მოლეკულაში ჰიდროფილური და ლიპოფილური (ჰიდროფობური) ჯგუფების ფარდობით პროცენტულ შემცველობას. დაბალი HLB რიცხვი მიუთითებს მოლეკულის დაბალ ჰიდროფილურობას. ზოგადად დაბალი HLB რიცხვის (3-6) მქონე სისტემები წარმოქმნიან წყალი/ზეთში მიკროემულსიებს, ხოლო მაღალი HLB რიცხვის (8-18) სისტემები კი ზეთი/წყალში მიკროემულსიებს [5].

**მიკროემულსიების გამოყენება.** მიკროემულსიები მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ ყოველდღიურ ცხოვრებაში. ადამიანის ორგანიზმში მიმდინარე პროცესები დაკავშირებულია მიკროემულსიების ფორმირებასთან. მიკროემულსიების ფორმირების შედეგად ხდება სხვადასხვა ქიმიური ნივთიერების სოლუბილიზაცია. ერთ შემთხვევაში ეს შეიძლება იყოს აქტიური ნივთიერება, რომელიც შემდგომ გადაიტანება საჭირო ადგილამდე ან რომელიმე არასასურველი ნაერთი, რომლის მოცილებაც ხდება სოლუბილიზაციის პროცესის შედეგად [3].

მიკროემულსიების გამოყენების ერთ-ერთ მნიშვნელოვან სფეროს წარმოადგენს გასუფთავების პროცესები. მათი გამოყენების სფეროებიდან აღსანიშნავია აგროქიმიური ნაერთების წარმოება, ვაქცინების მომზადება, რომელიც ხელს უწყობს აქტიური ნაერთების ეფექტურობის ზრდას, მიკრო და მაკროემულსიური პოლიმერიზაცია. ასევე, მნიშვნელოვანია მათი გამოყენება ქალაქის, ბეტონის, ასფალტის და ნავთის წარმოებაში, ფლოტაციურ პროცესებში, მიკროემულსიების გამოყენება ხანძარსაწინააღმდეგო ქაფების წარმოებაში და ბიოლოგიური და ქიმიური აგენტებით დაბინძურებული გარემოს გასუფთავების პროცესებში. კოსმეტიკური საშუალებების, წამლების და საკვები დანამატების წარმოება მიკროემულსიების გამოყენების ის მნიშვნელოვანი სფეროებია, რომელიც მოითხოვს ძალიან ზუსტ კონტროლს და ანალიზს. სინთეზური სარეცხი საშუალებების წარმოება ეფუძნება მიკროემულსიების თვისებებს, გამომდინარე იქედან, რომ ისინი შეიცავენ როგორც პოლარულ, ისე არაპოლარულ ნაწილებს, მათ შეუძლიათ გახსნან ორივე ბუნების ნივთიერებები პოლარული (მაგ., მარილები, პიგმენტები, ცილები) და არაპოლარული (მაგ., ცხიმი, ზეთი და ა.შ.). მიკროემულსიების საშუალებით, შესაძლებელია სხვადასხვა სახის ქსოვილიდან ნიადაგის, საღებარების და ცხიმოვანი ნივთიერებების მოცილება [22-28].

მრავალი უნიკალური თვისების გამო, როგორც არის სტაბილურობა, ლიპოფილური ან ჰიდროფილური ნაერთების სოლუბილიზაციის უნარი, ბიოთავსებადი

კომპონენტების შემცველი ნარევების ფორმირების უნარი და სხვა, მიკროემულსიებმა განსაკუთრებული ყურადღება მიიქცია ბიოლოგიურ და სამედიცინო სფეროში [3]. მათ ფართო გამოყენება ჰპოვეს სხვადასხვა ფიზიკური და ქიმიური თვისებების მქონე წამლების ტრანსპორტის (მიწოდებისა და გადატანის) სფეროში, როგორც არის მაგალითად ცილოვანი წამლები, ოფთალმოლოგიური, კანის, სასუნთქი გზების და სხვა [29-34].

გარდა წამლების გადატანისა, მიკროემულსიები გამოიყენება უჯრედებში გენების ტრანსპორტში, სხვადასხვა ტიპის დაავადების მკურნალობისა და დიაგნოსტიკისთვის, როგორც სიმსივნური უჯრედების სამიზნე, ასევე ვაქცინაციური მოქმედებისა და ბიოკატალიზისათვის [35-40].

მიკროემულსიების გამოყენების სფეროებიდან ასევე აღსანიშნავია ისიც, რომ სხვადასხვა ტიპის ზეთისა და ზან-ის გამოყენებით მზადდება მიკროემულსიები, რომლებიც გამოიყენება საკვებში და სასმელებში დანამატების სახით [41].

ზემოთ ჩამოთვლილი სფეროების გარდა მიკროემულსიები ფართოდ გამოიყენება, როგორც გარემო (არე) სხვადასხვა ტიპის მასალის სინთეზისთვის. მიკროსტრუქტურები, რომლებიც ფართოდ გამოიყენება ამ სფეროში არის წყლის წვეთები ზეთში, ან ზეთის წვეთები წყალში. გამომდინარე იქიდან, რომ ამ წვეთების ზომები არის ნანომეტრული ზომის (5-50 ნმ), ისინი შეიძლება განიხილებოდეს, როგორც ნანორეაქტორები, რომლებიც დისპერგირებულია ზეთის ან წყლის გარემოში. ეს საშუალება ინტენსიურად გამოიყენება მრავალი სხვადასხვა ტიპის მასალის დასამზადებლად, როგორც არის ნანომეტრული ზომის ორგანული და არაორგანული ნივთიერებები, ოქსიდები, პოლიმერები და სხვ. კვლევის ეს სფერო ორ ათეულ წელზე მეტია და დღესაც ერთ-ერთი სწრაფად განვითარებადია. ამ მეთოდების გამოყენებით ბევრმა მეცნიერმა მიიღო მეტალური და ინტერმეტალური ნანონაწილაკები, მეტალთა ოქსიდები, მარილები, პოლიმერები, ლუმინესცენტური და მაგნიტური ნანონაწილაკები, წამლების გადამტანი ლიპიდური ნანონაწილაკები და ფოროვანი მასალები [3,5,41].

## 1.2. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა

### 1.2.1. წყლის სტრუქტურა

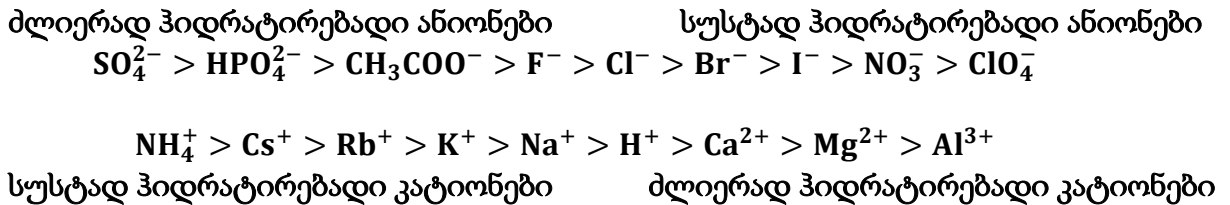
წყლის ქიმიური შედგენილობა ძალიან მარტივია. იგი შეიცავს ჟანგბადის ერთ და წყალბადის ორ ატომს, სადაც H-O-H ბმის კუთხე არის  $104.54^\circ$  და აქვს სიმეტრიული ფორმა. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით განისაზღვრა წყლის მოლეკულის სტრუქტურა, რომლის მიხედვითაც H-O ბმის სიგრძე არის  $0.9572 \text{ \AA}$  [42]. დადგინდა, რომ ელექტრული დიპოლური მომენტი არის  $1.83 \text{ D}$  [43]. წყლის მაღალი დიელექტრიკული შეღწევადობა განაპირობებს მასში მარილების დისოციაციის მაღალ უნარს. თხევადი წყლის მრავალ თვისებას განაპირობებს მასში წარმოქმნილი წყალბადური ბმის ბადე, რომელიც პირველად აღიწერა ლატიმერის და როტენბუშის მიერ [44].

წყალბადური ბმა წარმოიქმნება, როცა ელექტროუარყოფით ჟანგბადთან დაკავშირებული წყალბადის ატომი, ურთიერთქმედებს მეზობელი მოლეკულის ჟანგბადის ატომთან. წყალბადური ბმის სამგანზომილებიანი ბუნება წყალს ანიჭებს უნიკალურ თვისებებს, რაც გამოარჩევს მას სხვა სითხეებისგან. ამ ბადეში წყლის თითოეულ მოლეკულას შეუძლია წარმოქმნას მაქსიმუმ ოთხი წყალბადური ბმა, რომლებიც წარმოიქმნება და წყდება პიკოწამებში. ზუსტად წყალბადური ბმა ანიჭებს წყალს ანომალურ ბუნებას. მაღალი სითბოტევადობა, გაფართოების უნარი გაყინვის დროს, მაქსიმალური სიმკვრივე  $4^\circ\text{C}$ -ზე, მაღალი დიელექტრიკული მუდმივა არის წყლის თვისებების ისეთი ნაკრები, რაც გამოარჩევს მას სხვა თხევადი ნივთიერებებისგან [45].

**ჩაჭერილი წყალი.** წყალი, მასთან დაკავშირებული ანომალიების მიუხედავად, ჩვენს ცხოვრებაში განსაკუთრებულ როლს თამაშობს. თხევადი წყალი ბუნებაში ხშირად გვხვდება სხვადასხვა სისტემაში ჩაჭერილი სახით. ასეთი სისტემები მოიცავენ, სხვადასხვა ფოროვან მასალაში, მაგალითად, ქანებში და მინერალებში ჩაჭერილ წყალს, ასევე ბიოლოგიურ სისტემებში, კერძოდ კი უჯრედში არსებულ წყალს. მსგავს სისტემებს მიეკუთვნება აგრეთვე წყალი, რომელიც ახლოს არის მაკრომოლეკულების და მემბრანების ზედაპირთან. ასეთ სისტემებში არსებული წყლის სტრუქტურა და თვისებები, მნიშვნელოვნად განსხვავდება მოცულობითი (თავისუფალი) წყლის თვისებებისგან. ასეთი წყლის ნაწი-აუზების მახასიათებლები დამოკიდებულია ჩაჭერილი ზედაპირიდან დაშორების მანძილზე [46,47].

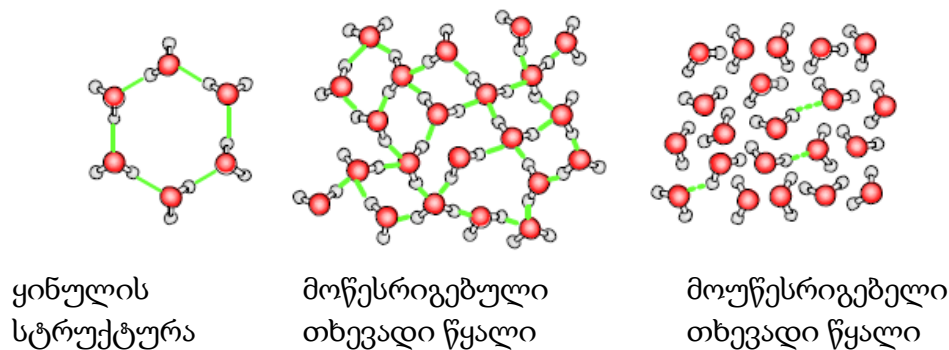
ჩაჭერილი წყლის თვისებების უნიკალური ბუნების კვლევას განაპირობებს მისი მნიშვნელობა სხვადასხვა სამეცნიერო დარგში. ზედაპირულ წყალს დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ელექტროქიმიაში, კოროზიულ ქიმიაში და კატალიზში [48]. გარემოს შემსწავლელი მეცნიერებებისთვის ჩაჭერილ წყალს დიდი მნიშვნელობა აქვს სატრანსპორტო მოვლენების შესწავლის დროს [49]. ჩაჭერილი წყლის თვისებების გავლენიდან, ალბათ ერთ-ერთი ყველაზე მნიშვნელოვანია მისი ბიოლოგიური როლი, რადგან ის დიდ გავლენას ახდენს ცილების სტრუქტურაზე და მათ ჰიდრატაციულ პროცესებზე, აქედან გამომდინარე კი მათ დინამიურ და ბიოლოგიურ ფუნქციებზე, რომლის მაგალითია ის, რომ დეჰიდრატირებულ ფერმენტ ლიზოციმს არ გააჩნია ფიზიოლოგიური აქტიურობა [50-52].

**ჰოფმაისტერის ეფექტი.** კოლოიდურ, პოლიმერულ და ფაზათაშორის მეცნიერებებში, სხვადასხვა კვლევისათვის ხშირად გამოიყენება ელექტროლიტები იონების სპეციფიკური ეფექტის წარმოსაჩენად. 1888 წელს ფრანც ჰოფმაისტერმა პირველად გამოაქვეყნა იონების რიგი (ნახ.5), რომელიც აფასებდა იონების ფარდობით გავლენას წყალხსნარში ცილის თვისებებზე [54-55]. მისი მთავარი დასკვნა იყო ის, რომ მარილების ეფექტურობა ცილების დალექვაში იზრდებოდა მათი წყლის სტრუქტურის მომწესრიგებელი უნარის ზრდასთან ერთად, რასაც დღეს ჰიდრატაციას უწოდებენ. იონის მოქმედების სპეციფიკა არ არის დამოკიდებული მხოლოდ განხილული იონის ტიპზე, არამედ დამოკიდებულია საწინააღმდეგო იონზე ან ზედაპირის ქიმიურ შედგენილობაზე. ბიოლოგიაში და კოლოიდურ ქიმიაში ფართოდ არის გავრცელებული სისტემები, სადაც ხდება იონების ურთიერთქმედება ისეთ ზედაპირებთან, როგორც არის ფოსფოლიპიდების და ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების თავური ჯგუფები [56]. ჰოფმაისტერის რიგის ეფექტი ასევე შესაძლებელია განხილულ იქნეს, როგორც იონების უნარი, თუ რამდენად ძლიერად შეუძლიათ იონებს ჰიდროფობურობის რეგულირება.



ნახ. 5 ჰოფმაისტერის სერია

ჰოფმაისტერის რიგში ქლორიდ-იონის მარცხნივ განლაგებულ იონებს ეწოდებათ კოსმოტროპები, ხოლო მარჯვნივ მდებარე იონებს კი ქაოტროპები. ამ ტერმინების წარმოშობა მიეწერება იონების უნარს, შეცვალონ წყლის წყალბადური ბმის ბადე [57]. კოსმოტროპები (სტრუქტურის მომწესრიგებლები) აწესრიგებენ წყლის სტრუქტურას, ძლიერად ჰიდრატირდებიან, აქვთ მასტაბილიზირებელი და გამომარილების ეფექტები ცილების და მაკრომოლეკულების სტრუქტურაზე. მეორეს მხრივ, ქაოტროპები (სტრუქტურის დამრღვევები) არღვევენ წყლის სტრუქტურას, ახდენენ ცილების დესტაბილიზაციას [57].



ნახ. 6. წყლის სტრუქტურა სხვადასხვა მდგომარეობაში

მცირე იონები ამცირებენ ჰიდროფობური ნივთიერებების ხსნადობას წყალში, მაშინ როცა დიდი იონები ხელს უწყობენ არაპოლარული ნივთიერებების ხსნადობას. თუმცა, ჰოფმაისტერის სერია არ კორელირებს იონური მუხტის სიმკვრივესთან. მიუხედავად იმისა, რომ ლითიუმი უფრო მცირე ზომისაა, ვიდრე ნატრიუმი, მისი ჰოფმაისტერული ეფექტი უფრო სუსტია. ჰოფმაისტერის ეფექტი პირდაპირპროპორციულად არის დამოკიდებული იონების კონცენტრაციაზე [58]. კოლინზის მიხედვით, წყლის სტრუქტურაზე იონების ეფექტი შესაძლებელია აიხსნას, ერთის მხრივ იონი-წყალი ურთიერთქმედებით, რაზეც გავლენას ახდენს იონური მუხტის სიმკვრივე და მეორეს მხრივ, წყალი-წყალი ურთიერთქმედებით, რაზეც გავლენას ახდენს წყალბადური ბმა [59]. მან ახსნა, რომ ანიონებს უფრო ძლიერი გავლენა აქვთ წყლის სტრუქტურის მოწესრიგებაზე, ვიდრე კატიონებს, რაც გამოწვეულია წყლის მოლეკულის ასიმეტრიული მუხტით. წყლის დიპოლის უარყოფითი ბოლო უფრო ახლოს არის წყლის მოლეკულის ცენტრთან ვიდრე დადებითი ბოლო. ამიტომ ანიონები განიცდიან უფრო ძლიერ ელექტროსტატიკურ მიზიდვას წყლის ზედაპირის მიერ, ვიდრე კატიონები [59]. მცირე იონების გარშემო ძლიერი ელექტრული ველის გავლენით წყლის დიპოლური მოლეკულები განლაგდებიან იონების გარშემო ჰიდრატულ შრეებად და მათი სტრუქტურა განსხვავდება მოცულობითი წყლის სტრუქტურისგან. იონური ველის ელექტრული ეფექტი, ანუ მათ მიერ გამოწვეული წნევა იწვევს ჰიდრატულ შრეში არსებული წყლის მოლეკულების საშუალო სიმკვრივის ზრდას, ვიდრე ჩვეულებრივი წყლის. თუმცა, როდესაც საუბარია წყლის სტრუქტურაზე იონების გავლენაზე, აქ განიხილება მათი გავლენა ჰიდრატირებული შრეების მიღმა. პირველი ჰიდრატული შრე წარმოიქმნება უმეტესობა იონების გარშემო, დიდი ერთვალენტანი იონების გარშემოც კი. კარგად გამოხატული მეორე ჰიდრატული შრე კი წარმოიქმნება მაღალმუხტიანი იონების გარშემო [60]. ჰიდრატირებული შრეების შესწავლის მიზნით გამოიყენება ასევე კომპიუტერული სიმულაციები. ერთ-ერთი ასეთი კვლევის მიხედვით მცირე ზომის კატიონები ახდენენ პირველი შრის ორიენტაციას ელექტროსტატიკური მექანიზმით და არღვევენ წყალბადურ ბმას პირველი შრის მოლეკულებს შორის [58]. კატიონის ზომის ზრდით მცირდება იონის ელექტროსტატიკური ძალა წყალზე, რასაც ახლავს წყალი-წყალი წყალბადური ბმის ურთიერთქმედება. მსგავსი გავლენა შეინიშნება ანიონის

შემთხვევაშიც, მცირე ანიონების გარშემო წყლის სტრუქტურა კონტროლდება ელექტროსტატიკური მექანიზმით, მაშინ როცა წყლის სტრუქტურა დიდი ანიონების გარშემო კონტროლდება წყალბადური ბმით. დიდ ანიონებს აქვთ ისეთივე გავლენა წყლის სტრუქტურაზე, როგორც მცირე კატიონებს, რაც აიხსნება კოლინზის ჰიპოთეზით წყლის დიპოლში მუხტის ანიზოტროპული განაწილებით [59]. მაგალითად, ფთორიდ-ანიონს და ლითიუმის კატიონს აქვთ ერთნაირი ეფექტი. მიუხედავად ფთორიდ-იონის დიდი ზომისა, წყლის დიპოლის ოპტიმალურ კონფიგურაციაში დადებითი ბოლო იგივე მანძილზეა ფთორიდ-იონის ცენტრიდან, როგორც დიპოლის უარყოფითი ბოლო დაცილებულია ლითიუმის იონის ცენტრიდან.

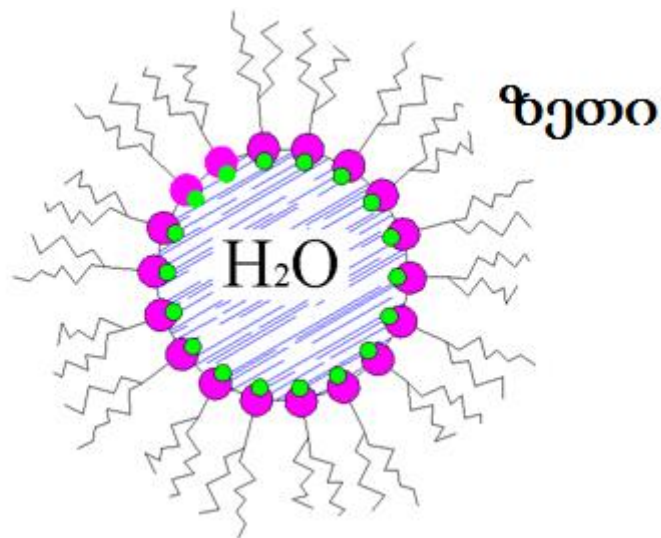
იონური ნივთიერებების გარდა კოსმოტროპული და ქაოტროპული მოქმედება ახასიათებს აგრეთვე არაიონურ ნივთიერებებს. არაიონური კოსმოტროპული ნივთიერებები არის კარგად ჰიდრატირებადი მოლეკულები აგრეგაციისადმი მცირე მისწრაფებით, არ გააჩნიათ მუხტი და ძლიერი წყალბადური ბმებით უკავშირდებიან წყალს, რაც ხელს უწყობს მაკრომოლეკულების სტაბილიზაციას ხსნარში. ისინი ამცირებენ წყლის დიფუზიას პროტეინების გარშემო. ქაოტროპები არღვევენ წყლის წყალბადური ბმის ბადეს და აძლევენ მაკრომოლეკულებს მეტად სტრუქტურულ თავისუფლებას, ხელს უწყობენ ცილების გაფართოებას და დენატურაციას [53].

არაიონური კოსმოტროპები არიან მასტაბილიზირებელი ნივთიერებები, ზრდიან წყლის მოწესრიგებულობის ხარისხს (მაგ., გლუკოზა, ტრეჰალოზა, ტრიმეთილამინ N-ოქსიდი, გლიცინ ბეტაინი და სხვ.), მაშინ როცა ქაოტროპები წარმოქმნიან სუსტ წყალბადურ ბმას, ამცირებენ წყლის მოწესრიგებულობას, ზრდიან ზედაპირულ დაჭიმულობას და ახდენენ მაკრომოლეკულების დესტაბილიზაციას (მაგ. გუანიდინის ქლორიდი და შარდოვანა) [53].

გლუკოზა ავლენს მკვეთრად გამოხატულ კოსმოტროპულ მოქმედებას, აძლიერებს წყალბადურ ბადეს, ასევე ჰიდროფობურ ურთიერთქმედებას. შარდოვანა კი ასუსტებს წყალბადური ბმის ბადეს და ჰიდროფობურ ურთიერთქმედებებს [53].

### 1.2.2. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა

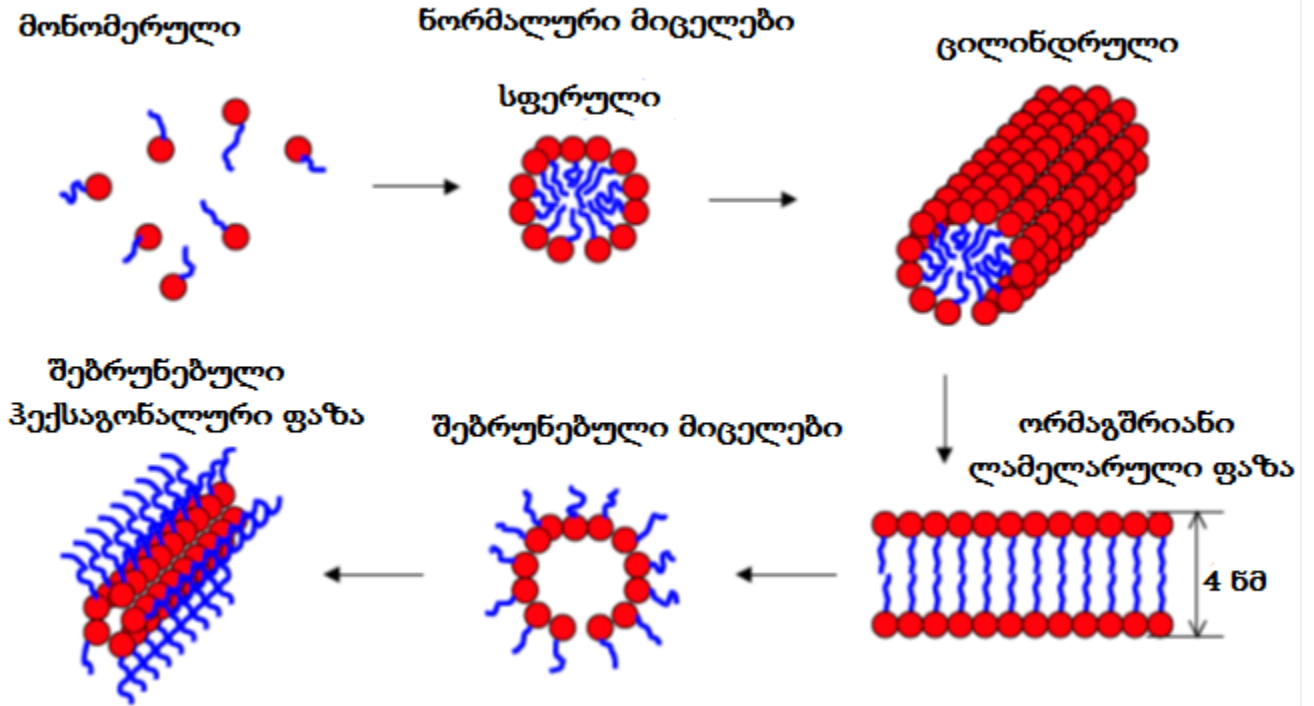
შებრუნებული მიცელები ძირითადად განიხილება როგორც ნანომეტრული ზომის წყლის წვეთები, რომელიც დისპერგირებულია არაპოლარულ გამხსნელში, გარს აკრავს ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების მონომრე და წარმოქმნის თერმოდინამიკურად სტაბილურ და ოპტიკურად გამჭვირვალე ხსნარს. შებრუნებულ მიცელებში ამფიფილის პოლარული თავები ორიენტირებულია მიცელის შუაგულისკენ, წყლის მიმართულებით და არაპოლარული კუდი კი ზეთის გარემოში. წარმოქმნილი აგრეგატის შუაგულში მდებარეობს ე.წ. თავისუფალი წყალი, ხოლო ზან-ის პოლარული (ან იონური) თავები ჰიდრატირებულია წყლის მოლეკულებით. შებრუნებულ მიცელებში წყლის შემცველობა ზან-ისა და წყლის მოლური თანაფარდობით გამოისახება  $W=[H_2O]/[ზან]$ . ამ ტიპის აგრეგატების ზომა 5 ნმ-მდეა, ხოლო როდესაც სოლუბილიზირებული წყლის რაოდენობა დიდია და ზომა აჭარბებს 5 ნმ-ს, მაშინ სისტემას უკვე მიკროემულსია ეწოდება [8,61]. შებრუნებული მიცელები ბიოლოგიურ სისტემებში ჩაჭერილი წყლის საუკეთესო მოდელს წარმოადგენს [46].



ნახ. 7. შებრუნებული მიცელის სტრუქტურა

სისტემაში წყლის, ზან-ის და ორგანული გამხსნელის შემცველობის ცვლილებით შესაძლებელია სხვადასხვა მემბრანული სტრუქტურის ფორმირება. მაგ., ორმაგშრიანი, ჰექსაგონალური, მიცელური და შებრუნებული მიცელები [ნახ.8]. შებრუნებული მიცელების ზომები რეგულირდება მასში წყლის შემცველობით. როდესაც ზან-ის კონცენტრაცია მუდმივია, წყლის რაოდენობის ზრდით იზრდება შებრუნებული მიცელების მოცულობა. მეორეს მხრივ, თუ წყლის შემცველობა მუდმივია და ზან-ის კონცენტრაცია იზრდება, მაშინ შებრუნებული მიცელების ზომები მცირდება. იმ შემთხვევაში, როცა წყლის და ზან-ის კონცენტრაციები იზრდება მუდმივი

თანაფარდობით, მაშინ მიცელის მოცულობა მუდმივი რჩება, ხოლო იზრდება ნაწილაკების რიცხვი [62].

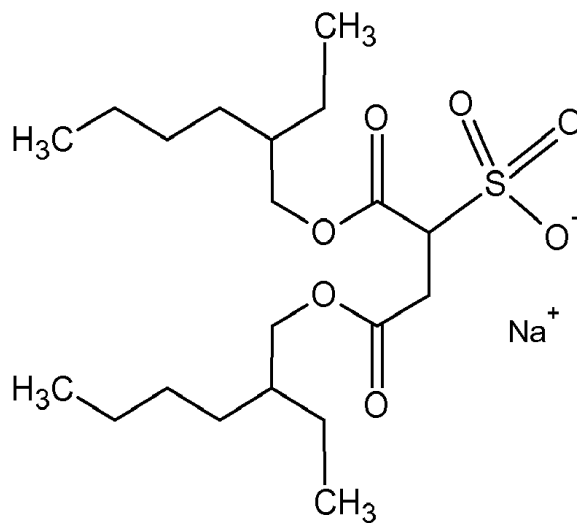


ნახ. 8. მიცელური აგრეგატების ფორმები



შებრუნებული მიცელები, როგორც ბიომემბრანული სისტემების იმიტაცია. ბიომემბრანების ლიპიდური ორმაგი შრე შედგება ამფიფილური ფოსფოლიპიდებისგან, რომლებიც თავის მხრივ შედგება პოლარული თავისა და არაპოლარული კუდისგან. ამ მოლეკულებისაგან ლიპიდური ორმაგი შრე წარმოქმნის ბუნებრივ საზღვარს, რომელიც იცავს უჯრედის შიგთავსს გაჟონვისგან და ხელს უშლის ტოქსიკური ნივთიერებების უჯრედში მოხვედრას. საკვები ნივთიერებების და მეტაბოლიტების გადინება და შედინება ჩვეულებრივ მოითხოვს გადამტანი სისტემების არსებობას ბიომემბრანაში. ბიომემბრანები მრავალ სასიცოცხლო პროცესში მონაწილეობენ, მაგ., აქტიური ტრანსპორტი, პინოციტოზი, ენდოციტოზი, უჯრედის გაყოფა [63]. ამგვარად, შებრუნებული მიცელები ასახავენ ნორმალურ მემბრანულ სტრუქტურებს უჯრედში. შებრუნებულ მიცელურ სისტემებში მიმდინარე ბიოლოგიური პროცესები იმეორებენ (ასახავენ) შიგა მემბრანულ გარემოში მიმდინარე პროცესებს. მაგალითად, AOT/იზოოქტანი/წყალი სისტემის შებრუნებული მიცელები გამოიყენება, როგორც მემბრანულ-მიმიკური სისტემა მჭიდროდ ბმული ლიპიდების საჭიროების შესასწავლად ბიომემბრანაში მალეინის ცილის შეყვანის დროს [64]. სხვადასხვა მეცნიერის მიერ შესწავლილია, რომ შებრუნებული მიცელები ასახავენ უჯრედის გაყოფის ქიმიურ მოდელს, ასევე გამოიყენება RNA-ის რეპლიკაციის ქიმიურ მოდელად და ენზიმური რეაქციების მექანიზმების შესასწავლად [63].

ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატი), AOT ანუ Aerosol OT არის ფართოდ გავრცელებული „ორკუდიანი“ ანიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება. დაახლოებით 50 წელზე მეტია ცნობილია [65], რომ ეს ზან-ი წარმოქმნის შებრუნებულ მიცელებს არაპოლარულ გამხსნელებში თანა-ზან-ის დამატების გარეშე და შეუძლია დიდი რაოდენობით წყლის სოლუბილიზაცია.



ნახ. 9. ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის სტრუქტურა

AOT მიიღება მალეინმჟავისა და ფუმარმჟავის 2-ეთილჰექსანოლით დიესტერიფიკაციით და შემდგომ მიღებული დიესტერის სულფირებით ნატრიუმის ბისულფიტით. AOT არის თეთრი ფერის ცვილისებური მყარი ნივთიერება, კარგად იხსნება სპირტებში და არაპოლარულ გამხსნელებში. მისი მოლური მასაა 444 გ/მოლი, მოლეკულის სიგრძე 1.1 ნმ [61].

არაპოლარულ გამხსნელებში AOT-ს შეუძლია წარმოქმნას სხვადასხვა ტიპის აგრეგატები, როგორც არის შებრუნებული მიცელები, ლამელარული, ურთიერთუწყვეტი კუბური და შებრუნებული ჰექსაგონალური თხევად-კრისტალური ფაზები.

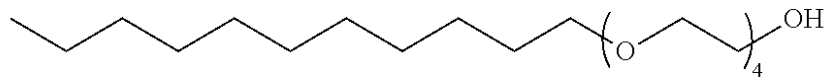
AOT-ის მოლეკულის ორი ალკილის ჯაჭვი ზრდის ზან-ის ნახშირწყალბადური ჯაჭვის ეფექტურ მოცულობას ( $V$ ), ამავდროულად ჯაჭვის სიგრძე ( $l_c$ ) და თავური ჯგუფების ფართობი ( $a_0$ ) რჩება მეტნაკლებად მუდმივი. ამიტომ ზან-ის ჩალაგების პარამეტრის ( $v/l_c$ ) მაღალი მნიშვნელობა ხელს უწყობს შებრუნებული მიცელური აგრეგატების წარმოქმნას.

უმარტივესი სისტემის წყალი/AOT/ზეთი მიკროსტრუქტურა არის სფერული ფორმის წყლის წვეთები. შებრუნებული მიცელების ზომები რეგულირდება მათში წყლის შემცველობით, რომელიც, როგორც უკვე აღვნიშნეთ, გამოისახება წყლის და ზან-ის მოლური თანაფარდობით  $W=[H_2O]/[ზან]$ . ნახშირწყალბადების ხსნარებში AOT-ს შეუძლია მნიშვნელოვანი რაოდენობის წყლის სოლუბილიზაცია, თანა-ზან-ის გარეშე. ისეთ გამხსნელებში, როგორც არის ტოლუოლი და ოთხქლორიანი ნახშირბადი, სოლუბილიზირებული წყლის რაოდენობა მცირეა, თუმცა ალიფატურ ნახშირწყალბადებში მას შეუძლია დიდი რაოდენობით წყლის სოლუბილიზაცია და ზოგიერთ შემთხვევაში  $W$  აღწევს 70-ს.

AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში წყლის სოლუბილიზაცია დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე. ნებისმიერი ფაქტორი, რომელიც გავლენას ახდენს AOT/ნახშირწყალბადი სისტემის ეფექტური ჩალაგების პარამეტრზე, ასევე გავლენას იქონიებს AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში წყლის სოლუბილიზაციის ტევადობაზე. წყლის აუზის ზომა იზრდება, როცა ზან-ის ჩალაგების პარამეტრი აღწევს ერთეულს. წყლის ხსნადობა მიცელის გულში დამოკიდებულია ზეთზე, რადგან ზეთს შეუძლია ზან-ის ზედაპირში შეღწევა, რაც ზრდის მის მოცულობას. იმ შემთხვევაში, თუ არ ხდება ნახშირწყალბადისა და თავური ჯგუფის ურთიერთქმედება, შეღწევის თვალსაზრისით ყველაზე კარგი იქნება ის გამხსნელი, რომელიც მოლეკულურად ყველაზე ახლოს არის ზან-ის კუდთან. ამგვარად, AOT-ის ნახშირწყალბადურ ხსნარებში წყლის ხსნადობა მცირდება ალკანებში ნახშირბადატომთა რიცხვის ზრდით [61].

ელექტროლიტების ხსნარები ამცირებს AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში წყლის სოლუბილიზაციას. AOT-ის განსაზღვრულ კონცენტრაციაზე ციკლოჰექსანში ნატრიუმის ქლორიდის სოლუბილიზაციისას  $W_{მაქს}$ . მცირდება ნატრიუმის ქლორიდის კონცენტრაციის ზრდით. ნატრიუმის ქლორიდის კონცენტრაციის ზრდა ამცირებს AOT-ის თავურ ჯგუფებს შორის განზიდვას, რასაც შესაბამისად მოყვება თავური ჯგუფების ფართობის შემცირება. მაშასადამე, ჩალაგების პარამეტრის ზრდა ამცირებს ელექტროლიტების სოლუბილიზაციას შებრუნებულ მიცელურ ხსნარებში [61].

**ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება - Brij-30.** პოლიოქსიეთილენ (4) ლაურილის ეთერი (ტეტრაეთილენ გლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერი), კომერციული სახელწოდება - Brij-30, არის თხევადი არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება. მისი სიმკვრივე არის 0.95 გ/სმ<sup>3</sup>. არაპოლარულ გამხსნელებში წარმოქმნის თერმოდინამიკურად სტაბილურ და იზოტროპულ წყალი/ზეთში მიკროემულსიებს [66]. განსხვავებით ანიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებისგან AOT, Brij-30-ის შებრუნებული მიცელები ნაკლებად არის შესწავლილი. ვასილესკუს ჯგუფის [67] მიერ ნაჩვენებია, რომ Brij-30 წარმოქმნის სფერულ შებრუნებულ მიცელებს ციკლოჰექსანში და მათი ზომები იზრდება წყლის შემცველობის ზრდით, მაშინ როცა დეკანში და დოდეკანში მიიღება ანიზოტროპული სისტემები წყლის შემცველობის ზრდით [66].



Brij 30

ნახ. 10. პოლიოქსიეთილენ (4) ლაურილის ეთერის (ტეტრაეთილენგლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერი) სტრუქტურა

უკანასკნელ წლებში მოლეკულური დინამიკა და მონტე კარლოს სიმულაციები წარმატებით გამოიყენება წყალში პოლიოქსიეთილენური ჯაჭვების სტრუქტურის შესწავლის მიზნით. ამ კვლევებმა გამოავლინა რომ ზან-ის ჰიდროფილური თავური ჯგუფის კონფორმაცია (ოქსიეთილენური ნაწილი) დამოკიდებულია მის ჰიდრატაციაზე და უპირატესობა აქვს ჩამოფარებულ (Gauche) კონფორმაციას ტრანს (Trans) კონფორმაციასთან შედარებით [68,69]. მოლეკულურ-დინამიური სიმულაციური მეთოდით შესწავლილია Brij-30-ის (C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>) სტრუქტურა. კომპიუტერული მეთოდით შედგენილია ორი სტრუქტურის მოლეკულა, რომელიც შეესაბამება სხვადასხვა კონფორმაციას - ჩამოფარებულ (Gauche) და ტრანს (Trans) კონფორმაციას. კვლევაში შესწავლილი იყო სისტემა წყალი/ზან-ი დეკანში, მოლური თანაფარდობა W=3 და ამ სისტემაში ზან-ის ტეტრაოქსიეთილენური ნაწილის ორი შესაძლო კონფორმაციის გავლენა შებრუნებული მიცელის სტრუქტურაზე და მიცელის შიგნით წყლის დინამიკაზე. სიმულირებულ მიცელებს არ აქვთ სფერული ფორმა დეკანში, რაც ემთხვევა ლიტერატურაში მოწოდებულ მონაცემებს [67]. ორივე ტიპის მიცელის ფორმაზე გავლენა არ აქვს ზან-ის თავური ჯგუფების კონფორმაციას. ამის საწინააღმდეგოდ, მიცელური წყლის სტრუქტურული თვისებები გავლენას ახდენს C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>-ის თავური ჯგუფების კონფორმაციაზე. ორი ტიპის მიცელის სხვადასხვა მიცელური თვისებების შედარებისას (როგორც არის წყლის ზომა, ზან-ის თავური ჯგუფის ზედაპირის ფართობი, ჰიდრატირების გრადიენტი და წყლის დინამიკა) აღმოჩნდა, რომ ტრანს-მდგომარეობაში მოდელირებული მიცელები კარგად იმეორებდა ექსპერიმენტულ მონაცემებს. მაშინ,

როცა ჰიდროფილური ნაწილი ჩამოფარებულ (Gauche) კონფორმაციაშია, მიღებული შედეგები არ ეთანხმება ექსპერიმენტულ მონაცემებს.

მრავალი ექსპერიმენტული კვლევის მიხედვით  $C_{12}E_4$ -ს შებრუნებული მიცელების თავური ჯგუფები ღებულობენ ისეთ კონფორმაციულ მდგომარეობას, რომელიც ყველაზე მეტად უწყობს წყლის ჩაჭერას ხელს [67,70]. მოლეკულური სიმულაციის შედეგების მიხედვით თავური ჯგუფების ტრანს-კონფორმაცია არის  $C_{12}E_4$ -ს შებრუნებული მიცელების საუკეთესო მოდელი [66].

დადგენილია, რომ Brij-30 წარმოქმნის კარგად გამოხატულ სფერულ შებრუნებულ მიცელებს, რომლის პოლარულ გულში ჩაჭერილი წყალი ავლენს სამ განსხვავებულ სტრუქტურას, კერძოდ, წყალი, რომელიც უშუალოდ ურთიერთქმედებს ეთილენის ოქსიდის ჯგუფებთან, ბმული წყალი ჰიდრატირებული ეთილენური ოქსიდის ჯგუფებთან ახლოს და თავისუფალი წყალი. დადგენილია, რომ არაიონური შებრუნებული მიცელების გულში სოლვატაციური დინამიკა შემცირებულია მოცულობით წყალთან შედარებით. ამავდროულად ჰიდრატირების ერთნაირ დონეზე სოლვატაციის დინამიკა არაიონურ შებრუნებულ მიცელებში უფრო სწრაფია, ვიდრე AOT-ის მიცელებში [70].

### 1.3. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურის კვლევის მეთოდები

#### 1.3.1. შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის კვლევა ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული მეთოდით

შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის თერმოდინამიკური და სპექტროსკოპიული თვისებები შესწავლილია მრავალი ექსპერიმენტული ტექნიკის გამოყენებით. ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მეთოდს წარმოადგენს ინფრაწითელი (IR) სპექტროსკოპია. ეს მეთოდი არის არაინვაზიური, ახასიათებს შერჩევითობა ფუნქციური ჯგუფების მიმართ და მგრძობიარეა, რაც ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის შესწავლის საშუალებას იძლევა. წყლის მოლეკულებს, რომლებიც იმყოფებიან სხვადასხვა გარემოში, გააჩნიათ განსხვავებული ვიბრაციული ენერგიები. მიცელის გულში არსებული წყალი სულ მცირე ორ მდგომარეობაშია - წყალი რომელიც დაკავშირებულია ზან-ის თავურ ჯგუფებთან ზეთი/წყალი ფაზათაშორის, ე.წ. „ბმული“ წყალი და „თავისუფალი“ წყალი, რომელიც მდებარეობს ცენტრში და აქვს ჩვეულებრივი მოცულობითი წყლის თვისებები.

ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურა IR სპექტროსკოპიით მრავალი მეცნიერის მიერ არის გამოკვლეული. ზოგიერთი მეცნიერის მიერ მიკროემულსიებში შესწავლილია ორი ტიპის წყლის არსებობა [71-76], ზოგიერთ შრომაში განხილულია სამი ტიპის წყალი [77-85], ზოგიერთ კვლევაში კი ოთხი ტიპის წყალს გამოყოფენ [86-90]. მიკროემულსიაში ჩაჭერილი წყლის IR სპექტრი მნიშვნელოვნად განსხვავდება სუფთა წყლის სპექტრისაგან. წყლის მდგომარეობის დასახასიათებლად შერჩეულია O-H ბმის შთანთქმის უბანი, რომელიც მდებარეობს  $3800-3000 \text{ cm}^{-1}$  ტალღური რიცხვის ფარგლებში. ამ უბანში მიღებული პიკის დაშლა ხდება გაუსის მორგებადობის პროგრამით [71, 77, 78]. იმ შრომებში, სადაც აღწერილია ორი ტიპის წყალი, გამოიყოფა თავური ჯგუფების გარშემო ფაზათაშორისი უბანი და მიკროემულსიის წვეთის გულში არსებული წყალი, რომელიც ამჟღავნებს მოცულობითი წყლის თვისებებს [71]. წყალი/AOT/CCl<sub>4</sub> სისტემაში სხვადასხვა ტიპის წყლის ფარდობითი შემცველობა დამოკიდებულია წყალი/ზან-ის თანაფარდობაზე და გამხსნელზე. IR სპექტრის O-H უბნის სპექტრი ასიმეტრიულია სუფთა წყლის სპექტრთან შედარებით. მიღებული სპექტრის შემდგომი დაშლით გაუსის ქვეპიკებად გამოიყოფა სამი სხვადასხვა ტალღური რიცხვის შესაბამისი პიკი  $3580$ ,  $3480$ ,  $3280 \text{ cm}^{-1}$ , დაბალი ტალღური რიცხვი შეესაბამება წყალბადური ბმის პოლიმერულ ჯაჭვს,  $3480 \text{ cm}^{-1}$ , ჩვეულებრივ მიეკუთვნება წყალბადური ბმის დიმერებს, ხოლო პიკი, რომელიც მიღებულია მაღალ ტალღურ რიცხვზე, შეესაბამება წყლის დიმერებს ან თავისუფალ O-H ჯგუფებს. ამ კვლევით დადგენილია, რომ ფაზათაშორისი წყლის პროცენტული რაოდენობა, რომელიც გამოკვეთილია  $3580 \text{ cm}^{-1}$  ტალღურ რიცხვზე, იზრდება წყალი/ზან-ის თანაფარდობის ზრდით მხოლოდ გარკვეულ მნიშვნელობამდე, შემდეგ კი მცირდება. ეს პიკი მიეკუთვნება წყალს, სადაც მოლეკულები ერთმანეთთან არ არიან დაკავშირებული წყალბადური ბმით და აღწევენ ზან-ის ფენაში. ამ კვლევის მიხედვით სისტემაზე ელექტროლიტის დამატების შემთხვევაში იზრდება ურთიერთქმედება პოლარულ ჯგუფებსა და წყლის მოლეკულებს შორის, თუმცა არ იცვლება თანაფარდობა სამ პიკს შორის. ასევე შესწავლილი იყო ალკილის ჯგუფების C-H შთანთქმის უბნები,

თუმცა ამ შემთხვევაში არ გამოვლინდა ცვლილებები AOT-ის ალკილის ჯგუფების კონფიგურაციაში. AOT-ის მოლეკულაში 2 კარბონილის ჯგუფია, რაც იძლევა ძლიერ პიკებს უბანში  $1741-1728 \text{ სმ}^{-1}$ , პიკის ასიმეტრიულობიდან გამომდინარე იგი ორი კომპონენტისაგან შედგება. ასევე მოცემულ სპექტრში გამოიყოფა სულფონატის იონის მკვეთრი პიკი ( $1050 \text{ სმ}^{-1}$ ) და ესტერული და სულფონატ-ჯგუფების შთანთქმის ზოლები ( $1350-1150$ ). ამ პიკების ინტენსიურობა დამოკიდებულია წყალი/ზან-ის თანაფარდობაზე და იზრდება მისი გაზრდით [71].

ჯიამონას და მისი ჯგუფის მიერ [72] შესწავლილი იყო წყალი/AOT/ნ-ჰექსანის სისტემაში წყლის სტრუქტურა FT-IR სპექტროსკოპიით. მათ კვლევაში ასევე აღწერილია ორი ტიპის წყლის არსებობა, ბმული და თავისუფალი წყალი. ნორმალიზებული სპექტრების გამოკვლევით დადგენილია, რომ W-ის შემცირებით იზრდება O-H მაღალი ტალღური რიცხვის შესაბამისი პიკის ინტენსიურობა. პიკის ფორმა დამოკიდებულია W-ზე, რაც შეიძლება აიხსნას მიკროემულსიაში ორი სხვადასხვა ტიპის წყლის არსებობით [72].

ონორის და მისი ჯგუფის მიერ ჩატარებული გამოკვლევების შედეგად [77,79] ასევე გამოვლენილია მიცელის გულში ორი ტიპის წყლის არსებობა. მათ შეისწავლეს სისტემა AOT/წყალი/ $\text{CCl}_4$ . წყლის სტრუქტურის დახასიათების მიზნით მათ გამოიყენეს როგორც ინფრაწითელი სპექტროსკოპია, ასევე ახლო ინფრაწითელი სპექტროსკოპია. აღნიშნულ სამუშაოებში შესწავლილი იყო როგორც O-H შთანთქმის უბანი, ასევე C-H ჯგუფების შთანთქმა. როგორც აღმოჩნდა, მიკროემულსიაში წყლის შეტანა არ ახდენს გავლენას C-H ჯგუფების შთანთქმაზე [77]. მიცელის გულში ერთდროულად არსებობს ბმული და “მოცულობითი” წყალი. მათ მიერ მიღებული მონაცემების მიხედვით W-ს გაზრდით თანდათანობით იზრდება ბმული და მოცულობითი (თავისუფალი) წყლის შემცველობა, რაც აიხსნება ორ სხვადასხვა უბანში სხვადასხვა სახის წყლის მოლეკულებს შორის წონასწორობით. ბმული წყლის უბანში AOT-ის ერთ მოლეკულაზე მოდის სამი მოლეკულა წყალი და ბმული წყლის ფორმირება მთავრდება დაახლოებით  $W > 6$ -ზე. ამის ახსნა ასევე შესაძლებელია იმით, რომ სამი მოლეკულა წყალი წყალბადური ბმით დაკავშირებულია AOT-ის მოლეკულაში სულფონატ-ჯგუფის ჟანგბადის ატომებთან. ამ მოლეკულების გარემო მნიშვნელოვნად განსხვავდება მოცულობითი წყლის მოლეკულებისგან და მისი წარმოქმნა მთავრდება დაახლოებით  $W \sim 6$  ზე. აღნიშნული შედეგები ამავე კვლევაში ახსნილია ახლო ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდითაც [77].

მეცნიერთა ამავე ჯგუფის მიერ [79] შესწავლილია ინფრაწითელ სპექტრში ცვლილებების გამოვლენის დამოკიდებულება ზან-ის კონცენტრაციაზე ფიქსირებული ზან/წყალი მოლური თანაფარდობის დროს. ამ კვლევის მიხედვით დადგენილია, რომ მიკროაგრეგატების ფორმირება იწყება ზან-ის ძალიან დაბალ კონცენტრაციაზე ( $1 \times 10^{-5}$  - დან  $1.4 \times 10^{-3}$  მოლი/ლ-მდე) და არ არის დამოკიდებული სისტემაში წყლის არსებობაზე [79].

ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით ასევე გამოკვლეულია AOT-ის მოლეკულაში  $\text{Na}^+$ -ის ჩანაცვლებით  $\text{Ca}^{2+}$  იონით გამოწვეული ეფექტი [75]. შედეგებით გამოვლინდა, რომ ბმული წყლის რაოდენობა კალციუმის იონების შემცველ AOT-ის შებრუნებულ

მიცელებში ნაკლებია, ვიდრე იგივე პირობებში შესწავლილი ნატრიუმის იონების შემცველ AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში. ამრიგად, წონასწორობა სისტემაში ბმულსა და თავისუფალ წყალს შორის მეტად გადახრილია თავისუფალი წყლისკენ  $\text{Ca}(\text{AOT})_2$  სისტემაში, ვიდრე NaAOT სისტემაში. ეს ფაქტი აიხსნება იმით, რომ წყლის და AOT-ის თავური ჯგუფების ურთიერთქმედების ენერგია კალციუმის იონებთან უფრო მეტია, ვიდრე ნატრიუმის იონების შემთხვევაში [75].

AOT-ის მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი კვლევა ეკუთვნის ჯეინს და მის ჯგუფს [78]. მან ერთ-ერთმა პირველმა განიხილა მიცელაში სამი ტიპის წყლის არსებობა. მათ შეისწავლეს AOT/იზოოქტანი/წყალი სისტემა, სადაც მიცელაში ჩაჭერილი წყალი არსებობს სამ სხვადასხვა მდგომარეობაში, ბმული, თავისუფალი და ზან-ის ფენაში გასული წყალი. აღნიშნული სისტემის IR სპექტრის, O-H-ის პიკი არის ფართო და ასიმეტრიული. აღნიშნული სამი ტიპის წყლის ვიბრაციული მახასიათებლები განსხვავდება ერთმანეთისაგან. წყალბადური ბმის გამო პიკი ფართოვდება [91]. ბმული წყლის ფენაში წყლის მოლეკულები წყალბადური ბმით დაკავშირებულია AOT-ის პოლარულ თავურ ჯგუფებთან, რის შედეგადაც IR სპექტრში მათი შთანთქმის მაქსიმუმი მდებარეობს დაბალ ტალღულ რიცხვზე. ზან-ის ფენაში გასული წყლის მოლეკულები არის იზოლირებული და მონომერული, ამიტომ ისინი შთანთქმვენ მაღალ ტალღულ რიცხვზე. თავისუფალი წყლის მოლეკულები ერთმანეთთან დაკავშირებულია ძლიერი წყალბადური ბმებით, რის გამოც ისინი მეტად მოწესრიგებული არიან და მათი შთანთქმა წანაცვლებულია უფრო დაბალი ტალღური რიცხვისკენ. სხვადასხვა მდგომარეობაში წყლის მოლეკულების შთანთქმის ზოლები გადაფარავს ერთმანეთს და მიიღება ფართო და ასიმეტრიული პიკი. O-H ბმის უბანში ცვლილებების გამოვლენის მიზნით უბნის დამუშავება და შესწავლა მოხდა გაუსის მორგებადობის პროგრამით. ამ პროგრამაში პიკის დაშლა მოხდა ჯერ ორ ქვეპიკად, შემდეგ კი სამ და ოთხ ქვეპიკად, შედეგებმა აჩვენა, რომ სამ ქვეპიკად დაშლა იძლეოდა კარგ შედეგებს და ემთხვეოდა ექსპერიმენტით მიღებულს. მიღებული სამი ქვეპიკის მაქსიმუმები მდებარეობს  $3290 \pm 20$ ,  $3490 \pm 20$  და  $3610 \pm 10$   $\text{cm}^{-1}$  ტალღურ რიცხვებზე. მორგებადობის პროგრამით მიღებული ჯამური პიკი სრულად ემთხვევა ექსპერიმენტულ პიკს. მიღებული შედეგების მიხედვით პიკი, რომლის მაქსიმუმი მდებარეობს  $3290 \pm 20$   $\text{cm}^{-1}$ -ის ფარგლებში, მიეკუთვნება წყალბადური ბმით ასოცირებულ წყლის მოლეკულებს, რომელიც მეტად დამახასიათებელია მოცულობითი წყლისთვის [71],  $3490 \pm 20$  პიკი მიეკუთვნება წყალბადური ბმის დიმერებს, რომელიც მდებარეობს ბმულ მდგომარეობაში ფაზათაშორის წყალსა და თავისუფალ წყალს შორის [91-92]. ხოლო პიკი  $3610 \pm 10$   $\text{cm}^{-1}$  შეესაბამება მონომერულ წყალს ან იზოლირებულ მატრიცულ დიმერებს [92-93].

წყლის O-H ბმის შთანთქმის პიკის საერთო ფართობი იზრდება W-ს გაზრდით, რაც გამომდინარეობს ბერის კანონიდან. რადგან წყალი წარმოდგენილია სამი სხვადასხვა სახით, კერძოდ ბმული, თავისუფალი და ზან-ის ფენაში გასული, მიზანშეწონილია მივიჩნიოთ, რომ სრული პიკის ფართობი წარმოადგენს სხვადასხვა ტიპის წყლის შესაბამისი პიკების ფართობების ჯამს, ხოლო თითოეული ტიპის წყლის წილი შესაბამისად იქნება მისი ფართობი შეფარდებული საერთო ფართობთან, ხოლო სამივე

ტიპის წყლის შემცველობის ჯამი ერთის ტოლია [78]. ამ კვლევით გამოვლინდა, რომ წყალი/AOT/იზოოქტანის სისტემაში წყლის შემცველობის ზრდით ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრქვიცების შემცველობა რჩება მუდმივი  $W=10$ -მდე, შემდეგ კი თანდათანობით იზრდება  $W=18$ -მდე, რომლის შემდეგაც ორივეს შემცველობა მცირდება. რაც შეეხება თავისუფალ წყალს, მისი შემცველობა მნიშვნელოვნად არ იცვლება  $W=10$ -მდე, შემდეგ კი მცირდება  $W$ -ს გაზრდით  $18$ -მდე, ხოლო შემდეგ ისევ იზრდება. მიჩნეულია, რომ  $W=10$ -მდე, AOT-ის მონომერებსა და აგრეგირებულ სისტემებს შორის მყარდება წონასწორობა. წყლის შემცველობის შემდგომი თანდათანობითი ზრდით წყლის მოლეკულების გარკვეული ნაწილი გამოიყენება მონომერების ჰიდრატირებაზე, მაშინ როცა დანარჩენი რჩება თავისუფალი სახით წყლიან გულში ბმულ წყალთან ერთად. ცნობილია, რომ  $W$ -ს მნიშვნელობაზე  $10$ -დან  $18$ -მდე ზან-ის ყველა მოლეკულა წარმოქმნის მიცელურ აგრეგატებს და სუფთა გამხსნელში აღარ რჩება მონომერები. დამატებული წყალი მიდის წვეთების შიგნით და წვეთების ზომა იზრდება.  $W=18$  შემდეგ კი, მიკროემულსიაზე დამატებული წყალი ძირითადად გადადის თავისუფალ მდგომარეობაში, იზრდება ამ ტიპის წყლის შესაბამისი ფრაქციის წილი და მცირდება ბმული წყლის წილი. ეს მდგომარეობა ასევე შესაძლოა აიხსნას, თუ გამოითვლება თითოეული ტიპის წყლის მოლეკულების რაოდენობა, რომელიც შეესაბამება AOT-ის ერთ მოლეკულას. გამოთვლების მიხედვით ერთი მოლეკულა AOT-ის შესაბამისი ბმული წყლის მოლეკულების რიცხვი თავდაპირველად იზრდება და აღწევს მაქსიმუმ მნიშვნელობას- $12$ , როცა  $W=18$ , რომლის ზევითაც რჩება მუდმივი. თავისუფალი მოლეკულების რიცხვი იზრდება  $W=10$ -მდე, შემდეგ კი რჩება მუდმივი  $10$ -დან  $18$ -მდე, რომლის შემდეგაც იზრდება მკვეთრად და აღწევს მაქსიმუმს- $27$ , როცა  $W=40$ . მიკროემულსიურ სისტემაზე დამატებული წყალი ახდენს AOT-ის მოლეკულების ჰიდრატირებას  $W=10$ -დან  $18$ -მდე, იზრდება ბმული წყლის რაოდენობა და მცირდება თავისუფალი წყალი. ეს მდგომარეობა მრავალი ავტორის მიერ აღწერილია როგორც “micellar-swollen” უბანი [94-96]. ზან-ის ფენაში გასული მოლეკულების რიცხვი უფრო ნაკლებია, ვიდრე დანარჩენი ორი მნიშვნელობა და იზრდება  $W=18$ -მდე, რომლის შემდეგაც რჩება მუდმივი [78].

აღნიშნულ კვლევაში ასევე შესწავლილია წყლის სტრუქტურაზე კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონების გავლენა. მიცელის გულში კოსმოტროპული ლითიუმის იონების გავლენით იზრდება ბმული წყლის ფრაქციის წილი, მაშინ როცა საპირისპირო მოქმედება აქვს ქაოტროპულ იოდიდ-იონს. ლითიუმის ქლორიდის დამატების შედეგად ბმული წყლის მოლეკულების რიცხვი იზრდება  $W=25$ -მდე, რის შემდეგაც ხსნარი ხდება მღვრიე და ფაზები იყოფა. კალიუმის იოდიდის შემცველ სისტემაში ბმული წყლის მოლეკულების ზრდა ხდება უფრო ნელა. აღმოჩნდა, რომ AOT-ის მოლეკულა იკავშირებს მაქსიმუმ  $12$  მოლეკულა წყალს მის ჰიდრატირებულ სფეროში, როცა  $W=25$ -ს. სავარაუდოა, რომ ზოგიერთი მოლეკულა ძლიერად არის დაკავშირებული AOT-ის პოლარულ თავებთან, რასაც ეწოდება პირველადი ჰიდრატირებული შრე. მოლეკულების დარჩენილი ნაწილი კი წარმოქმნის მეორად ჰიდრატირებულ შრეს, რომლის შედგენილობაზე ძლიერ გავლენას ახდენს ელექტროლიტების შემცველობა. ლიტერატურის მიხედვით AOT-ის ჰიდრატაციის რიცხვი იცვლება  $6$ -დან  $12$ -მდე [97-98].



სავარაუდოა, რომ მოლეკულების ნაწილი განიცდის ძლიერ გავლენას პირველადი ჰიდრატირებული შრისგან მაშინ, როცა მოლეკულების მეორე ნაწილი რჩება მეორად ჰიდრატირებულ შრეში ასოცირებული. ლითიუმის იონი, როგორც კოსმოტროპი ხელს უწყობს წყლის მოლეკულის შეკავშირებას და მეორადი ჰიდრატირებული შრე ხდება მეტად მოწესრიგებული. ამის შედეგად კი ბმული წყლის რიცხვი იზრდება 16-მდე, როცა  $W=25$ -ს. ქაოტროპი იოდიდ-იონების თანაობისას კი ირღვევა წყალბადური ბმით ასოცირებული სტრუქტურები მოქმედი იონის დიდი ზომის გამო, რაც აფერხებს მეორადი ბმული წყლის ფენის წარმოქმნას. ამის გამო AOT-ის მოლეკულების მაქსიმალური გაჯერება მიიღწევა მხოლოდ  $W$ -ს მაღალი მნიშვნელობის დროს [78].

მრავალი კვლევა ჩატარდა შემდგომში, რომელიც ეფუძნებოდა ჯეინის მიერ შესწავლილ სისტემას. ტენსანამის ჯგუფის მიერ [82] შესწავლილი იყო AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში წყლის მდგომარეობა, როგორც საწინააღმდეგო იონის ფუნქცია. მათ შეისწავლეს ტუტე მეტალების მთელი სერია, რომ თავური ჯგუფების ჰიდრატირება არ არის დამოკიდებული საწინააღმდეგო იონის ბუნებაზე. იკუმშიმას ჯგუფის მიერ [81] AOT/წყალი/ეთანი სისტემის შესწავლა მოხდა მაღალი წნევის FT-IR სპექტროსკოპით სუპერკრიტიკულ პირობებში. მათ მიერ მიღებული სპექტრის დაშლით სამ ქვეპიკად გამოვლინდა სამი სახის წყლის არსებობა, რომელთა შესაბამისი პიკების მდებარეობა კარგად ემთხვეოდა ჯეინის [78] ჯგუფის მიერ მიღებულ შედეგებს. მიღებული პიკების ფარდობითი ფართობების გამოთვლით შეფასდა თავისუფალი, ბმული და იზოლირებული (ანუ ზან-ის ფენაში გასული) წყლის რაოდენობა. ამ სისტემაში გამოვლენილი წყლის მოლეკულების ჰიდრატირების პროცესი ეწინააღმდეგება ჩვეულებრივი ორგანული გამხსნელების გამოყენებით მიღებულ შედეგებს. 35 მპა წნევაზე ტემპერატურის მატებით  $33.1^{\circ}\text{C}$ -დან  $70.1^{\circ}\text{C}$ -მდე იზრდება AOT-ის ერთ მოლეკულასთან დაკავშირებული ბმული წყლის მოლეკულების რიცხვი, მაშინ როცა თავისუფალი წყლის რაოდენობა მცირდება შესწავლილი  $W$ -ს ფარგლებში. ეს მიუთითებს, რომ დამატებული წყლის მოლეკულები სოლუბილიზირდება, როგორც ბმული წყალი  $W$ -ს დაბალ მნიშვნელობაზე.  $W$ -ს შემდგომი ზრდით იზრდება როგორც ბმული წყალი, ასევე ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა, ხოლო  $W$ -ს გაცილებით მაღალ მნიშვნელობაზე შესამჩნევად იზრდება თავისუფალი წყლის რაოდენობა, ხოლო ზან-ის ფენაში გასული მოლეკულების რიცხვი შედარებით მცირეა.

ინფრაწითელი სპექტრების ანალიზით მიღებული შედეგები, ანუ მიცელის გულში სამი სახის წყლის არსებობა, ასევე შესწავლილია მეზოსკოპიური სიმულაციური მეთოდით [99]. ერთ-ერთი (DPD) სიმულაციური მეთოდი - ნაწილაკების განმბნევი დინამიკა ეფუძნება ნიუტონის მოძრაობის განტოლების ამოხსნას ვერლეტის ალგორითმით. ამ მეთოდში AOT-ის მოლეკულები წარმოდგენილია როგორც მასის ცენტრი და თითოეული ნაწილაკი წარმოადგენს ატომების დიდ რიცხვს. აღნიშნულ ნაშრომში წყლის მორფოლოგია შესწავლილია DPD მეთოდით და მიღებული შედეგები შედარებულია IR სპექტრული ანალიზით მიღებულ შედეგებს. ამ მეთოდის გამოყენებით AOT-ის შებრუნებულ მიცელაში გამოვლინდა სამი ტიპის წყლის არსებობა - ბმული, თავისუფალი და ზან-ის ფენაში გასული წყალი. DPD გათვლებით მიღებულია, რომ მიცელის ცენტრში წყლის სიმკვრივე ერთის ტოლია, რაც ნიშნავს რომ წყლის

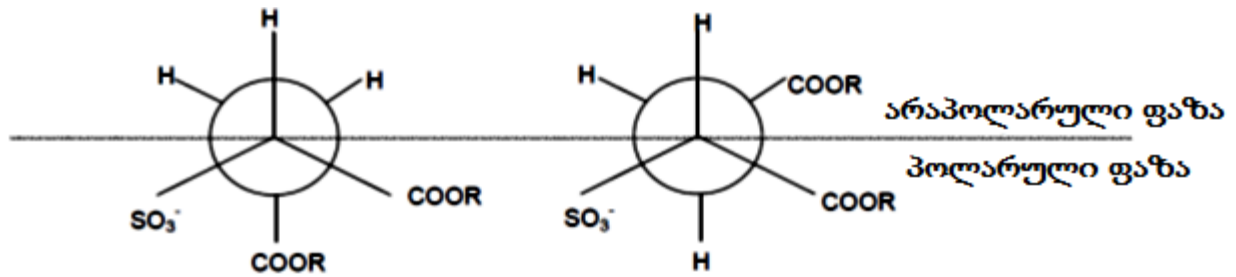
მოლეკულებს აქვთ თავისუფალი სივრცე და მათი ფიზიკური და ქიმიური თვისებები სუფთა წყლის თვისებების მსგავსია. თუმცა, AOT-ის მოლეკულების თავური ჯგუფების გარშემო წყლის და ნატრიუმის იონების ურთიერთქმედებას შეუძლია დაარღვიოს ზმა  $R-SO_3^-$  და ნატრიუმის იონებს შორის. ამ ფენაში არსებული წყალი მიეკუთვნება ბმულ წყალს. მოლეკულურ დონეზე მიცელის მოუწესრიგებელი სტრუქტურის გამო წყლის რამდენიმე მოლეკულა შეიძლება იმყოფებოდეს AOT-ის კუდებს შორის, მიუხედავად ამ ნაწილის ჰიდროფობურობისა. აქედან გამომდინარე ამ უბანში წყლის სიმკვრივე უნდა იყოს ძალიან დაბალი, რაც დასტურდება კიდევ DPD მეთოდით. ამიტომ ამ უბანში არსებობს ე.წ. ზან-ის ფენაში გასული წყალი [99].

ზოგიერთი სამეცნიერო ჯგუფის მიერ ჩატარებული კვლევებით გამოვლინდა, რომ O-H ჯგუფის და ასევე ზან-ის სხვადასხვა ფუნქციური ჯგუფის შთანთქმის სპექტრები დამოკიდებულია ზან-ის მოლეკულაში შემავალი თავური ჯგუფის ბუნებაზეც [100]. ამ კვლევაში შესწავლილია AOT-ის და NaDEHP-ის შებრუნებულ მიცელებში სოლუბილიზირებული წყლის თვისებები. NaDEHP არის ნატრიუმის ბის(2-ეთილჰექსილ) ფოსფატი. მისი შესწავლა განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს გამომდინარე იქიდან, რომ მასში არსებული ფოსფატური თავური ჯგუფები მსგავსია ბიოლოგიური მემბრანების ფოსფოლიპიდური შრის. აღნიშნული ორი ზან-ის გარკვეული მსგავსების მიუხედავად მათი სტრუქტურები განსხვავდება იმით, რომ NaDEHP-ში ნახშირწყალბადური ჯაჭვები არის ექვივალენტური, ხოლო AOT-ში ნახშირწყალბადური ჯაჭვები არაექვივალენტურია და აქვთ ასიმეტრიული კონფიგურაცია, ასევე განსხვავდება მათი თავური ჯგუფები, რაც იწვევს განსხვავებას მათ მიერ წყლის სოლუბილიზაციის უნარში. FT-IR-ით შესწავლის შედეგად ორივე სისტემაში გამოვლინდა O-H ის შთანთქმის უბანში ცვლილებები, წყალი/ზან (W) თანაფარდობაზე დამოკიდებულებით. W-ს გაზრდით 1-დან 20-მდე AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში O-H შთანთქმის ტალღური რიცხვი წანაცვლებულია 3493-დან 3416  $cm^{-1}$ -მდე, მაშინ როცა NaDEHP-ის შებრუნებულ მიცელებში წანაცვლება ხდება 3385-დან 3417  $cm^{-1}$ -მდე და ორივე შემთხვევაში აღწევს თავისუფალი წყლის შესაბამის მნიშვნელობას. ამასობაში ორი ზან-ის შებრუნებული მიცელების თავური ჯგუფების ჰიდრატაცია იწვევს მათი შესაბამისი შთანთქმის ზოლების წანაცვლებას დაბალი ტალღური რიცხვისკენ. S=O და P=O ჯგუფების შესაბამისი ზოლების დეტალური შესწავლისას გამოვლინდა რომ W~6-ზე წყლის მოლეკულები მჭიდროდ არის ბმული თავურ ჯგუფებთან და ნატრიუმის იონებთან წყლის და ორგანულ ფაზას შორის. წყლის მოლეკულებსა და AOT-სა და NaDEHP-ის შებრუნებული მიცელების იონებს შორის ურთიერთქმედებაში ცვლილებები ვლინდება იქამდე, ვიდრე წყლის შემცველობა აღწევს 16-ს და 12-ს შესაბამისად. ამის შემდეგ აღარ ვლინდება რაიმე ცვლილებები მათ ინფრაწითელ სპექტრებში. წყლის შემცველობის ამ მნიშვნელობაზე ხდება მათი სრული ჰიდრატაცია [100].

ოთხი სახის წყლის შემცველ მოდელებში [86-90] განსხვავება მდგომარეობს იმაში, რომ ბმულ წყალში განიხილება ორი სხვადასხვა ტიპის წყალი: წყალი რომელიც ბმულია სულფონატის ჯგუფებთან და წყალი, რომელიც ბმულია ნატრიუმის საწინააღმდეგო იონთან. ამ მოდელებში, O-H ჯგუფის შთანთქმის ასიმეტრიული ზოლი მორგებულია გაუსის 4 ფუნქციას, რომლებიც ცენტრირებულია 3610, 3540, 3420 და 3230  $cm^{-1}$  ტალღურ

რიცხვებზე. ჰიდროქსილის ჯგუფის შთანთქმის ზოლის ფართობი იზრდება წყლის შემცველობის გაზრდით. მორგებადობის პროგრამით მიღებული მრუდი არ განსხვავდება ექსპერიმენტით მიღებული მრუდისგან. პიკი, რომელიც მდებარეობს  $3610 \pm 20$   $\text{სმ}^{-1}$ -თან მიეკუთვნება ზან-ის ფენაში ნახშირწყალბადურ ჯაჭვებს შორის არსებულ წყალს. ის არსებობს მონომერული ან დიმერული სახით და არ აქვს კავშირი გარემოსთან წყალბადური ბმებით. თუმცა შესაძლოა წყლის მცირე რაოდენობა გახნილი იყოს არაპოლარულ გამხსნელში თავისუფალი მოლეკულების სახით, ანუ ზან-ის ფენაში გასული წყალი განიხილება როგორც მიცელის გულის გარე წყალი, რომელიც მიცელის შიგნით გულის წყლისგან გამოყოფილია ზან-ის მოლეკულების მონომოლეკულური შრით [88-90]. პიკი, რომელიც მდებარეობს  $3540 \pm 20$   $\text{სმ}^{-1}$  ფარგლებში, მიეკუთვნება ბმულ წყალს, რომელიც წყალბადური ბმებით დაკავშირებულია AOT-მოლეკულის სულფო-ჯგუფებთან. პიკი  $3420 \pm 20$   $\text{სმ}^{-1}$ -ზე ეკუთვნის თავისუფალ წყალს, რომელიც სუფთა წყლის ანალოგიურია. ამ მოლეკულებს არა აქვთ კავშირი ზან-ის მოლეკულებთან და მჭიდრო წყალბადური ბმებით დაკავშირებული არიან ერთმანეთთან. ხოლო პიკი, რომელსაც შეესაბამება ტალღური რიცხვი  $3230 \pm 20$   $\text{სმ}^{-1}$  მიეკუთვნება წყალს, რომელიც ბმულია ნატრიუმის საწინააღმდეგო იონთან. O-H პიკის მთლიანი ფართობი წარმოადგენს შემადგენელი ოთხი სხვადასხვა ტიპის წყლის ფართობების ჯამს. ამაზე დაყრდნობით გამოთვლილია თითოეული ტიპის წყლის წილი. როგორც აღმოჩნდა, ბმული წყლის შემცველობა თანდათანობით იზრდება და მაქსიმუმს აღწევს, როცა  $W=10$ . AOT-ის ერთ მოლეკულაზე გათვლილი ბმული და თავისუფალი წყლის მოლეკულების რიცხვი იზრდება  $W$ -ს გაზრდით. თუმცა, თავისუფალი წყლის მოლეკულების რიცხვი უფრო მეტად იზრდება, ვიდრე ბმულის.  $W=10-20$  AOT-ის მოლეკულების თავური ჯგუფების დისოციაციის ხარისხი იზრდება, მაგრამ სულფო-ჯგუფები და ნატრიუმის იონები ერთიანდება მჭიდრო იონურ წყვილად და ამიტომ ნატრიუმის იონთან ბმული მოლეკულები მცირედ იზრდება, ხოლო სულფო-ჯგუფთან ბმული წყლის მოლეკულები თანდათანობით.  $W > 20$  მკვეთრად იზრდება ნატრიუმის იონთან დაკავშირებული წყლის მოლეკულების რიცხვი, რაც სავარაუდოდ განპირობებულია პოლარული თავური ჯგუფების თანდათანობითი სრული დისოციაციით სულფო- და თავისუფალ ნატრიუმის იონებად [90].

AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში O-H ბმის ზოლის გარდა ზოგიერთი ჯგუფის მიერ შესწავლილია AOT-ის თავური ჯგუფების კარბონილის [71, 78, 81, 90, 101] და სულფონატის ჯგუფების [71, 90, 101] ვიბრაციული მახასიათებლები. კარბონილის ზოლი ძირითადად იძლევა ინფორმაციას მოლეკულის ბრუნვით იზომერიაზე. CO ჯგუფის შთანთქმა მდებარეობს  $1690-1790$   $\text{სმ}^{-1}$ -ზე. პიკის ასიმეტრიულობიდან გამომდინარე, ნათელია, რომ ის წარმოადგენს სხვადასხვა გარემოში მდებარე კარბონილის ჯგუფების შესაბამისი პიკების ჯამს. გაუსის მორგებადობის პროგრამის გამოყენებით საერთო პიკის დაშლით მიიღება ორი პიკი, რომელთა მაქსიმუმები მდებარეობს  $1719 \pm 5$   $\text{სმ}^{-1}$  და  $1736 \pm 5$   $\text{სმ}^{-1}$  ტალღურ რიცხვზე. ეს ორი პიკი შეესაბამება ტრანს (Trans) და ჩამოფარებულ (Gauche) კონფორმაციებს, რომლებიც მიმართულია სხვადასხვა გარემოში.



ნახ. 11. ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის თავური ჯგუფების კონფორმაციები

ჯეინის ჯგუფის მიერ [78] ნაჩვენები იყო, რომ კონფორმერების თანაფარდობა იცვლება ტემპერატურაზე და გამხსნელის ბუნებაზე დამოკიდებულებით, არაპოლარულ გარემოში (წყლის დაბალ შემცველობაზე) უპირატესად ჭარბობს ტრანს-როტამერი, რადგან ამ კონფორმაციაში მოლეკულა გაფართოებულია ცენტრში თავური ჯგუფით. ნახშირწყალბადურ ჯაჭვებს აქვთ უნარი მოახდინონ თავური ჯგუფების ეკრანირება არაპოლარული გამხსნელიდან.

უახლესი კვლევებით 2D-ATR-FTIR კორელაციური სპექტროსკოპიული მეთოდით შესწავლისას [102] გამოვლინდა 4 სხვადასხვა სახის C=O ბმის ვიბრაციული ზოლის არსებობა 1690-1770  $\text{cm}^{-1}$  ფარგლებში AOT-ის წყალი/ზეთში მიკროემულსიაში ტემპერატურის ზრდით  $W=20$  მნიშვნელობაზე. როგორც აღმოჩნდა, ტრანს (Trans) და ჩამოფარებული (Gauche) კონფორმაციები განიცდიან გარკვეულ ცვლილებებს ტემპერატურის გავლენით  $W=20$ -ზე. როცა  $T < 35$ , ტრანს-კონფორმაციის შემცველობა სწრაფად იზრდება, მაშინ როცა  $T > 35$ -ზე მისი ზრდის სიჩქარე ნელნელა მცირდება. მაღალ ტემპერატურაზე 1707 და 1747  $\text{cm}^{-1}$ -ზე ჩნდება ორი ახალი პიკი, რომელიც შეესაბამება ახალი ტიპის C=O ბმას, რომელიც მიეკუთვნება C=O ძლიერ წყალბადურ ბმას და თავისუფალ C=O ზოლს. ახალი ზოლების არსებობა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე და  $W$ -ს მნიშვნელობაზე.

იონური ზან-ების გარდა ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით ასევე შესწავლილია არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებებით წარმოქმნილი შებრუნებული მიცელების გულში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურა. ბრუბახის [103] ჯგუფის მიერ შესწავლილია ფთორირებული არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება -  $\text{F}_8\text{C}_{11}\text{DMP}$ , სადაც DMP - არის დიმორფოლინოფოსფატი. ინფრაწითელ სპექტრში მიღებული O-H უბანი დაშლილი იყო გაუსის სამ ქვეპიკად, როგორც აღწერილია ლიტერატურაში [78]. მიღებული შედეგების მიხედვით გამოყოფილია სამი ტიპის წყალი: „ბადისებური“, „შუალედური“ და „მულტიმერული“. „ბადისებური“ წყალი შეესაბამება მოცულობით წყალს, „შუალედური“ წყალი ბმულ წყალს, ხოლო „მულტიმერული“ წყალი კი წყალს, რომელიც არის დიმერულ ან ტრიმერულ მდგომარეობაში. „ბადისებური“ წყლის რაოდენობა იზრდება მიცელის ზომების ზრდით 5-6 ნმ-დან 12-13 ნმ-მდე. ამავდროულად „მულტიმერული“ წყლის რაოდენობა რჩება მუდმივი. თუმცა, ჩაჭერილი

წყლის თვისებები რჩება მნიშვნელოვნად განსხვავებული სუფთა წყლის თვისებებისაგან, თუნდაც დიდი ზომის მიცელებში [103].

სხვადასხვა სპექტროსკოპიული მეთოდით დადგენილია, რომ არაიონური პოლიოქსიეთილენური ტიპის ზან-ების მიცელების პოლარულ გულში ჩაჭერილი წყალი, ავლენს განხვავებულ თვისებებს იონური მიცელების გულში ჩაჭერილი წყლისაგან. თუმცა აქაც დასტურდება წყლის სამი მდგომარეობის არსებობა - წყალი, რომელიც გასულია ზან-ის ეთილენურ ჯგუფებში, ბმული წყალი, რომელიც უშუალო კავშირშია ეთილენურ ჯგუფებთან და თავისუფალი წყალი [66].

ახლო-ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით შესწავლილია ჩაჭერილი წყლის მდგომარეობა 1800-2100 ნმ უბანში [104]. გამოკვლეულია სისტემა წყალი/AOT/Brij-30/ნ-ჰეპტანი, როცა  $W=6$ . მიღებული სპექტრი დაშლილია სამ ქვეპიკად. ყველაზე მაღალი ტალღური რიცხვის შესაბამისი ზოლი ეკუთვნის ზან-ის ფენაში გასულ წყალს (კვაზიმონომერულ წყალს), რომლითაც ჰიდრატირებულია  $C_{12}E_4$ . ამ კომპონენტის რაოდენობა იზრდება სისტემაში Brij-30-ის შემცველობის ზრდით ზან-ების ნარევში. თუმცა თავისუფალი წყალი უფრო მეტია დეკალინის სისტემაში, ვიდრე ჰეპტანში. ნაზარიოს ჯგუფის [105] მიერ Brij-30-ის მსგავსი  $C_{10}E_4$  (ტეტრაეთილენ გლიკოლ დეკანოლის ეთერი) ზან-ს აქვს AOT-ის მიცელებში განაწილების ორი შესაძლებლობა:  $C_{10}E_4$ -ის პოლარული თავები მიმართულია წყლის აუზისკენ ან მიმართულია ზან-ის თავური ჯგუფებისკენ. გებიკის ჯგუფის კვლევებმა [104] კი დაადგინა, რომ იონური ზან-ის განაწილება დამოკიდებულია გამხსნელად გამოყენებულ ნახშირწყალბადზე. დეკალინი კარგად ვერ აღწევს AOT-ის ზედაპირში, ამიტომ რჩება ადგილი Brij-ის მოლეკულებისთვის. ხოლო ნახშირწყალბადი კარგად შეღწევადი უნარით, როგორც არის ჰეპტანი, არ ტოვებს საკმარის ადგილს Brij-30-სთვის და ამიტომ  $C_{12}E_4$  მიმართულია წყლისკენ.

მიტრას ჯგუფის მიერ [106] შესწავლილია AOT/Brij-30-ის იზოოქტანში შერეულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის მიკროსტრუქტურა FTIR სპექტროსკოპიით. სისტემის O-H პიკი დაშლილია ორ ქვეპიკად, რომელთა მაქსიმუმები არის  $\sim 3500$   $\text{სმ}^{-1}$  და  $\sim 3300$   $\text{სმ}^{-1}$ , რომლებიც შეესაბამება ბმულ და თავისუფალ წყალს. შესწავლილი იყო  $W=2.5$  სისტემა. AOT/იზოოქტანის შეზღუდულ მიცელებში  $\sim 3500$   $\text{სმ}^{-1}$  -ის შესაბამისი პიკის ფართობი მეტია, ვიდრე  $3300$   $\text{სმ}^{-1}$  შესაბამისი პიკის ფართობი, რაც ასახავს იმ ფაქტს, რომ ბმული წყლის რაოდენობა მეტია თავისუფალი წყლის რაოდენობაზე. ჰიდრატირების ასეთ დაბალ დონეზე წყლის მოლეკულების უმეტესობა დაკავშირებულია AOT-ის პოლარულ თავებთან. Brij-30-ის მოლური წილის გაზრდით სისტემაში პიკი  $\sim 3300$   $\text{სმ}^{-1}$ -ზე ძლიერდება  $\sim 3500$   $\text{სმ}^{-1}$ -ის ხარჯზე. როცა  $X_{\text{Brij-30}} = 0.6$ , სისტემაში ორივე ტიპის წყლის რაოდენობა თითქმის თანაბარია. რადგან წყლის რაოდენობა ფიქსირებულია, სავარაუდოა, რომ წყლის მოლეკულები ნაკლებად ურთიერთქმედებენ არაპოლარულ თავურ ჯგუფებთან, ვიდრე AOT-ის თავურ ჯგუფებთან.

### 1.3.2. შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის კვლევა ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდით

ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული (NMR) სპექტროსკოპიული მეთოდი მნიშვნელოვანია მრავალი ქიმიური სისტემის ქიმიური და ფიზიკური თვისებების შესწავლაში. 1970-იანი წლებიდან კი ამ მეთოდის გამოყენება დაიწყო ზან-ის მოლეკულების მიერ წარმოქმნილი მიცელური და თხევად-კრისტალური სისტემების შესწავლისთვის. ამ სისტემების შესწავლისათვის NMR სპექტროსკოპიის გამოყენების ერთი მნიშვნელოვანი უპირატესობა არის მეთოდის მრავალფეროვნება და ატომურ დონეზე ინფორმაციის მიღება.

ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპია არის უსაფრთხო და არაინვაზიური მეთოდი. NMR სპექტროსკოპიით მიღებული მრავალფეროვანი სტრუქტურული და დინამიური ინფორმაცია გაცილებით მრავალფეროვანია სხვა სპექტროსკოპიულ მეთოდებთან შედარებით. NMR მეთოდით მიღებული პარამეტრები იძლევა ინფორმაციას სხვადასხვა სისტემებში და ფაზებში მოლეკულური წყობის, მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედებების და მოლეკულათა დინამიკის შესახებ [107].

**ქიმიური წანაცვლება.** NMR სპექტრი მიცელურ ხსნარებში იძლევა მაღალი გარჩევითობის ზოლებს, რომელთა შესაბამისი ქიმიური წანაცვლებების მნიშვნელობები ხსნარებში სხვა ქიმიური სისტემების მსგავსია. თუმცა, მიცელურ სისტემებში NMR იშვიათად გამოიყენება მოლეკულების იდენტიფიკაციისათვის. როგორც წესი, კვლევათა უმეტესობაში ნაერთები ცნობილია. მიუხედავად იმისა, რომ ცალკეული ბირთვის ქიმიური წანაცვლება განისაზღვრება ნაერთის ქიმიური სტრუქტურიდან, წანაცვლების მნიშვნელობაზე სუსტ გავლენას ახდენს ისეთი ფაქტორები, როგორც არის წყალბადური ბმა, არომატული ბირთვების სიახლოვე, კონფორმაციული ცვლილებები, გამხსნელის პოლარობა. მიცელურ სისტემებში ჩვეულებრივ ეს სუსტი ფაქტორები იძლევა ინფორმაციას მოლეკულების აგრეგაციაზე, კონკრეტული მოლეკულების ან ჯგუფების მდებარეობაზე, მოლეკულებსა და/ან იონებს შორის ურთიერთქმედებაზე, რაც განსაკუთრებით შესაფერისია მიცელური სისტემებისთვის [107].

ქიმიური წანაცვლების გარდა, NMR მეთოდით შეიძლება გაიზომოს მთელი რიგი პარამეტრები, რომლებიც ასევე იძლევა მნიშვნელოვან ინფორმაციას მიცელურ სისტემებზე. მათ შორის სპინ-სპინური შეწყვილების კონსტანტები, ზოლის სიგანე, ბირთვულ-სპინური რელაქსაცია, თვით-დიფუზიური გაზომვები. ბოლო წლებში მნიშვნელოვნად გაიზარდა ისეთი მეთოდების გამოყენება, როგორც არის ელექტროფორული NMR, მრავალგანზომილებიანი NMR. ეს მეთოდები გამოიყენება ისეთი თვისებების დასადგენად, როგორც არის მიცელაწარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაცია, მიცელური აგრეგატების ფორმა და ზომა, ნახშირწყალბადური ჯაჭვის რიგი, საწინააღმდეგო იონის შებმა, სოლუბილიზაცია, მიცელების ურთიერთქმედება პოლიმერებთან [107].

მაღალი გარჩევითობის  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{23}\text{Na}$  და უახლესი  $^{51}\text{V}$  NMR სპექტროსკოპია ფართოდ გამოიყენება AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში მოლეკულური ურთიერთქმედებისა და სტრუქტურული ცვლილებების შესასწავლად.  $^1\text{H}$  NMR

მეთოდით წყლის პროტონის ქიმიური წანაცვლებები (δ) შესწავლილია რამოდენიმე ჯგუფის მიერ [97, 98, 108-111]. ეს კვლევები კარგად წარმოადგენს წყლის მულტი მდგომარეობას. W-ს მაღალ მნიშვნელობაზე, δ-ს მნიშვნელობა უახლოვდება 4.8 ppm-ს, რაც სუფთა წყლის პროტონის ქიმიური წანაცვლების ტოლია. δ-ს დაბალი მნიშვნელობა მიუთითებს სუსტი წყალბადური ბმის არსებობაზე ჩაჭერილ წყალში.

ერთ-ერთი ადრეული კვლევა ეკუთვნის ვონგის ჯგუფს [108]. შებრუნებულ მიცელებში წყლის ფაზის შესწავლამ გამოავლინა, რომ ამ სისტემებში წყლის აგრეგატის თვისებები მნიშვნელოვნად განსხვავდება სუფთა (თავისუფალი) წყლის თვისებებისაგან. <sup>1</sup>H NMR მეთოდით ქიმიური წანაცვლების შესწავლამ გამოავლინა ცვლილებები მხოლოდ წყლის და ამფიფილის თავური ჯგუფის მიმართ. მიცელის შიგნით წყლის რაოდენობის ზრდა გავლენას ახდენს <sup>1</sup>H რელაქსაციის სიჩქარეზე და ადასტურებს, რომ წყალი მისი მცირე შემცველობისას არის უძრავი და მისი ძვრადობა იზრდება წყლის შემცველობის ზრდით. როტაციის დრო სწრაფად იზრდება, ვიდრე ნატრიუმის იონების წყლით ჰიდრატაციის რიცხვი მიაღწევს 6, ამის შემდეგ კი მისი მნიშვნელობა აღწევს სუფთა წყლის შესაბამის მნიშვნელობას. ამავე კვლევაში იოდიდ-იონის ელექტრონული შთანთქმის სპექტრის მიხედვით წყლის დაბალი შემცველობის დროს მინიმალურია წყალბადური ბმების რაოდენობა. ეს მონაცემები კარგად ეთანხმება წყლის პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობას, რომელიც წყლის შემცველობის ზრდით მიიწევს დაბალი სიხშირის ველისკენ, რაც ადასტურებს წყალში წყალბადური ბმების რაოდენობის მკვეთრ ზრდას, ანუ თავისუფალი წყლის რაოდენობის ზრდას [108]. ამავე კვლევაში ნაჩვენებია წყლის გავლენა <sup>23</sup>Na NMR სპექტრზე. როგორც ამ დაკვირვებიდან ჩანს, ზოლის სიგანე წყლის ყველაზე დიდი შემცველობის დროს არის 10-ჯერ უფრო ფართო, ვიდრე ნატრიუმის ქლორიდის ნაჯერ ხსნარში, რის მიხედვითაც შეიძლება დავასკვნათ, რომ ნატრიუმის ჰიდრატირებული იონების მობილობა (მოძრაობის უნარი) AOT-ის მიცელებშიც კი შეზღუდულია. ამ კვლევამ გამოავლინა, რომ დაახლოებით 6 % წყლის შემცველობის დროს, როცა წყლის აუზის ზომა მაქსიმალურია, ნატრიუმის იონების მხოლოდ 25 % არის დისოცირებული სულფოსუქცინატის თავური ჯგუფებიდან [108].

მაიტრას ფუნდამენტური კვლევის მიხედვით AOT-ის შებრუნებულ მიცელაში ჩაჭერილი წყლის პროტონის ქიმიური წანაცვლება წარმოადგენს წყლის სხვადასხვა მდგომარეობებში (თავისუფალი და ბმული) პროტონის ქიმიური წანაცვლებების საშუალოს, რადგან სხვადასხვა ტიპის წყალს შორის ხდება სწრაფი მიმოცვლა [97]. ბმული წყლის მოლეკულების ქიმიური წანაცვლებები ძირითადად მიმართულია მაღალი სიხშირის ველისკენ (upfield), მაშინ როცა თავისუფალი წყლის პროტონის ქიმიური წანაცვლებები მიმართულია დაბალი სიხშირის ველისკენ (downfield) და უახლოვდება ჩვეულებრივი (სუფთა) წყლის მაჩვენებელს (4.8 ppm) წყალი/ზან თანაფარდობის ზრდით. თუ მივიჩნევთ, რომ მიცელები არის მონოდისპერსიული და სფერული ზომის, მიღებული ქიმიური წანაცვლება არის ბმული და თავისუფალი წყლის ქიმიური წანაცვლებების საშუალო თითოეული ტიპის წყლის მოლეკული წილის გათვალისწინებით. აღსანიშნავია, რომ ამ კვლევაში უგულებელყოფილია ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა.

აღნიშნულ კვლევაში ნაჩვენებია, რომ შებრუნებული მიცელის წვეთში ზან-ის ეფექტური სიგრძე დამოკიდებულია წყლის შემცველობაზე და გამხსნელის ბუნებაზე. გამოთვლილია ბმული წყლის ფენის სისქე და დადგენილია, რომ ის დამოკიდებულია წყალი/ზან-ის თანაფარდობაზე. მთლიან მიკროემულსიურ უბანში ეს მნიშვნელობა იცვლება 3-დან 5 ანგსტრემამდე, მინიმალურ მნიშვნელობას ღებულობს მიცელის ზომის მაქსიმალურ მნიშვნელობაზე. შეიძლება ჩაითვალოს, რომ ბმული წყალი შედგება უარყოფითად დამუხტული ზან-ის მემბრანულ ფენასთან წყალბადური ბმებით დაკავშირებული წყლის მოლეკულებისგან, რომლებიც თავის მხრივ მიმართულია ნატრიუმის იონებისკენ, რომლებიც არიან ორმაგი შრის გარემოში. მთლიანობაში ეს სისტემა ქმნის ბმული წყლის ფენას, რომლის სისქეც ბმების ზომების გათვალისწინებით ნატრიუმის იონების მაქსიმალურ კონცენტრაციაზე შეიძლება იყოს 4.8 ანგსტრემი. მიცელის ზომების შემდგომი გაზრდით დისოცირებული ნატრიუმის იონები გადადის თავისუფალი წყლის უბანში, რაც შესაბამისად ამცირებს ბმული წყლის ფენის სისქეს. 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. მიცელური სისტემების სტაბილურობას განსაზღვრავს ზან-ის მოლეკულის შინაგანი ბრუნვა, რომელსაც სისტემაში ჩალაგების პარამეტრი მიყავს ხელსაყრელ მნიშვნელობამდე, რაც ყოველთვის მეტია ერთზე. წონასწორულ ნარევი როტამერების შემადგენლობის განსაზღვრაზე მნიშვნელოვანი გავლენა აქვს გამხსნელის ბუნებას. ამ მხრივ წყალი/AOT/იზოოქტანი კარგი შებრუნებული მიცელური სისტემაა, სადაც ზან-ის მოლეკულების შიდა ბრუნვის შედეგად ჩალაგების პარამეტრი ღებულობს ისეთ მნიშვნელობას, სადაც შესაძლებელი ხდება დიდი რაოდენობით წყლის სოლუბილიზაცია.

$^1\text{H}$  NMR მეთოდით შესწავლილია სოლუბილიზირებული წყლის თვისებებზე AOT-ის მოლეკულაში თავურ ჯგუფთან ბმული იონის ბუნების გავლენა [112]. კვლევამ გამოავლინა, რომ მიკროემულსიის მახასიათებლები მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული საწინააღმდეგო იონზე. თუმცა ბევრი მსგავსება გამოვლინდა სხვადასხვა ტუტე მეტალის შემთხვევაში. მაგრამ AOT-ის მოლეკულაში ნატრიუმის იონის მაგნიუმის იონით ჩანაცვლების შემთხვევაში გამოიკვეთა რამდენიმე მნიშვნელოვანი განსხვავება. მათ შორის,  $\text{Mg}(\text{AOT})_2$  NMR სპექტრში გამოვლინდა ორი სხვადასხვა სიგნალი, განსხვავებით  $\text{NaAOT}$ -სგან, რომელიც ეკუთვნის წყალს. სავარაუდოა, რომ ერთი სიგნალი ასახავს წყალს, რომელიც უშუალო კავშირშია მაგნიუმის იონთან, ხოლო მეორე წყალს, რომელიც არის მიკროემულსიაში. ასევე მკვეთრი ცვლილებები გამოვლინდა  $\text{Mg}(\text{AOT})_2$  NMR სპექტრში ქიმიური წანაცვლებების მნიშვნელობებს შორის მაშინ, როცა იგივე მნიშვნელობებს შორის უმნიშვნელო სხვაობაა სხვადასხვა ტუტე მეტალის შემცველი ზან-ის სპექტრებში [112].

წყალი/AOT/ნ-ჰექტანში, წყლის ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის შესწავლა გამოყენებულია როგორც შესადარებელი კვლევა  $\text{NaDEHP}$  და  $\text{Al}(\text{AOT})_3$  ზან-ებით ფორმირებული შებრუნებული მიცელების შესასწავლად [88]. მიცელურ სისტემაზე წყლის დამატება არ ახდენს გავლენას სისტემის პროტონების ქიმიურ წანაცვლებაზე



გარდა წყლის პროტონისა. წყლის პროტონის მაგნიტური რეზონანსი გამოსახულია ერთი პიკით, რომელიც მიაჩნდება წყლის სხვადასხვა მდგომარეობის პროტონების სწრაფ მიმოცვლას [113]. სპექტრში მიღებული პიკი წარმოადგენს სხვადასხვა მდგომარეობას შორის საშუალოს. წყალი/AOT/ნ-ჰეპტანის და წყალი/NaDEHP/ნ-ჰეპტანის სისტემის შესწავლის შედეგად გამოვლინდა, რომ NaDEHP-ის შემთხვევაში წყლის პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა მცირდება წყლის რაოდენობის ზრდით, ხოლო AOT-ის შემთხვევაში კი შეინიშნება საწინააღმდეგო, კერძოდ, ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა იზრდება. თუმცა ორივე შემთხვევაში მნიშვნელობა წყლის რაოდენობის ზრდით უახლოვდება სუფთა წყლის შესაბამის მნიშვნელობას, მხოლოდ სხვადასხვა მიმართულებიდან. საწინააღმდეგო იონის ჰიდრატაციის მნიშვნელობის შესწავლის მიზნით გამოკვლეული იყო იგივე მეთოდით AOT-ის ალუმინის მარილი. შედეგად გამოვლინდა, რომ ამ სისტემაში ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა ავლენს AOT-ის საწინააღმდეგო შედეგს და მიმართულია დაბალი სიხშირის ველიდან მაღალი სიხშირის ველისკენ. ეს შედეგი შესაძლოა აიხსნას შემდეგნაირად: პირველი, რომ გამოვლინდა საწინააღმდეგო იონის ბუნების როლი სამფაზიან სისტემაში წყლის სტრუქტურაზე და მეორე, რომ ნატრიუმის იონთან შედარებით ალუმინის იონს აქვს მეტი მუხტი და ნაკლები რადიუსი. შუღერის და ადლერის მიხედვით [114] მცირე რადიუსის და მაღალი მუხტის მქონე იონები ახდენენ წყლის მოლეკულების ძლიერ პოლარიზაციას, რის შედეგადაც წყალბადის ატომების ელექტრონული ღრუბლის სიმკვრივე მნიშვნელოვნად მცირდება, რასაც მოყვება მაგნიტური რეზონანსის წანაცვლება დაბალი ველისკენ წყლის დაბალი შემცველობის დროს. შებრუნებულ მიცელაზე წყლის დამატება თავისთავად იწვევს განზავებას, რის გამოც ალუმინის იონთან ბმული წყლის ფრაქცია მცირდება, შედეგად კი ქიმიური წანაცვლების საშუალო მნიშვნელობა ინაცვლებს მაღალი სიხშირის ველისკენ წყლის შემცველობის ზრდასთან ერთად. ანიონის და საწინააღმდეგო იონის მიერ წყლის ჰიდრატაციის ეფექტი ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობაზე შესაძლოა ასე აიხსნას: (i) ანიონური ზან-ის თავური ჯგუფის ჰიდრატირებას შეუძლია გაზარდოს წყლის მოლეკულების წყალბადატომების ელექტრონული მუხტის სიმკვრივე, წყალბადური ბმების შემდგომი რღვევით თავისუფალ წყალში. ძლიერად ჰიდრატირებულ თავურ ჯგუფებთან ბმული წყლის პიკის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა წანაცვლებულია უფრო მაღალი სიხშირის ველისკენ, ვიდრე მოცულობითი წყალი. ქიმიური წანაცვლების რიცხვითი მნიშვნელობა გამოსახულია ppm-ში არის მცირე. ეს ახსნა მიეკუთვნება AOT-ის მიცელებს. (ii) საწინააღმდეგო იონები, რომლებიც მდებარეობენ მიცელის გულში, ახდენენ წყლის მოლეკულების პოლარიზაციას და ამცირებენ ელექტრონულ სიმკვრივეს პროტონის გარშემო. ამ ეფექტის გამო პროტონი გადანაცვლებულია დაბალი სიხშირის ველისკენ, ხოლო  $\delta$  ღებულობს მაღალ რიცხვით მნიშვნელობას. ეს ხსნის NaDEHP მიცელებისათვის მიღებულ შედეგებს. ჰიდრატირების ზღვარს ზევით წყლის დამატება ზრდის თავისუფალი წყლის კომპონენტს სისტემაში, რასაც მოყვება ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობის მიახლოება მოცულობითი წყლის მნიშვნელობასთან.

შესწავლილია ზემოთ აღნიშნული ზან-ების შერეულ შებრუნებულ მიცელებში სოლუბილიზირებული წყლის თვისებები [84]. ამ კვლევაში წყლის თვისებები შესწავლილია FT-IR და NMR მეთოდებით. გამოვლინდა, რომ შებრუნებულ მიცელებში

ჩაჭერილი წყლის მახასიათებლები დამოკიდებულია წყლის შემცველობაზე და ზან-ის თავურ ჯგუფზე. სისტემებში AOT და AOT+NaDEHP (75:25) შებრუნებულ მიცელებში W-ს გაზრდით O-H შთანთქმის ზოლის ტალღური რიცხვი წანაცვლებულია დაბალი მნიშვნელობისკენ, ისევე როგორც წყლის პროტონის მაგნიტური რეზონანსული ქიმიური წანაცვლება მიმართულია დაბალი სიხშირის ველისკენ, ხოლო მისი საწინააღმდეგო მიმართულება აქვს აღნიშნულ მახასიათებლებს სისტემაში NaDEHP და AOT+NaDEHP (25:75). ორივე შემთხვევაში W-ს გაზრდით ჩაჭერილი წყლის თვისებები უახლოვდება მოცულობითი წყლის თვისებებს [84].

სხვადასხვა ორგანულ გამხსნელში AOT-ის პროტონულ-მაგნიტური რეზონანსულმა სპექტრმა გამოავლინა, რომ ამ ნაერთის ნატრიუმის მარილი არსებობს ტემპერატურაზე დამოკიდებული სხვადასხვა როტაციული იზომერის წონასწორული ნარევის ფორმით ექსპერიმენტული ტემპერატურის ფარგლებში. შესაბამისად, ნაერთში სოლუბილიზირებული წყლის განსხვავებული მახასიათებლები სხვადასხვა ტემპერატურაზე გამოწვეულია წყალი/ზეთში მიკროემულსიურ სისტემაში AOT-ის წონასწორულ ნარევი როტამერების განსხვავებული შედგენილობით. წონასწორულ ნარევი ეს შედგენილობა დამოკიდებულია ნიმუში-გამხსნელის ურთიერთქმედებაზე AOT-ის პოლარულ თავებსა და გამხსნელის მოლეკულებს შორის. პოლარულ გამხსნელში (მაგ. მეთანოლი) გახსნილი ნივთიერების და გამხსნელის ურთიერთქმედება მთლიანად იზოტროპულია და სხვადასხვა როტამერის პოპულაცია დამოკიდებულია მხოლოდ სტერიულ ურთიერთქმედებაზე ჩამნაცვლებელ ჯგუფებს შორის. ნაკლებად პოლარულ ან არაპოლარულ გამხსნელებში (მაგ. ქლოროფორმი ან იზოოქტანი) პოლარულ ჯგუფებს აქვთ უმნიშვნელო ურთიერთქმედება გამხსნელის მოლეკულებთან. ისინი ორიენტირებულები არიან ისე, რომ როგორც პოლარული ჯგუფების შიგამოლეკულური ურთიერთქმედებები, ასევე სისტემაში სხვა პოლარულ მოლეკულებთან ურთიერთქმედება, მაგალითად ჰიდრატაცია, ხდება მაქსიმალურად. ამგვარი უპირატესი კონფიგურაცია მიიღება AOT-ის მოლეკულის ამფიფილური ბუნების მაქსიმალურად გამოსავლენად [115].

იონურ ზან-ებთან შედარებით ნაკლებად არის შესწავლილი არაიონური ზან-ები. NMR-ის თვით-დიფუზიის და პროტონის რელაქსაციური კვლევებით შესწავლილია არაიონური პოლიოქსიეთილენური ზან-ები [116]. არაიონურ სისტემებთან შედარებით სისტემა უფრო რთულია და მიცელები იცვლება ტემპერატურის, კონცენტრაციის, პოლარული თავური ჯგუფების ზომების მიხედვით. ამ კვლევით გამოვლინდა, რომ რაც უფრო გრძელია ეთილენის ოქსიდის ჯაჭვი და მოკლეა ალკილის ჯაჭვი, უფრო მეტად წარმოიქმნება სფერული ფორმის მიცელები. გარდა ამისა, რაც უფრო მაღალია ტემპერატურა, ნაკლებად ხდება ეთილენური ოქსიდისა და წყლის ურთიერთქმედება, უპირატესობა ენიჭება ეთილენის ოქსიდი - ეთილენის ოქსიდის ურთიერთქმედებას. მაღალ ტემპერატურაზე მცირდება ეთილენური ოქსიდის ჯაჭვებს შორის განზიდვა. მცირდება პოლარული ჯგუფების ფართობი მიცელის ზედაპირზე და ხდება უპირატესად დიდი ზომის აგრეგატების წარმოქმნა. მოცემულ ტემპერატურაზე კონცენტრაციის ზრდას მოყვება დიდი აგრეგატების წარმოქმნა ენტროპიის ეფექტის გამო [126].

ფურიეს გარდაქმნის იმპულსურ-გრადიენტული სპინური  $^1\text{H}$  NMR ტექნიკის გამოყენებით შესწავლილი იყო წყალი/არაიონური ზან/ნახშირწყალბადური მიკროემულსიური სისტემის სტრუქტურა მოლეკულური თვით-დიფუზიური კოეფიციენტის გაზომვით ლიპოფილურ-ჰიდროფილური ბალანსის (HLB) პირობებში [117]. სისტემის სტრუქტურა მნიშვნელოვნად იცვლება ტემპერატურის მცირე ცვლილებითაც კი. დაბალ ტემპერატურაზე შეიძლება არსებობდეს ზეთი/წყალში სტრუქტურა, მაშინ როცა მაღალ ტემპერატურაზე სტრუქტურა შეიძლება იყოს წყალი/ზეთში ტიპის. მიკროემულსიის სტრუქტურა შედგება ფენებისგან, სადაც ერთმანეთს ცვლის წყლის და ნახშირწყალბადის ფენები, რომლებიც ერთმანეთისგან გამოყოფილია ზან-ის მონოშრით. სტრუქტურა დინამიური და მოქნილია და ზან-ის ფენები ასოცირდება და დისოცირდება ძალიან სწრაფად [117].

### 1.3.3. შებრუნებული მიკროემულსიების სტრუქტურის შესწავლა სხვა მეთოდებით

სინათლის დინამიკური განზნევის მეთოდი. სინათლის დინამიკური განზნევის მეთოდი (DLS) გამოიყენება როგორც ზომების დასადგენად, ასევე კოლოიდური ნაწილაკების ტრანსლაციური დიფუზიის კოეფიციენტის გაზომვისთვის. ეს მეთოდი სასარგებლოა კონცენტრირებული დისპერსიების შესწავლისათვის [118-121]. ამ მეთოდით ისაზღვრება ბროუნის მოძრაობაში მყოფი წვეთების მიერ განზნეული სინათლის ინტენსიურობის ფლუქტუაცია [7]. როდესაც კოჰერენტული სინათლის გამოსხივება ურთიერთქმედებს კოლოიდურ ნაწილაკებთან, რომელთაც ახასიათებთ ბროუნის მოძრაობა, ინტენსიურობის კორელაციური ფუნქცია იძლევა ინფორმაციას განზნეული ნაწილაკების ტრანსლაციურ დიფუზიის კოეფიციენტზე და სტოქსი-აინშტაინის განტოლების შესაბამისად ჰიდროდინამიკურ რადიუსზე. დიფუზიის კოეფიციენტი შეიძლება დავაკავშიროთ ე.წ. კორელაციურ სიგრძესთან, რადგან მისი საშუალებით მეტად მოსახერხებელია როგორც ცალკეული წვეთების, ისე კლასტერების დახასიათება და ნაწილაკებს შორის ურთიერთქმედებების შეფასება. აქედან გამომდინარე DLS მეთოდმა შეიძინა პოტენციური მნიშვნელობა ნაწილაკების ზომების და მასთან დაკავშირებული მიკროემულსიების და ზოგადად, კოლოიდური დისპერსიების ფიზიკური მახასიათებლების ანალიზში [7-8].

ზულფის და ეიკეს მიერ [122] AOT-იზოოქტანის სისტემის DLS გაზომვები და კლარკის და ნიკოლსონის [123] მიერ წყალი-AOT-ალკანების სისტემების შედეგებით მიღებული ჰიდროდინამიკური რადიუსი კარგად ეთანხმება მცირე კუთხეების ნეიტრონული განზნევით (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 [125-126]. სისტემის სტაბილურობა დამოკიდებულია წნევაზე (AOT-ის სოლუბილიზაციას ესაჭიროება წნევა 200 ბარი) და ამ მნიშვნელობის წნევის მიღწევის შედეგად იზრდება „კორელაციური სიგრძე“, რასაც თან სდევს მიცელ-მიცელური ურთიერთქმედება. ესტოს [127] კვლევებმა აჩვენა, რომ კრიტიკულ პროპანთან ახლოს თხევადი ალკანები ზრდიან „კორელაციურ სიგრძეს“ მუდმივ ტემპერატურაზე წნევის მატებით. მაღალმოლეკულური ალკანებისთვის „კორელაციური სიგრძე“ ძალიან მგრძობიარეა სიმკვრივის მიმართ მუდმივ [წყალი]/[AOT] მოლურ თანაფარდობაზე. DLS მეთოდის გამოყენებით დისპერსიული ფაზის კონცენტრაციის ცვლილებით შეიძლება შეფასდეს წვეთების ურთიერთქმედება, რომელსაც ახლავს მიკროსტრუქტურული ცვლილებები. ურთიერთქმედებები იცვლება ზომის ზრდით, სპირტების (თანა-ზან) ჯაჭვის სიგრძის შემცირებით, ზეთის ფაზის ცვლილებით და მარილიანობის შემცირებით [8].

მცირე კუთხეების ნეიტრონული განზნევის (SANS) და მცირე კუთხეების X-სხივების განზნევის (SAXS) მეთოდები. განზნევის მეთოდებში ნიმუშის ყველა წერტილის მიერ მოცემულ კუთხეზე განზნეული ტალღები ეჯახებიან ერთმანეთს და წარმოქმნიან ერთ წყობას, რომელიც შემდგომ გარდაიქმნება და მიიღება ნიმუშში არსებული კორელაციების ერთი საერთო სურათი. სტრუქტურული ინფორმაციის მისაღებად ექსპერიმენტი ისე უნდა დაიგეგმოს, რომ გაიზომოს მანძილები აგრეგატების ზომებთან მიმართებაში. მიცელებისა და მიკროემულსიებისათვის ამის მიღწევა შესაძლებელია ნეიტრონული ან X-სხივების (ტალღის სიგრძე  $<1.0$  ნმ-ზე) გამოყენებით, სადაც მცირე კუთხეებზე გაზომვა წარმოქმნის საკმარის დაბრკოლებას იმისათვის, რომ მივიღოთ ინფორმაცია გამაზნეველ ნაწილაკებზე. მცირე კუთხეების განზნევის მეთოდით გაზომილი ინტენსიურობა კორელირდება გამაზნეველი ნაწილაკების რიცხვით სიმკვრივესთან, ნაწილაკთაშორისი ფორმის და სტრუქტურის ფაქტორთან, რათა მივიღოთ ინფორმაცია ნაწილაკების ზომაზე და სტრუქტურულ კორელაციაზე. ამგვარად, მცირე კუთხეების ნეიტრონული განზნევა (SANS) და მცირე კუთხეების X-სხივების (SAXS) განზნევა ძლიერი ექსპერიმენტული მეთოდებია სისტემების სტრუქტურების, ურთიერთქმედებების და ა.შ. შესასწავლად. SANS მეთოდით შესაძლებელია კოლოიდური ზომების მთელ სპექტრში (1-100 ნმ) განისაზღვროს ნაწილაკების ზომები და ურთიერთქმედებები. მიკროემულსიების SANS მეთოდით მიღებული შედეგების ანალიზით შესაძლებელია ნაწილაკების ზომის და ფორმის პოლიდისპერსიულობის ჩვენება და მათი ფლუქტუაცია. SANS გაზომვებით ასევე შესაძლებელია ინფორმაციის მიღება სიმკვრივის ფლუქტუაციის კორელაციურ სიგრძეზე და იზოთერმულ კუმშვადაც [11]. მიკროემულსიების სტრუქტურა აღნიშნული მეთოდით გამოკვლეულია მრავალი ჯგუფის მიერ სხვადასხვა სისტემებზე [8].

ლივერის ჯგუფის მიერ [128] შესწავლილია არაიონური ზან-ების მიერ შემცველი მიკროემულსიები. შედეგების მიხედვით ფიქსირებულ ტემპერატურაზე წყლის რაოდენობის შემცირებით ხდება ნორმალური სფეროს გადასვლა ბრტყელ ორმაგ შრეში ცილინდრული ფორმების გავლით. ბაგერ-იორგენსენის მიერ შესწავლილ სისტემაში [129] მიკროემულსიური ფაზა თანაარსებობს ჭარბი ზეთის თანაობისას დაბალ ტემპერატურაზე სისტემაში წყალი/პენტაეთილენგლიკოლ დოდეცილეთერი/დეკანი. დისპერგირებული მიკროწვეთები არის სფერული ფორმის. ტემპერატურის გაზრდით იზრდება სფერული წვეთების ზომა.

ესტოს ჯგუფის მიერ [127] შესწავლილი იყო AOT-ის მიკროემულსიები დაბალი სიმკვრივის ალკანებში. დადგინდა, რომ წყლის წვეთის სტრუქტურა დამოკიდებულია ალკანის სიმკვრივეზე. მაღალი სიმკვრივის ალკანებში წარმოიქმნება მონოდისპერსული წვეთები, რომლებიც სუსტად ურთიერთქმედებენ, მაშინ როცა დაბალი სიმკვრივის ალკანებში იზრდება ნაწილაკების ურთიერთქმედება, რასაც ახლავს კლასტერების წარმოქმნა. მეორეს მხრივ, წვეთის ზომა არ არის დამოკიდებული ალკანების ჯაჭვის სიგრძეზე და სიმკვრივეზე.

SANS მეთოდით კელის მიერ [130] შესწავლილია AOT-ის მონომრის ლოკალური თვისებები ზეთი-წყალი ფაზათაშორის AOT-ალკანი-მარილხსნარის სისტემაში AOT-ის

დაბალ კონცენტრაციებზე და ოპტიმალური მარილიანობის ახლოს. მაღალი მარილიანობის დროს კი მიიღება ზეთი-მარილხსნარი ურთიერთუწყვეტი ფაზა.

SAXS მეთოდით ჩატარებული კვლევებით გამოვლინდა მიკროემულსიებში წვეთების ფორმების ფლუქტუაციები [8]. ლიჩერფელდის [131] და ტაუბნერის [132] მიერ შესწავლილია წყალი/ალკანი/ნ-დოდეცილ პენტაეთილენ გლიკოლის მიკროემულსიები. ამ სისტემაში გამოვლინდა საკმარისად დიდი სტრუქტურების არსებობა. ამფიფილები კონცენტრირდება შიგა ზედაპირზე და მიიღება განმეორებადი ზომები 50-80 ნმ-ის ფარგლებში.

ზოგიერთი მეცნიერის მიერ SAXS-ის მეთოდით განზავებულ მიკროემულსიებში შესწავლილია წვეთების ზომები. შიმობოუჯის მიერ [133] გამოკვლეულია ნ-დოდეცილტეტრაოქსიეთილენგლიკოლმონოეთერის (C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>)/წყალი/ჰექსადეკანის სისტემის მიკროსტრუქტურა. პიკის პოზიციაზე ზან-ის კონცენტრაციის დამოკიდებულების ანალიზის შედეგად გამოვლინდა, რომ მიიღება ზეთი/წყალში მიკროემულსია და ზეთის წვეთები განზნევის მრუდებზე აისახა ერთეულოვანი ფართო პიკების სახით. წვეთების რადიუსი იცვლებოდა 3.5-140 ნმ-ის ფარგლებში ზან-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულებით.

ამავე მეთოდით შესწავლილია წყალი/პენტაეთილენ გლიკოლ დოდეცილეთერი/დეკანის სისტემა, სადაც არაიონური ზან-ის 100 მოლექულაზე მოდის ერთი, ოთხი და ექვსი SDS-ის მოლექულა [134]. მუხტის სიმკვრივის ზრდით მიცელური კუბური და ჰექსაგონალური სტრუქტურები კრისტალდება დაბალი მოცულობითი წილის მიმართულებით. მაღალ ტემპერატურაზე შებრუნებული ჰექსაგონალური და შებრუნებული მიცელური ფაზები ფორმირდება მხოლოდ SDS-ის არსებობის დროს. აღმოჩნდა, რომ არაიონური ზან-ისგან წარმოქმნილი სტრუქტურების განივი კვეთის ფართობი არ არის დამოკიდებული შერეული ზან-ების შემადგენლობაზე. SAXS მეთოდის გამოყენებით სისტემაში წყალი/ოქტაეთილენ გლიკოლ მონო ნ-დოდეცილ ეთერი/ნ-პენტანოლდეკანი, გამოვლინდა სხვადასხვა ტიპის სტრუქტურების არსებობა: სფერული, ლამერალური, თხევად-კრისტალური, წყალი და ზეთი შემთხვევითად განაწილებული სივრცეში და ა.შ [135].

SAXS მეთოდი გაუმჯობესდა სინქროტრონული გამოსხივების წყაროების გამოყენებით. ამ მეთოდით გაიზარდა ნიმუშიდან დეტექტორამდე მანძილი დაახლოებით 4 მეტრამდე, რაც საშუალებას იძლევა მოხდეს მონაცემთა უკეთესი ინტერპრეტირება. სინქროტრონული რადიაციული წყაროს კიდევ ერთი უპირატესობაა ის, რომ შესაძლებელია ისეთი მიკროემულსიების ანალიზი, რომელშიც ამფიფილები სუსტად განაზნევენ X-სხივებს. გაუმჯობესებული მეთოდით შესწავლილი იყო სამკომპონენტიანი წყალი/ზეთი მიკროემულსიური სისტემა წყალი/AOT/დოდეკანი. როგორც აღმოჩნდა, განზნევის ვექტორის დაბალი მნიშვნელობის დროს მიღებული შედეგები უფრო სანდოა, ვიდრე მაღალი მნიშვნელობის დროს, რადგან ამ უკანასკნელ შემთხვევაში გავლენას ახდენს პოლიდისპერსიულობა. მიკროემულსიაში ფაზური გადასვლის დროს ყველა ნიმუშში შეინიშნებოდა მცირე კუთხეების X-სხივების განზნევის მნიშვნელოვანი ცვლილებები. სინქროტრონული SAXS მეთოდის გამოყენებით AOT/წყალი/ჰექსანი სისტემაში შესწავლილია სფერული AOT-ის დეფორმირება. მიიჩნევა,

რომ სფერული ფორმის წვეთები დეფორმირდება წაგრძელებულ და სფერულ ელიფსოიდებად და ეს დეფორმირება ძლიერდება ტემპერატურის მატებით [136-137].

**კონდუქტომეტრიული მეთოდი.** მიკროემულსიების კვლევის მეთოდებიდან ერთ-ერთი მნიშვნელოვანია ელექტრული გამტარობის შესწავლა (კონდუქტომეტრია). მიცელის მონოშრის მთლიანობაზე ხშირად გავლენას ახდენს მიკროემულსიურ ნაწილაკებს შორის დაჯახებები. დისპერგირებული ფაზის მოცულობითი წილის გაზრდით მნიშვნელოვნად იცვლება მიკროემულსიების თვისებები. ელექტრული გამტარობა განსაკუთრებულად მგრძობიარეა წვეთების აგრეგაციის მიმართ [138]. 1978 წელს პირველად გამოქვეყნდა შრომა, სადაც აღწერილი იყო ელგამტარობის მკვეთრი ზრდა წვეთის მოცულობითი წილის ზრდით წყალი/ზეთში მიკროემულსიაში. ამ მოვლენას ეწოდა პერკოლაცია [139].

ყველაზე ფართოდ გავრცელებული თეორიული მოდელის მიხედვით, რომელიც ეფუძნება მიკროემულსიების დინამიკურ ბუნებას [138] არსებობს ორი ფსევდოფაზა: ერთი, სადაც მუხტის ტრანსპორტირება ხდება მიკროემულსიური წვეთების დიფუზიით და მეორე ფაზა, სადაც ცვლილება ხდება შებრუნებულ მიცელურ კლასტერებში თავად მუხტის მატარებლის დიფუზიის შედეგად. ამ თეორიის მიხედვით პერკოლაციის ასახსნელად მოწოდებულია სტატიკური და დინამიკური პერკოლაციის ცნება. სტატიკური პერკოლაცია დაკავშირებულია ურთიერთუწყვეტ მიკროემულსიასთან, სადაც ელგამტარობის მკვეთრი ზრდა გამოწვეულია როგორც საწინააღმდეგო იონით, ასევე ზან-ის იონებით (უფრო ნაკლებად), რაც შეიძლება აიხსნას წყლის გადაბმული კვალის მიღებით. დინამიკური პერკოლაცია კი დაკავშირებულია წვეთების ძალიან სწრაფ შერწყმა-დაყოფასთან. წყლის გარდამავალი არხები წარმოიქმნება როცა ზან-ის ზედაპირი ირღვევა დაჯახებების ან წვეთების შერწყმის შედეგად. ამ უკანასკნელ შემთხვევაში კი ელგამტარობა უმთავრესად გამოწვეულია საწინააღმდეგო იონების მოძრაობით წყლის არხების გაყოლებით. დინამიკური პერკოლაციის მოდელში კი მთელი პროცესი მოიცავს ორი წვეთის დიფუზიურ ურთიერთქმედებას, რომელსაც ახლავს წყვილის წარმოქმნა [138].

მიკროემულსიური სისტემის ელგამტარობა ძალიან მგრძობიარეა მისი სტრუქტურის მიმართ. ელგამტარობის პერკოლაციის არსებობა ხსნის წვეთების ზომის ზრდას, ურთიერთქმედებას და წვეთებს შორის შიგთავსის მიმოცვლას. პერკოლაციის ზღვარი შეესაბამება წვეთების უსასრულო კლასტერების წარმოქმნას. პერკოლაციის მოვლენამდე ელგამტარობის ცვლილება მინიშნებს შებრუნებული მიცელური მიკროსტრუქტურის ცვალებადობაზე. ელგამტარობა მჭიდროდ არის დაკავშირებული წვეთების რადიუსთან, თუმცა განიცდის ისეთი ფაქტორების გავლენას, როგორც არის მიკროემულსიური სისტემის შედგენილობა, ტემპერატურა, დანამატების არსებობა და სხვ. ნორმალურ პირობებში წყალი/ზეთში მიკროემულსიას ახასიათებს ძალიან დაბალი ხვედრითი გამტარობა ( $0.01-0.1 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ ). გამტარობის ეს მნიშვნელობა ბევრად მაღალია ალკანების გამტარობაზე, რომელიც წარმოადგენს წყალი/ზეთში მიკროემულსიების მთავარ შემადგენელ კომპონენტს. ეს სხვაობა ამტკიცებს, რომ მიკროემულსიებს შეუძლიათ მუხტების ტრანსპორტი. დისპერგირებული ფაზის გარკვეული მოცულობის

მიღწევის შემდეგ გამტარობა მოულოდნელად იზრდება და ღებულობს დაახლოებით 4 რიგით მაღალ მნიშვნელობას, რომელიც ბევრად აღემატება წყალი/ზეთში მიკროემულსიებისათვის დამახასიათებელ ელგამტარობის მნიშვნელობას. ეს ზრდა რჩება უცვლელი მაქსიმალური მნიშვნელობის მიღწევის შემდეგ და არის გაცილებით მაღალი, ვიდრე იყო მიკროემულსიის გამტარობა ამ გარდაქმნამდე. ეს ფენომენი შეინიშნება წყლის რაოდენობის ცვლილებით, ან ტემპერატურის ცვლილებით მიკროემულსიის ფიქსირებულ შემადგენლობაზე და ცნობილია ელექტრული პერკოლაციის სახელწოდებით (მომენტი, როცა ელექტრობის სუსტად გამტარი სისტემა გარდაიქმნება ძლიერ გამტარად). შესაბამისად არსებობს ზღვრული წყლის შემცველობის პერკოლაცია ( $W_p$ ) და ზღვრული ტემპერატურის პერკოლაცია ( $T_p$ ), ამ მონაცემების მნიშვნელობები იცვლება მიკროემულსიის შემადგენლობის, ტემპერატურის ცვლილების და დანამატების მიხედვით [138].

სხვადასხვა კვლევით დადგენილია, რომ მიკროემულსიებში გამტარობის პერკოლაცია წვეთების კლასტერებად გაერთიანების შედეგია. წყლის დაბალ შემცველობაზე ინდივიდუალური წვეთები ინარჩუნებენ დაბალ გამტარობას. წყლის შემცველობის ზრდით გამტარობა იზრდება და წვეთები ერთიანდება კლასტერებად და ხდება იონების დიფუზია ან წვეთების შემცველობის მიმოცვლა და წყლის ზღვრულ შემცველობაზე ხდება უწყვეტი პერკოლაციური წვეთების წარმოქმნა. ელექტრული პერკოლაციის ზღვრული მნიშვნელობა შეესაბამება პირველი ღია უწყვეტი კლასტერის წარმოქმნას [138].

როგორც უკვე აღინიშნა, ელექტრული გამტარობის პერკოლაციაზე გავლენას ახდენს მიკროემულსიის შედგენილობა, ტემპერატურა და დანამატების არსებობა. AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში ელექტრული გამტარობის პერკოლაციაზე გავლენას ახდენს მასში სხვადასხვა ტიპის და რაოდენობის არაიონური ზან-ების დამატება, გამხსნელის ბუნება და სხვადასხვა დანამატი [140-147].

მიკროემულსიის გამტარობის შესწავლის დროს გამტარობის წყლის შემცველობაზე დამოკიდებულების გრაფიკში იკვეთება ორი უბანი. ძირითად შემთხვევაში პირველ უბანში წყლის შემცველობის ზრდით ხდება გამტარობის ზრდა მაქსიმუმის მიღწევის შემდეგ, სადაც  $W=W_{\text{მაქს}}$ , წყლის შემცველობის შემდგომი ზრდით გამტარობა მცირდება, შემდეგ კი წყლის გარკვეულ რაოდენობაზე ხდება გამტარობის მკვეთრი ზრდა, რომელიც შეესაბამება მეორე უბანს ანუ პერკოლაციას [142]. AOT/არაიონური ზან/წყალი/ნ-ჰექსანის შერეული შებრუნებული მიცელების შესწავლის შედეგად დადგინდა, რომ  $W_{\text{მაქს}}$ -ის მნიშვნელობა ზან-ის შედგენილობის ფუნქციაა. როდესაც AOT და არაიონური ზან-ის თანაფარდობა ფიქსირებულია,  $W_{\text{მაქს}}$  მნიშვნელობა მიიწევს დაბალი  $W$ -სკენ არაიონური ზან-ის პოლიოქსიეთილენური ჯაჭვის ზრდასთან ერთად. მეორეს მხრივ, როცა შერჩეულია არაიონური ზან,  $W_{\text{მაქს}}$  მნიშვნელობა მიიწევს დაბალი  $W$ -სკენ არაიონური ზან-ის შემცველობის ზრდით.  $W_{\text{მაქს}}$  მნიშვნელობის ასხნა მოხდა შემდეგნაირად: ზან-ის მუდმივი კონცენტრაციის პირობებში შებრუნებული მიცელების მაქსიმალური გამტარობა ფიქსირდება, როცა წვეთის ჰიდროდინამიკური რადიუსი ( $r_{\text{მაქს}}$ ) 1,5-ჯერ აღემატება ფაზათაშორისი ფენის სისქეს, რომელიც თავის მხრივ მოიცავს ნახშირწყალბადურ ჯაჭვს, დამუხტულ პოლარულ თავურ ჯგუფს,



საწინააღმდეგო იონებს და მჭიდროდ ბმულ წყალს. აქედან გამომდინარე, ყველა ფაქტორი, რომელიც გაზრდის ჰიდროდინამიკურ რადიუსს, გამოიწვევს მაქსიმალური რადიუსის მიღწევას დაბალ  $W$ -ზე. ჰიდროდინამიური რადიუსი მჭიდრო კავშირშია აგრეგატების წარმომქმნელ ეფექტური ჩალაგების პარამეტრთან [13].

გამოთვლის მიხედვით არაიონური ზან-ების ჩალაგების პარამეტრი მცირდება პოლიოქსიეთილენური ჯაჭვის ზრდით და უფრო ნაკლებია, ვიდრე ანიონური AOT-სთვის. ფორმულიდან გამომდინარე, არაიონური ზან-ების შემცველობის გაზრდით და ოქსიეთილენური ჯაჭვის სიგრძის ზრდით, შერეული მიცელების ჩალაგების პარამეტრი შემცირდება, რაც გამოიწვევს ჰიდროდინამიკური რადიუსის შემცირებას. ეს შედეგები დადასტურებულია DLS კვლევებით, რაც კარგად ხსნის ზემოთ მოცემულ შედეგებს და  $W_{\text{მაქს}}$  ფიზიკურ არსს. AOT/წყალი/ნ-ჰექსანის სისტემაზე არაიონური ზან-ის დამატებით მცირდება  $W_{\text{მაქს}}$  და მისი მნიშვნელობა გადაწეულია მცირე  $W$ -სკენ არაიონური ზან-ის შემცველობის და პოლიოქსიეთილენური ჯაჭვის სიგრძის შემცირებით.

მიცელის ჰიდროდინამიკური რადიუსის ზრდით თავდაპირველად ელექტრული გამტარობა იზრდება, თუმცა  $W_{\text{მაქს}}$ -ის შემდეგ, როდესაც მიიღწევა  $r_{\text{მაქს}}$ , იწყება გამტარობის შემცირება, თუმცა წყლის რაოდენობის ზრდით რადიუსი ისევ იზრდება. არაიონური ზან-ის შემცველობის და ოქსიეთილენური ჯაჭვის სიგრძის ზრდას აქვს განსხვავებული ეფექტი შებრუნებულ მიცელურ სისტემაზე განსხვავებული  $W$ -ის დროს.

ამავე ჯგუფის მიერ შესწავლილია განსხვავებული კონცენტრაციის ნატრიუმის ქლორიდის გავლენა. ნატრიუმის ქლორიდის კონცენტრაციის ზრდით  $W_{\text{მაქს}}$  გადანაცვლებულია მაღალი  $W$ -სკენ. დინამიკური სინათლის განბნევის მეთოდით მიღებულმა შედეგებმა აჩვენა, რომ არაიონური ზან-ების დანამატებისაგან განსხვავებით, ნატრიუმის ქლორიდის დამატება ამცირებს წვეთის რადიუსს და ეს ეფექტი უფრო მეტად მჟღავნდება ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარის კონცენტრაციის ზრდით. ამის ახსნა შესაძლებელია იმით, რომ ელექტროლიტის დამატება ამცირებს განზიდვას AOT-ის თავურ ჯგუფებს შორის და  $a$  პარამეტრს, შესაბამისად იზრდება ჩალაგების პარამეტრი  $v/a\omega_c$  და მცირდება წვეთის რადიუსი. აქედან გამომდინარე, შესაძლებელია დასკვნის გაკეთება  $r$  მაქსიმუმის ფიზიკური არსის გათვალისწინებით, სოლუბილიზირებული ელექტროლიტი  $W_{\text{მაქს}}$ -ს წანაცვლებს მაღალი  $W$ -სკენ, შეამცირებს სისტემის გამტარობას დაბალ  $W$ -ზე, მაგრამ გაზრდის მაღალ  $W$ -ზე. გამტარობაზე ელექტროლიტის და არაიონური ზან-ების დანამატების განსხვავებული ეფექტი ძირითადად აიხსნება შებრუნებული მიცელური წვეთების რადიუსზე მათი განსხვავებული გავლენით [142].

წვეთის ზან-ის მონოშრის სტრუქტურა გავლენას ახდენს შებრუნებული მიცელების ელექტრულ გამტარობაზე. შერეული მიცელებისათვის, რომლებიც მიღებულია AOT-ის და Brij-30-სგან, გამტარობის მაქსიმუმი მცირდება AOT-ის შემცველობის შემცირებით. ეს გამოწვეულია იმით, რომ იონური ზან-ის რაოდენობის შემცირებით დისოცირებული ნატრიუმის იონების აბსოლუტური რაოდენობა მცირდება. AOT-სა და არაიონური ზან-ების შერეული შებრუნებული მიცელური სისტემებისათვის მუდმივ მოლურ თანაფარდობაზე სისტემა, რომელიც შეიცავს არაიონურ ზან-ს დიდი EO ჯგუფით, ავლენს მაღალ გამტარობას, რაც ასევე აიხსნება რადიუსის ცვლილებით. დამატებით კიდევ ერთი ფაქტორი, რომელიც შეიძლება მნიშვნელოვან როლს

თამაშობდეს არის ის, რომ არაიონური ზან-ების დამატება ამცირებს იონური ზან-ის AOT ჩალაგების სიმკვრივეს, რაც ზრდის AOT-ის თავური ჯგუფების დისოციაციის ხარისხს და წვეთების მუხტს [142].

შერეული შებრუნებული მიცელების სოლუბილიზაციის ტევადობაზე გავლენას ახდენს მასში სხვადასხვა ზან-ების მოლური თანაფარდობა. AOT/იზოოქტანის სისტემაში პირველ ეტაპზე შეისწავლეს სოლუბილიზაციის ხარისხი (ტევადობა) [140]. როგორც აღმოჩნდა, ამ სისტემაში სხვადასხვა ბუნების არაიონური ზან-ების დამატება ცვლის სოლუბილიზაციის ტევადობას, კერძოდ დიდი თავური ჯგუფების არაიონური ზან-ების დამატება (Brij-30; Brij-35; Brij-56; Brij-58, Brij-76; Brij-78) ამცირებს W-ს მნიშვნელობას, რომელზეც ხდება ფაზათა გაყოფა, მაშინ როცა პატარა თავური ჯგუფების შემცველი Brij-ების დამატება (Brij-52 და Brij-72) იგივე სისტემაზე ზრდის სოლუბილიზაციის ტევადობას. Brij-ები დიდი თავური ჯგუფებით ზრდის თხევადობას და ნაწილაკებს შორის ურთიერთქმედებას, მაშინ როცა მცირე თავური ჯგუფების ზან-ები ამცირებენ ორივეს. კონდუქტომეტრული კვლევებით გამოვლინდა, რომ AOT/იზოოქტანი/წყალი სისტემაში ზღვრული პერკოლაცია  $W_p=44.6$ . დიდი თავური ჯგუფების მქონე Brij-ების დამატებით ზღვრული პერკოლაციის მნიშვნელობა მცირდება, ხოლო პატარა თავური ჯგუფების შემცველი Brij-ების დამატებით პერკოლაცია ფერხდება. პერკოლაციის წერტილში ერთეული წვეთებიდან ხდება შეერთებული წვეთების მიკროსტრუქტურის წარმოქმნა, იზრდება ნაწილაკთა შორის ურთიერთქმედება, რასაც საბოლოოდ ახლავს ემულსიფიკაცია და ფაზათა გაყოფა. რაც უფრო მეტია არაიონური ზან-ის თავური ჯგუფების ფართობი, წვეთის რადიუსი არის უფრო მეტი და შესაბამისად  $W_p$ -ს მნიშვნელობა იქნება უფრო ნაკლები. ასევე აღსანიშნავია, რომ არაიონური ზან-ები იდენტური თავური ჯგუფებით, მაგრამ უფრო გრძელი მეთილენური ჯაჭვით, ზრდიან  $W_p$ -ს. ცნობილია, რომ წვეთების კოალესცენციის დროს ზეთის მოლეკულები შორდება ზედაპირს. რაც უფრო ადვილად ხდება მათი მოშორება, მით უფრო ადვილად ხდება წვეთების შეერთება და  $W_p$ -ს მნიშვნელობა მცირდება. შესაბამისად გრძელი ნახშირწყალბადური ჯაჭვის შემცველ არაიონურ ზან-ებში ადვილად ხდება ზეთის შეღწევა და შესაბამისად მისი მოშორება რთულდება, რაც იწვევს  $W_p$ -ს ზრდას [140].

AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში დისპერგირებული წყალი შემოსაზღვრულია AOT-ის მოლეკულებით. სოლუბილიზირებული წყლის მოლეკულები მჭიდროდ არიან ასოცირებული ნატრიუმის იონებთან და თავურ ჯგუფებთან წყლის დაბალ შემცველობაზე და ამიტომ მეტად უძრავნი არიან. ამ შემთხვევაში თავისუფალი წყალი ნაკლები რაოდენობით არის, რომელიც შექმნიდა გარემოს ჰიდრატირებული ნატრიუმის საწინააღმდეგო იონის დიფუზიისათვის. წვეთებს გადააქვთ ჭარბი მუხტი, რაც წარმოიქმნება მუხტის სპონტანური ფლუქტუაციით წვეთების შიგთავსის (წყალი და საწინააღმდეგო იონი) მიმოცვლის შედეგად. დამუხტული წვეთები გადაადგილდება დამუხტულ ველში და იწვევს დაბალ ელექტრულ გამტარობას. როგორც მუხტის ფლუქტუაციის მოდელშია განხილული, მაქსიმალური გამტარობა ორი ანტაგონისტური ეფექტით არის გამოწვეული [148]. როდესაც წყლის შემცველობა გადააჭარბებს ზან-ის თავური ჯგუფებისა და საწინააღმდეგო იონის ჰიდრატირებისათვის საჭირო რაოდენობას, ჭარბი წყალი წარმოქმნის წყლის აუხს ზან-ის აგრეგატების გულში.

ჰიდრატირებული საწინააღმდეგო იონები მიმოიცივლება და გადანაწილდება ადვილად ნაწილაკების შეჯახების და დროებითი შერწყმის შედეგად, რაც იწვევს გამტარობის ზრდას W-ს ზრდასთან ერთად. მეორეს მხრივ, წყლის მაღალ შემცველობაზე წვეთების შიგნით წარმოიქმნება ორმაგი ელექტრული შრე უარყოფითად დამუხტული სულფონატის ჯგუფებით შიგნითა კედელზე და დადებითად დამუხტული ნატრიუმის საწინააღმდეგო იონებით წყლის აუზში, რაც იწვევს ზომებზე დამოკიდებულ განზიდვას წვეთებს შორის [149]. დერჯაგუნის მიხედვით ასეთი ორმაგი შრის შემცველ წვეთებს შორის განზიდვის ენერჯია პროპორციულია რადიუსის პირველი რიგის და უწყვეტ ზეთის ფაზაში წვეთის პოტენციალის კვადრატის [150]. განზიდვის ეფექტი ეწინააღმდეგება იონების გაზრდილი ძვრადობის ეფექტს და მეტად გამოიხატება, როდესაც მეტი წყალია სოლუბილიზირებული. ამ ორი ეფექტის ურთიერთსაწინააღმდეგო მოქმედების შედეგად მიიღება მაქსიმალური წერტილი გამტარობის W-ზე დამოკიდებულების მრუდზე [141].

წყალი/AOT/ნ-ჰეპტანის სისტემის სოლუბილიზაციის ტევადობაზე და ელექტრული გამტარობაზე შესწავლილია ორი დანამატის გავლენა: HDEHP და NaCl. წყალი/AOT/ნ-ჰეპტანის სისტემაში HDEHP ოპტიმალური შემცველობა ზრდის მიზიდულობის ურთიერთქმედებას ზან-ის აგრეგატებს შორის, ამცირებს წყლის სოლუბილიზაციის ტევადობას და გამტარობის პერკოლაციის ზღვრულ ტემპერატურას. თუმცა ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარის დამატება ზრდის მემბრანის სიმტკიცეს და შესაბამისად იზრდება წყლის შემცველობის ზღვრული გამტარობის პერკოლაცია [141].

მიტრას და პოლის მიერ ჩატარებულია მრავალი კვლევა პერკოლაციის ფენომენის შესწავლის მიზნით სხვადასხვა შედგენილობის შერეული მიცელების მაგალითებზე [144-147]. ძირითად გამხსნელად გამოყენებული იყო იზოპროპილ მირისტატი (IPM), რომელიც განსხვავებით სხვა გამხსნელებისგან ხასიათდება მაღალი სიბლანტით. როგორც აღმოჩნდა, AOT/IPM/წყალი სისტემა, წარმოადგენს არაპერკოლირებადს. თუმცა ამ სისტემაზე არაიონური ზან-ების დამატება (Brij-56 და Brij-58) იწვევს W-თი ინდუცირებულ გამტარობის პერკოლაციას მუდმივ ტემპერატურაზე (303 K). ზღვრული პერკოლაცია ( $W_p$ ) დამოკიდებულია დამატებული არაიონური ზან-ის ტიპზე, თავური ჯგუფების კონფიგურაციაზე და დამატებული არაიონური ზან-ის შემცველობაზე (მოლურ წილზე). შერეული ზან-ების სრული კონცენტრაციის ზრდით ზღვრული პერკოლაცია ( $W_p$ ) მცირდება. ზან-ის მაღალი კონცენტრაცია ზრდის წვეთების რიცხვს შებრუნებულ მიცელურ სისტემებში და იწვევს პერკოლაციის დაჩქარებას. შესწავლილი სისტემებიდან, AOT/Brij-56 და AOT/Brij-58, ზღვრული პერკოლაციის დაბალი მნიშვნელობა ახასიათებს AOT/Brij-58 სისტემას, რადგან Brij-58 აქვს უფრო დიდი პოლარული თავი, ვიდრე Brij-56-ს, რაც ხელს უწყობს ზედაპირის რღვევას [145]. ელექტროლიტის (NaCl) დამატება ზრდის ზღვრულ პერკოლაციას შერეული ზან-ების სისტემებისათვის მუდმივ ტემპერატურაზე და დამოკიდებულია ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე [145].

ამავე კვლევაში შესწავლილია შებრუნებული მიცელური სისტემის მუდმივ შედგენილობაზე ტემპერატურის გავლენით გამოწვეული პერკოლაცია სხვადასხვა სისტემისათვის. AOT/IPM/წყალი შებრუნებული მიცელური სისტემა არ ავლენს

ტემპერატურით გამოწვეულ პერკოლაციას, მაგრამ არაიონური ზან-ების დამატება ახდენს ტემპერატურული პერკოლაციის ინდუცირებას. როგორც აღმოჩნდა, პერკოლაციის ზღვრული ტემპერატურა (Tp) დამოკიდებულია დამატებული არაიონური ზან-ის ტიპზე, თავური ჯგუფების კონფიგურაციაზე და დამატებული არაიონური ზან-ის შემცველობაზე (მოლურ წილზე). არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები (მაგ., Brij-30; Brij-52, სპანები), რომელთაც ახასიათებთ დაბალი ჰიდროფილურობა სისტემაში AOT/IPM არ ავლენენ ტემპერატურით ინდუცირებულ პერკოლაციას. AOT/Brij-58 პერკოლაციას განიცდის უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, ვიდრე AOT/Brij-56.

გამტარობაზე ტემპერატურის გავლენას აქვს სამი უბანი (პრე-პერკოლაცია, პერკოლაცია და პოსტ-პერკოლაცია). გამტარობის აქტივაციის ენერგია დაბალია პრე-პერკოლაციის და პოსტ-პერკოლაციის უბანში. დაბალ აქტივაციის ენერგიას შეესაბამება მეტად ღია სტრუქტურა [145]. როგორც აღმოჩნდა, პერკოლაციის აქტივაციის ენერგია (Ep) დამოკიდებულია პოლიოქსიეთილენურ ჯაჭვებზე. არაიონურ ზან-ებს მოკლე ჯაჭვებით აქვთ დაბალი აქტივაციის ენერგია, მაშინ როცა დიდი რაოდენობით პოლიოქსიეთილენური ჯგუფების შემცველ ზან-ებს (მაგ., Brij-35) ახასიათებს აქტივაციის მაღალი ენერგია.

Wp-ს და Tp-ს მნიშვნელობაზე გავლენას ახდენს სისტემაში სხვადასხვა ბუნების დანამატების შეტანა [146]. დანამატები ნატრიუმის ქოლატი, შარდოვანა, ქოლესტერილ აცეტატი, ქოლესტერილ ბენზოატი, ტოლუოლი, პლურონიკი, პოლიბუტადიენი, საქაროზას ესტერები, ფორმამიდი ამცირებენ Tp-ს მნიშვნელობას, მაშინ როცა, ნატრიუმის ქლორიდი, ქოლესტერილპალმიტატი, ეთილენგლიკოლი ზრდის Tp-ს ორივე სისტემისათვის - AOT/Brij-56 და AOT/Brij-58. ბენზილის სპირტი ხელს უწყობს პერკოლაციის პროცესს AOT/Brij-58, ხოლო მკვეთრად აფერხებს AOT/Brij-56 სისტემაში. ამ დანამატების გავლენა პერკოლაციის ფენომენზე შესაძლებელია აიხსნას მათი განსხვავებული გავლენით ჩალაგების პარამეტრზე და/ან სხვა ფაქტორებით, რომელიც გავლენას ახდენს ზედაპირის სტრუქტურაზე შებრუნებული მიცელური სისტემების თვისებებზე. ანალოგიურად Ep-ს მნიშვნელობა დამოკიდებულია არაიონური ზან-ის ტიპზე, თავური ჯგუფის ზომასა და კონფიგურაციაზე, წყლის რაოდენობაზე, დანამატის ბუნებასა და კონცენტრაციაზე [145,146].

**ულტრაიისფერი-ხილული (UV-visible) სპექტროსკოპია.** შებრუნებული მიცელების გულის მიკროგარემოს კვლევა შესაძლებელია ოპტიკური სინჯების გამოყენებით ულტრაიისფერ-ხილულ სპექტროსკოპიაში. მეთოდი უნიკალურ შესაძლებლობას იძლევა ზან-ის იონურ ცენტრთან ახლოს წყლის აგრეგატის სტრუქტურის შესასწავლად. ოპტიკურ სინჯს შეარჩევნებ ისე, რომ ის არ არღვევდეს სისტემას, იკავებდეს შესაფერის მდებარეობას აგრეგატის შიგნით და იყოს სისტემაში მიმდინარე ცვლილებების მიმართ მგრძობიარე. ასეთ პირობებში შესაძლებელია რეალური ინფორმაციის მიღება შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის შესახებ [150].

AOT-ის და Brij-30-ის შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო შესწავლილია სხვადასხვა ოპტიკური სინჯის გამოყენებით, როგორც არის ორთო-ნიტროანილინი (o-

NA) [151-153], მეთილნარინჯი (MO) და მეთილენის ლურჯი (MB) [154-155] და 1-მეთილ-8-ოქსიქინოლინ ბეტაინი (QB) [150, 156].

კორეას კვლევაში [150] გამოყენებულია QB, როგორც ოპტიკური სინჯი სხვადასხვა ბუნების ზან-ების შებრუნებულ მიცელებში მიკროგარემოს გამოსაკვლევად. QB არის მცირე ზომის ორგანული ოპტიკური სინჯი, რომლის შეტანა არ არღვევს სისტემის სტრუქტურას. [150]-ში განსაზღვრულია, რომ შთანთქმის ზოლი (B1) მდებარეობს ხილულ უბანში და მიკროგარემოს პოლარობაზე მიუთითებს, ხოლო ზოლი (B2) ულტრაიისფერ უბანში წყალბადური ბმის ურთიერთქმედების მაჩვენებელია. წყალბადური ბმის წარმოქმნის გაძლიერებასთან ერთად B2 ზოლის ინტენსიურობა უფრო მეტად მცირდება, ვიდრე B1. B2 ზოლი უფრო მეტად მგრძობიარეა გარემოს წყალბადური ბმის დონორული თვისებების მიმართ. აქედან გამომდინარე, აღნიშნული B2 და B1 ზოლების შთანთქმის თანაფარდობა შთანთქმის ზოლების წანაცვლებასთან ერთად შეიძლება გამოვიყენოთ სინჯის მიკროგარემოს თვისებების განსაზღვრის მიზნით. ამ კვლევაში შესწავლილია ბენზილ-ნ-ჰექსადეცილდიმეთილამონიუმ ქლორიდის (BHDC) კატიონური შებრუნებული მიცელები ბენზოლში და შედარებულია ანიონური AOT-ის ბენზოლში და ჰექსანში წარმოქმნილ სისტემებს. გარდა ამისა, გამოიკვლიეს ანიონური ზან-ები Brij-30 და  $C_{12}E_5$  მიცელები სხვადასხვა არაპოლარულ გამხსნელში. ზან-ის კონცენტრაციის და W-ს გავლენა შესწავლილია როგორც შთანთქმის ზოლების წანაცვლების და ამ ზოლების თანაფარდობის ფუნქცია. როგორც აღმოჩნდა, როცა  $W=0$ , ფაზათაშორისი პოლარობა AOT/ჰექსანში და AOT/ბენზოლში არის სრულიად ერთნაირი, თუმცა განსხვავდება BHDC/ბენზოლში სისტემის პოლარობისგან. ამ უკანასკნელში პოლარობა საკმაოდ მცირეა. როცა  $W>10$ , ზან-ის პოლარული თავების სრული ჰიდრატაციის პირობებში ანიონური და კატიონური ზან-ები ავლენენ სრულად ერთნაირ თვისებებს. თუმცა Brij-30-ის და  $C_{12}E_5$ -ის სისტემები ალიფატურ ნახშირწყალბადებში ავლენენ განსხვავებულ თვისებებს.  $W=0$  სისტემაში მათი მიკროპოლარობა უფრო მაღალია, ვიდრე AOT/ჰექსანში სისტემაში, რაც აჩვენებს, რომ წყალბადური ბმის წარმოქმნა QB-სა და ამ ზან-ების თავისუფალ OH ჯგუფებს შორის არის გადაწყვეტი ფაქტორი, რაც გავლენას ახდენს მიკროგარემოზე. მიუხედავად ამისა, ყველა შესწავლილ სისტემაში შესაძლო მაქსიმალურ W-ზე, QB-ს პოლარობა ვერ აღწევს სუფთა წყლის პოლარობას, ანუ ვერ აღწევს მოცულობითი წყლის ფაზას, რომელიც ჭარბობს მიცელის გულში.

ამავე ჯგუფის მიერ [151] გამოკვლეულია AOT/ჰექსანში შებრუნებულ მიცელებში სხვადასხვა ნიტროანილინის (ოპტიკური სინჯების) შეკავშირება. ნიტროანილინები მოლეკულური სინჯებია, რომელთა მიცელებთან შეკავშირების კონსტანტები შეიძლება განისაზღვროს სპექტროფოტომეტრულად, აბსორბციული სპექტროსკოპიით. ამ მეთოდის უპირატესობა არის ის, რომ სინჯის მოლეკულების მიცელასთან დაკავშირებული ნაწილის ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმა განსხვავებულია მოცულობით ფაზაში მყოფი სინჯის მოლეკულების შთანთქმისაგან. ორ მასოლუბილიზირებულ გარემოს შორის მოლეკულების გადანაწილება საშუალებას იძლევა რაოდენობრივად დახასიათდეს გახსნილი სინჯის თავისუფალი და მიცელასთან ბმული მოლეკულების თანაფარდობა. მეთოდი მარტივია, არ არღვევს სისტემას და

შესაძლოა გამოყენებული იყოს ზან-ის და გახსნილი სინჯის კონცენტრაციის ფართო ზღვრებში.

როდესაც არაიონური სინჯები - ნიტროანილინები, შეისწავლეს AOT/ჰექსანის შეზღუდულ მიცელებში, აღმოჩნდა, რომ ორი ფაქტორი განაპირობებს გახსნილი ნივთიერების გადანაწილებას: ხსნადობა ორგანულ გარემოში და სინჯის წყალბადური ბმის დონორული ტევადობა. ეს უკანასკნელი დომინანტური ფაქტორია. შეკავშირების კონსტანტის გამოთვლა შესაძლებელია UV სპექტრში ცვლილებების საშუალებით, რადგან ბმულ მოლეკულებს გააჩნიათ სპექტრის განსხვავებული მაქსიმუმი და ბატოქრომულად წანაცვლებულია სინჯის მოლეკულების ჰექსანში შთანთქმის მნიშვნელობისგან. შეკავშირების კონსტანტა მცირდება რიგში 2,4 დინიტროანილინი /პარა-ნიტროანილინი/ ორთო-ნიტროანილინი. ამგვარად, ნიტროანილინები NH ჯგუფებით უკავშირდებიან AOT-ის თავურ ჯგუფებს მათი წყალბადური ბმის დონორული უნარით და მიმართული არიან მიცელის ფაზათაშორისი ზედაპირისკენ. წყლის დამატება ამცირებს შეკავშირების კონსტანტას ორთო-ნიტროანილინისთვის  $W=10$ -მდე, რაც აჩვენებს წყლის და სინჯის კონკურენციას AOT-ის თავური ჯგუფების მიმართ. ამგვარი კონკურენცია არ ჩანს 2,4 დინიტროანილინის და პარა-ნიტროანილინის შემთხვევაში. მათი შეკავშირების კონსტანტები რჩება მუდმივი და მაღალი მნიშვნელობის წყლის შემდგომი დამატებისას.

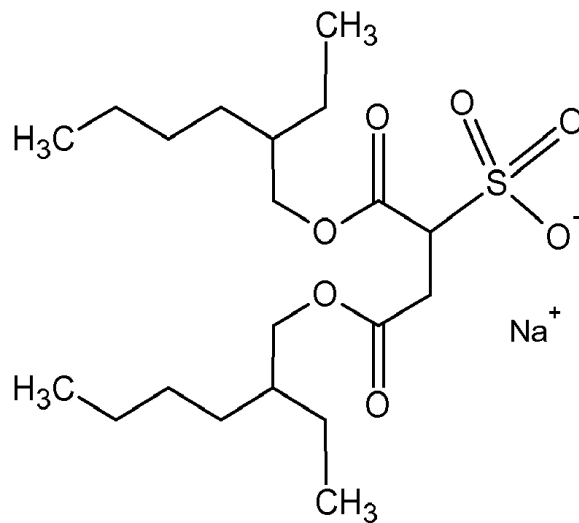
ოპტიკურ სინჯად ორთო-ნიტროანილინის გამოყენებით შეკავშირების კონსტანტების განსაზღვრა ქაოტროპული და კოსმოტროპული ანიონების თანაობისას UV-ხილული სპექტროსკოპიის გამოყენებით შესწავლილია ჩვენი ჯგუფის მიერ [153]. როგორც აღმოჩნდა, Brij-30-ის და AOT-ის შერეულ შეზღუდულ მიცელებში ორთო-ნიტროანილინის შეკავშირების კონსტანტა უფრო მაღალია ქაოტროპული პერქლორატიონების თანაობისას, ვიდრე კოსმოტროპული აცეტატიონების თანაობისას. ქაოტროპული პერქლორატიონები დიდი რადიუსის გამო მცირედ ჰიდრატირდებიან და აღწევენ წყალი/ზან-ის ზედაპირს, არღვევენ ეთილენის ოქსიდის ჯგუფებთან ბმული წყლის სტრუქტურას, ამიტომ ორთო-ნიტროანილინი უფრო კარგად უკავშირდება Brij-30-ის პოლარულ ჯგუფებს და შეკავშირების კონსტანტების მნიშვნელობა მაღალია. არაიონური დანამატების შეყვანის შედეგად AOT-ის შეზღუდულ მიცელებში ქაოტროპული მოქმედების ქლორალჰიდრატის შეკავშირების კონსტანტა აღმოჩნდა უფრო მაღალი ვიდრე კოსმოტროპული გალაქტოზას გამოყენების შემთხვევაში. როგორც ჩანს ხელს უშლის ორთო-ნიტროანილინის შეკავშირებას AOT-ის თავურ ჯგუფებთან და შეკავშირების კონსტანტას მნიშვნელობა უფრო დაბალია, ვიდრე ქლორალჰიდრატის თანაობისას [157].

## 2. ექსპერიმენტული ნაწილი

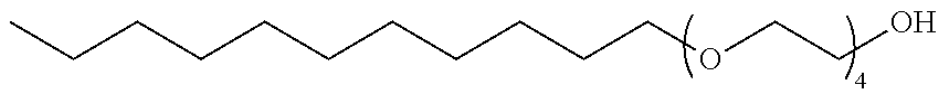
### 2.1. გამოყენებული ნივთიერებები

მიკროემულსიები მზადდებოდა ანიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის (Aerosol-OT, AOT) და პოლიოქსიეთილენ (4) ლაურილის ეთერის საფუძველზე. გამხსნელად გამოყენებული იყო ჰექსანი. ყველა ნივთიერება გამოიყენებოდა შემდგომი გადამუშავების გარეშე.

ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატი - (Sigma-Aldrich, USA), მოლეკულური ფორმულა -  $C_{20}H_{37}NaO_7S$  ; მოლური მასა  $M=444.56$  გ/მოლი.



პოლიოქსიეთილენ (4) ლაურილის ეთერი (პოლიეთილენგლიკოლ დოდეცილის ეთერი) - კომერციული სახელწოდება Brij-30 (Sigma-Aldrich, USA). მოლეკულური ფორმულა -  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$ ; მოლური მასა -  $M=362$  გ/მოლი



Brij 30

გამხსნელად გამოყენებულია ჰექსანი -  $C_6H_{14}$ ;  $M=86$  გ/მოლი

დანამატები: დანამატები მზადდებოდა გამოხდილ წყალში, საჭირო მოლური კონცენტრაციით.

წყალი/ზან მოლური თანაფარდობა გამოითვლება ფორმულით:

$$W = \frac{[H_2O]}{[ზან]}$$

W-ს მისაღებად წყალი ან დანამატების წყალხსნარები ემატებოდა მიკროპიპეტით შესაბამისი რაოდენობით.

ნატრიუმის ფთორიდი - NaF (M=42 გ/მოლი)

კალიუმის იოდიდი - KI (M=166 გ/მოლი)

ნატრიუმის აცეტატი - CH<sub>3</sub>COONa (M=82 გ/მოლი)

კალიუმის პერქლორატი - KClO<sub>4</sub> (M=138.5 გ/მოლი)

გლუკოზა - C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (M=180 გ/მოლი)

შარდოვანა - CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (M=60 გ/მოლი)



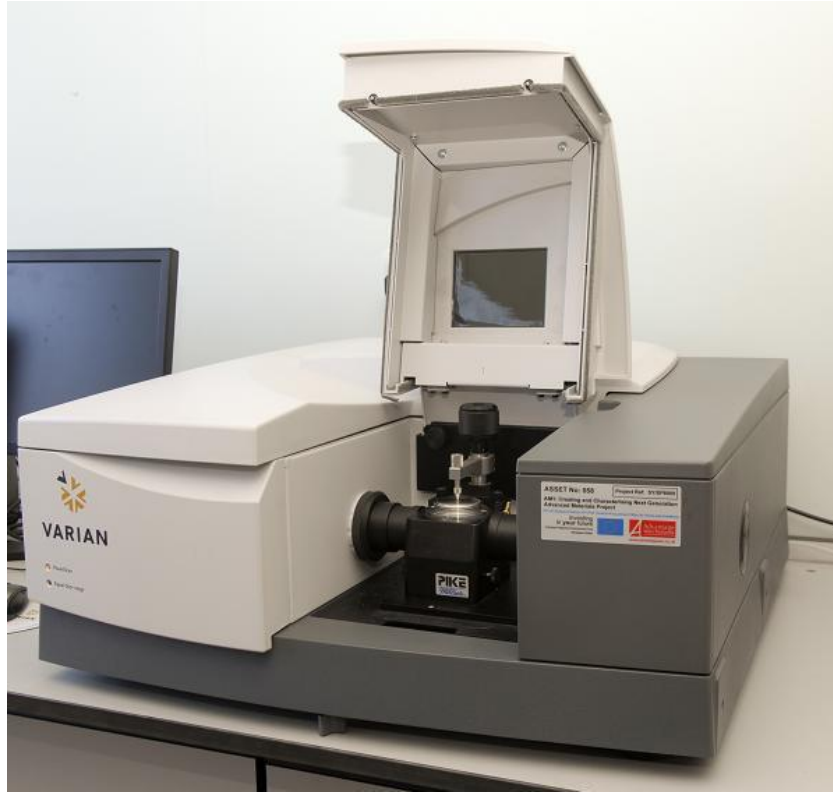
## 2.2. გამოყენებული აპარატურა

### 2.2.1. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია.

ინფრაწითელ სპექტრებს ვიღებდით Specord-75 ტიპის ინფრაწითელ სპექტროფოტომეტრზე, რომელიც ავტომატურად არეგულირებს საკვლევ ხსნარში ინფრაწითელი სპექტრის გავლას  $4000-400 \text{ სმ}^{-1}$  დიაპაზონში და Varian 660-IR FTIR სპექტრომეტრზე. ინფრაწითელ სპექტრებს ვიღებდით ნატრიუმის ქლორიდის კიუვეტაში, სისქით  $0.093 \text{ სმ}$ . ყველა სპექტრი იწერებოდა წყალი/ზან-ის სხვადასხვა თანაფარდობაზე  $4000-400 \text{ სმ}^{-1}$  დიაპაზონში ოთახის ტემპერატურაზე. სოლუბილიზირებული წყლის მიკროსტრუქტურის შესწავლის მიზნით O-H ბმის დაგრძელების ვიბრაციული შთანთქმის სპექტრი  $3800 - 3000 \text{ სმ}^{-1}$  უბანში იშლებოდა გაუსის სამ ქვეპიკად. მრუდების მორგება ხდებოდა Origin 6.5 გამოყენებით. გაუსის მრუდების მორგება ხდებოდა მონტე კარლოს მეთოდის გამოყენებით.



სურათი 1. ინფრაწითელი სპექტრომეტრი Specord 75



სურათი 2. ინფრაწითელი სპექტრომეტრი Varian 660 – IR FTIR

პროცესის აღმწერი მათემატიკური მოდელი:

$$yt(x) = \sum_{k=1}^3 a_k \exp(0.5((x - x_k)/\omega_k)^2)$$

სადაც  $a_k, x_k, \omega_k$  საძიებელი პარამეტრებია.

ექსპერიმენტული მონაცემების დამუშავება ხდება მონტე-კარლოს მეთოდით, რომელიც მდგომარეობს შემდეგში: საძიებელი პარამეტრების მნიშვნელობები თამაშდება შემთხვევითი რიცხვების საშუალებით დასაშვებ საზღვრებში. მათ შორის შეირჩევა

მხოლოდ ის ნაკრები, რომელიც გვაძლევს საშუალო კვადრატული გადახრის  $st = \sqrt{\frac{\chi^2}{(n-m)}}$

მინიმალურ მნიშვნელობას, სადაც

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n (ye_i - yt(x_i))^2$$

$n$ - ექსპერიმენტული წერტილების რაოდენობა,  $m$  - განსასაზღვრავი პარამეტრების რაოდენობა.

### 2.2.2. ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპია.

ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული კვლევები ჩატარდა ამერიკის შეერთებულ შტატებში, ნიუ-იორკის საქალაქო უნივერსიტეტის საქალაქო კოლეჯში.

ყველა გაზომვა ჩატარდა Aligent Mercury 300 ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსულ (NMR) მაღალი გარჩევითობის 300 MHz სპექტრომეტრზე. გამსხნელად გამოყენებული იყო ჰექსანი. ქიმიური წანაცვლების გაზომვებისათვის შინაგან სტანდარტად გამოიყენებოდა ტეტრამეთილსილანი (TMS). გაზომვის წინ სპექტრომეტრის ჩაკეტვა ხდებოდა  $D_2O$ -ს სიხშირეზე.



სურ. 3. ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპი Aligent Mercury 300

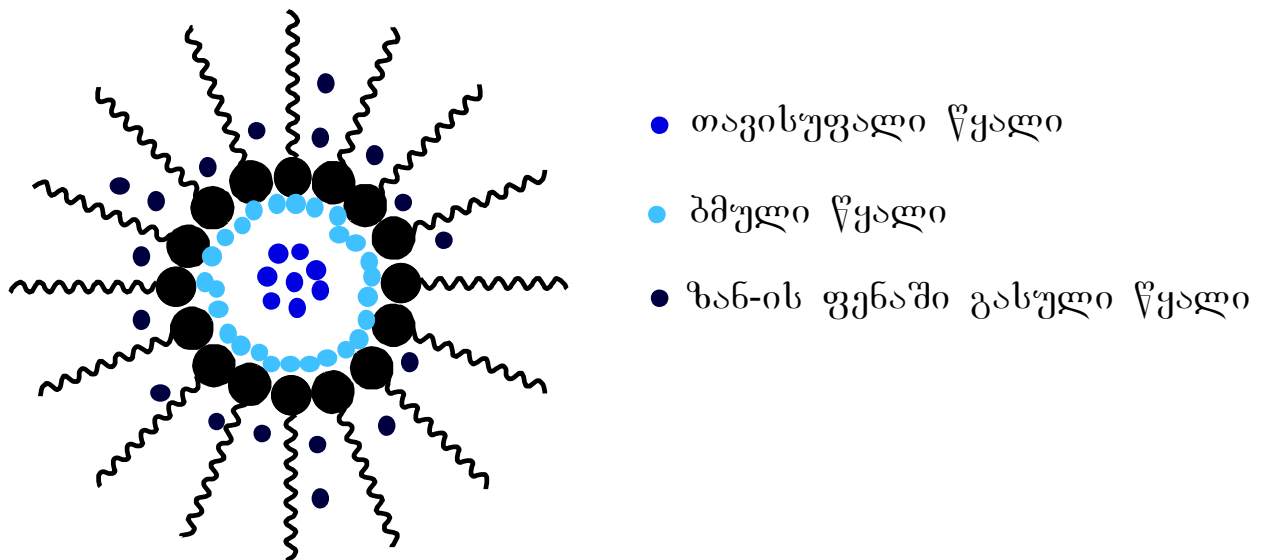
### 3. შედეგები და განსჯა

#### 3.4. ნატრიუმის დიეთილჰექსილ სულფოსუქცინატის (AOT) საფუძველზე მომზადებული წყალი-ზეთში მიკროემულსიების სტრუქტურის შესწავლა

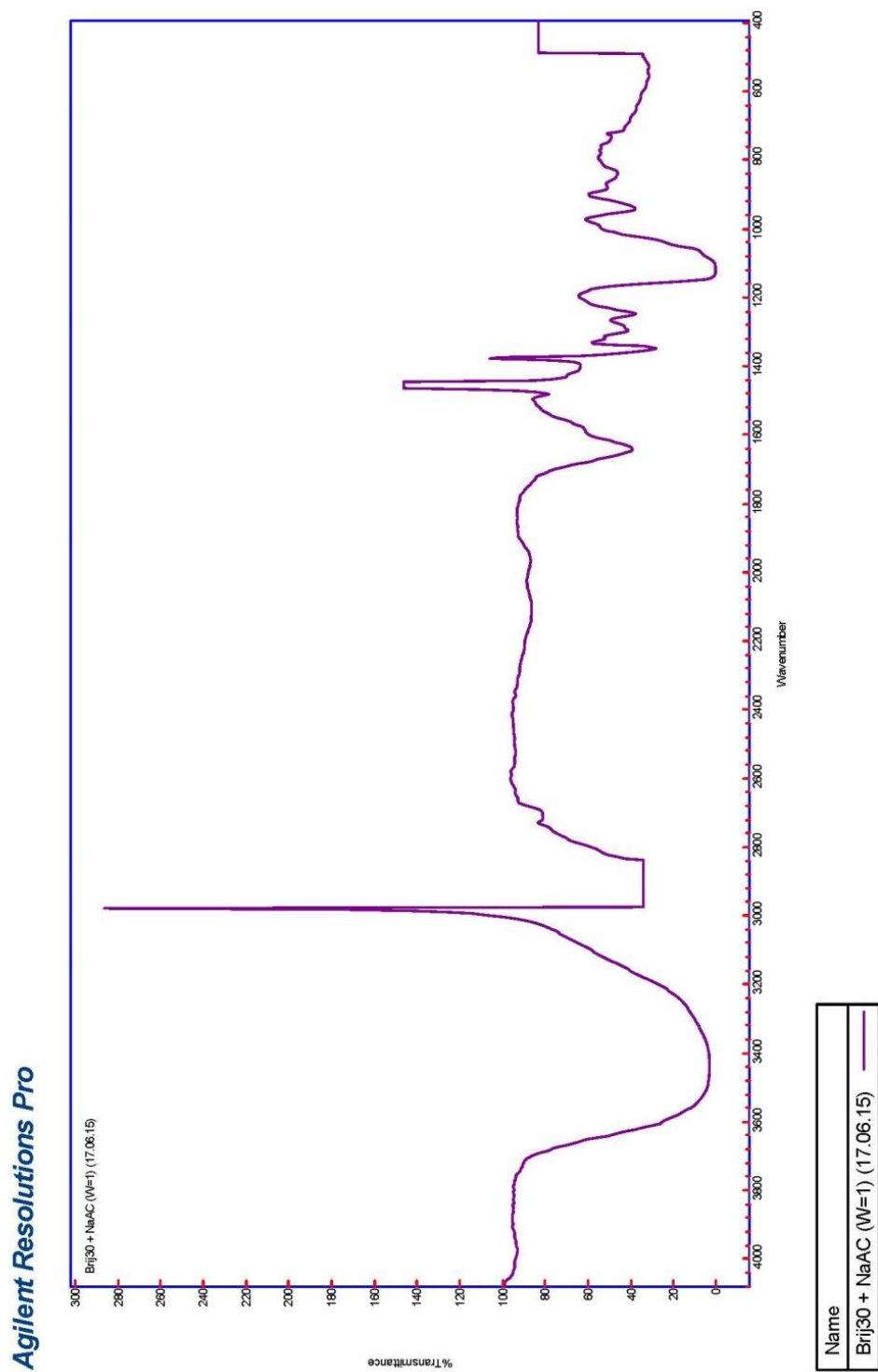
##### 3.4.1. მარილების დანამატების გავლენის შესწავლა

ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით სისტემის გამოკვლევის მიზნით სპექტრის ჩაწერას ვაწარმოებდით სრულ დიაპაზონში  $4000-400 \text{ სმ}^{-1}$ . წყალი/ზეთში შებრუნებულ მიცელებში სოლუბილიზირებული წყლის სტრუქტურის შესწავლის მიზნით და მიცელის გულში ბმული და თავისუფალი წყლის ფრაქციების გამოსავლენად შევარჩიეთ O-H ბმის გაჭიმვის (დაგრძელების) უბანი. AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში სპექტრის ამ უბანში გამოკვლევა ჩატარდა როგორც W-ს ფუნქცია. O-H ბმის ვიბრაციული შთანთქმის სპექტრი  $3800-3000 \text{ სმ}^{-1}$  უბანში დაიშალა სამ ქვეპიკად გაუსის მორგებადობის პროგრამით. ნახ. 13-ზე მოცემულია სრული სპექტრის ნიმუში. შემდგომში ვაწარმოებდით მხოლოდ O-H ბმის ვიბრაციული შთანთქმის უბნის შესწავლას.

ბმული წყლის მოლეკულების (წყალი, რომელიც დაკავშირებულია ზან-ის მოლეკულების თავურ ჯგუფებთან) ვიბრაციული მახასიათებლები განსხვავდება როგორც ზან-ის ფენაში გასული წყლის მოლეკულებისაგან (წყალი, რომელიც არის ზან-ის ალკილის ჯაჭვებს შორის), ასევე თავისუფალი წყლის მოლეკულებისაგან (წყალი, რომელიც განლაგებულია მიცელის ცენტრში).



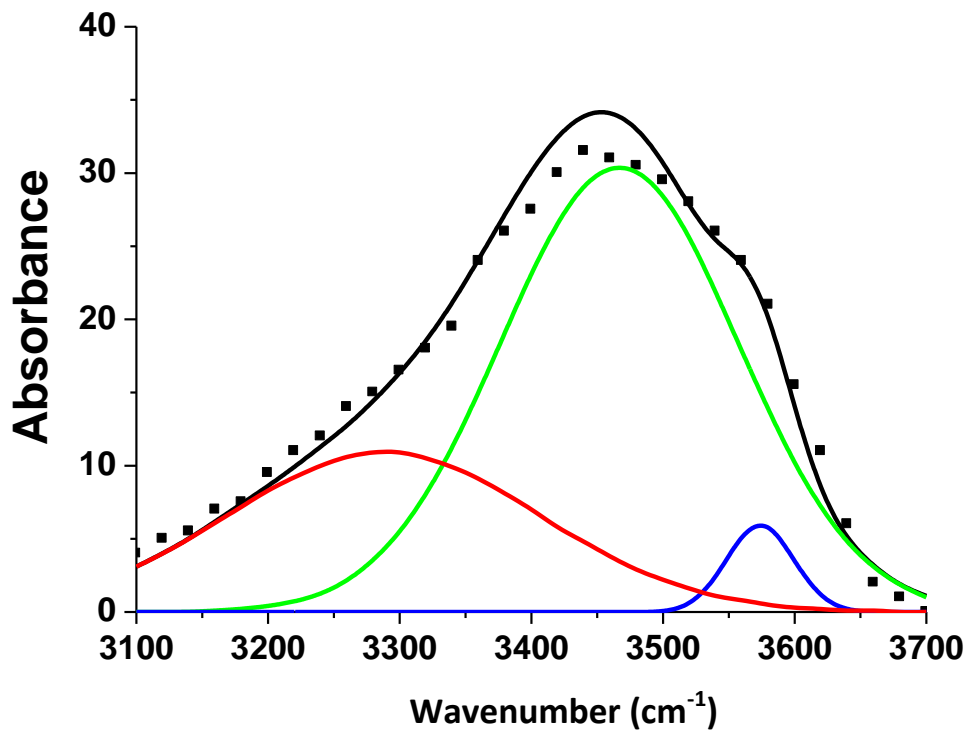
ნახ. 12. შებრუნებულ მიცელაში თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის განაწილების სქემა.



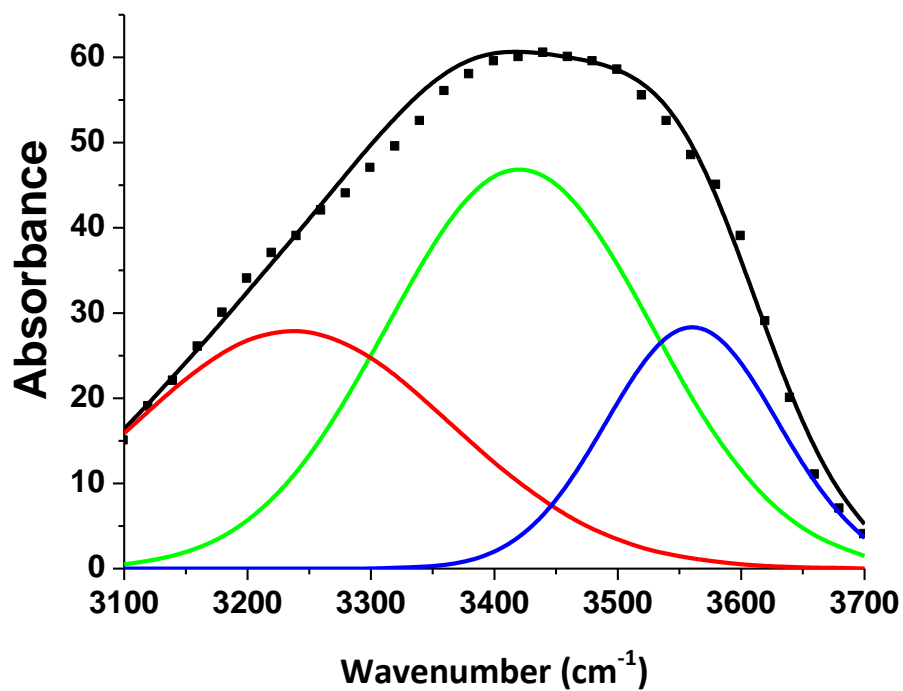
ნახ. 13. 0.05 M ნატრიუმის აცეტატი/AOT/ჰექსანი შებრუნებული მიცელური სისტემის ინფრაწითელი სპექტრი 4000-400 სმ<sup>-1</sup> დიაპაზონში

წყალბადური ბმა აფართოვებს OH ბმის ზოლს. ბმული წყლის ფენაში წყლის მოლეკულები დაკავშირებულია AOT-ის პოლარულ თავურ ჯგუფებთან, რის შედეგადაც მათი შთანთქმა ხდება დაბალ ტალღურ რიცხვზე  $3290 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . ზან-ის ფენაში გასული წყალი ძირითადად მონომერულ (იზოლირებულ) მდგომარეობაშია, ამიტომ მათი შთანთქმა არის მაღალ ტალღურ რიცხვზე ( $3610 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ ), ხოლო მიცელის გულში არსებული თავისუფალი წყლის მოლეკულები ერთმანეთს უკავშირდებიან ძლიერი მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმებით, რის გამოც მათი შთანთქმა ასევე წანაცვლებულია დაბალი ტალღური რიცხვისკენ ( $3490 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ ) [78].

პირველ ეტაპზე შესწავლილი იყო მიკროემულსიები მომზადებული სუფთა წყლის, კოსმოტროპული ნატრიუმის აცეტატის 0.05 M წყალხსნარის და ქაოტროპული კალიუმის პერქლორატის 0.05 M წყალხსნარის საფუძველზე (ნახ.14-16). ამ სისტემებში  $W=1$ . ცვლილებების გამოვლენა ყველაზე მეტად მოსალოდნელია წყლის დაბალი შემცველობის დროს [78].

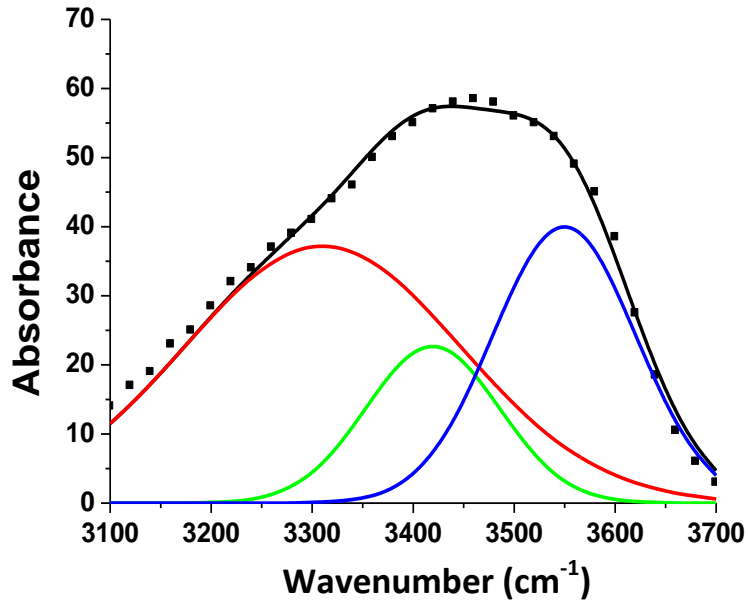


ნახ. 14. წყალი/AOT/ჰექსანი შებრუნებული მიცელური სისტემის ( $W=1$ ) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.



ნახ. 15. 0.05 M ნატრიუმის აცეტატი/AOT/ჰექსანი შებრუნებული მიცელური სისტემის (W=1) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.





ნახ. 16. 0.05 M კალიუმის პერქლორატი/AOT/ჰექსანი შებრუნებული მიცელური სისტემის (W=1) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.

ბმული, თავისუფალი და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციების გამოთვლა მოხდა შემდეგნაირად: თითოეული ფრაქციის ფართობის შეფარდებით ჯამური პიკის ფართობთან. თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციების პროცენტული მაჩვენებლები მოცემულია ცხრილი 1-ში.

**ცხრილი 1.** თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციების პროცენტული განაწილება AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილ წყალში, სუფთა წყლის, 0.05 M ნატრიუმის აცეტატისა და 0.05 M კალიუმის პერქლორატის თანაობისას.

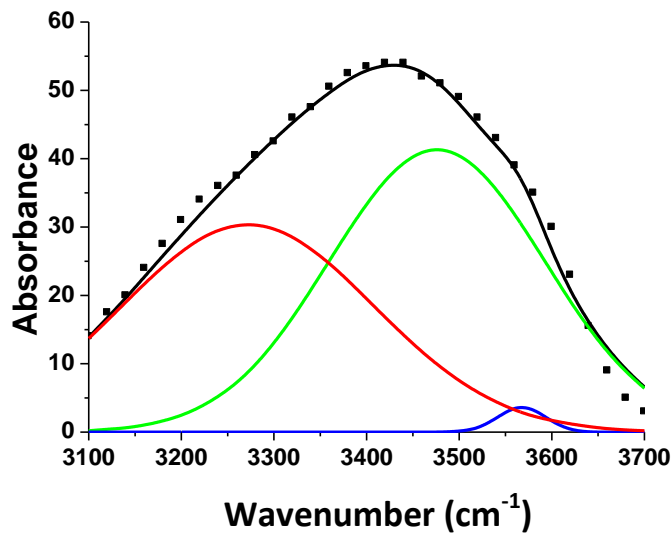
შებრუნებული მიცელური სისტემა W=1	წყლის ფრაქციების პროცენტული შემცველობა (%)		
	თავისუფალი	ბმული	ზან-ის ფენაში გასული
წყალი/AOT/ჰექსანი	31	65	4
0.05 M ნატრიუმის აცეტატი/AOT/ჰექსანი	34	47	19
0.05 M კალიუმის პერქლორატი/AOT/ჰექსანი	54	16	30



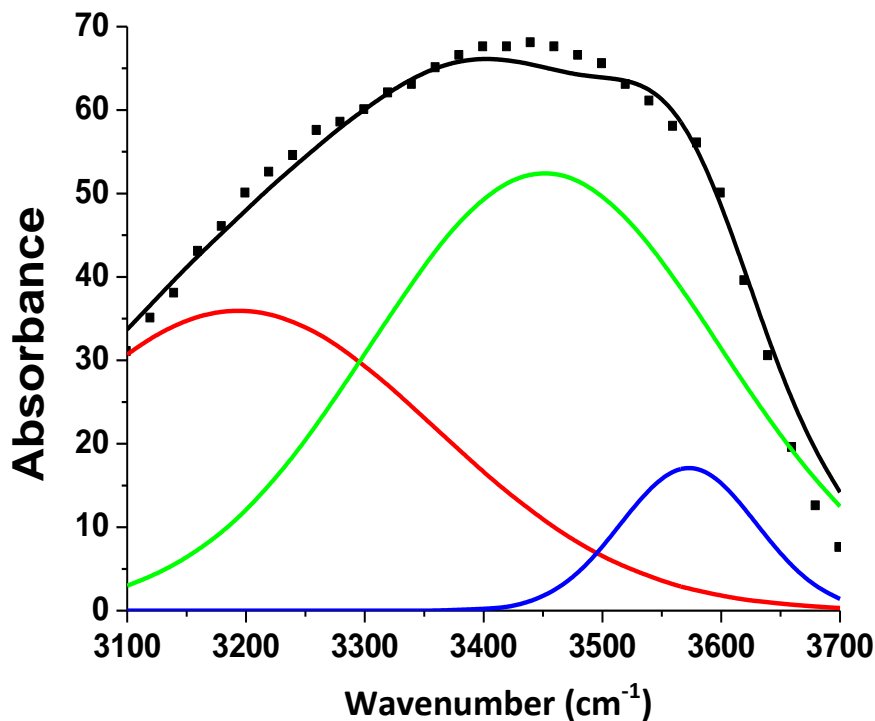
შედეგები გვიჩვენებს, რომ როცა  $W=1$ , სუფთა წყალში ბმული წყლის რაოდენობა დაახლოებით 2-ჯერ აჭარბებს თავისუფალი წყლის რაოდენობას. ხოლო ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა უმნიშვნელოა. სისტემაში იონური კოსმოტროპული და ქაოტროპული დანამატების შეტანით იცვლება სხვადასხვა ტიპის წყლის ფრაქციების შემცველობა. კერძოდ, მნიშვნელოვნად იზრდება თავისუფალი და ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა სისტემის ქაოტროპული კალიუმის პერქლორატით მოდიფიცირების შემთხვევაში, ვიდრე სუფთა წყლის შემცველ სისტემაში. თუმცა, მცირდება ბმული წყლის რაოდენობა, რაც შეიძლება აიხსნას იმით, რომ პერქლორატ-იონები, ჰიდრატირდებიან რა უმნიშვნელოდ, განლაგდებიან წყალი/ზანი ზედაპირთან ახლოს, შედეგად მცირდება ბმული წყლის ფრაქცია.

ნატრიუმის აცეტატის დანამატის შემთხვევაში ასევე იზრდება ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა, თუმცა უფრო მცირედ, ვიდრე პერქლორატ-იონის შემთხვევაში. გარდა ამისა, აცეტატ-იონით მოდიფიცირებულ სისტემაში ბმული წყლის რაოდენობა დაახლოებით 3-ჯერ აღემატება ბმული წყლის რაოდენობას პერქლორატ-იონის შემთხვევაში, რაც შეესაბამება აცეტატ-იონის კოსმოტროპულ ბუნებას. კერძოდ, აცეტატ-იონები ძლიერი ჰიდრატული გარსის გამო განლაგებულია მიცელის გულში და ნაკლებად არიან პერიფერიულ უბნებში [158].

$W=4$ -ზე მიიღება სრულიად განსხვავებული სურათი (ნახ. 17-18). წყლის რაოდენობის გაზრდით აცეტატ- და პერქლორატ-იონების განსხვავებული ეფექტი აღარ ვლინდება. ბმული და თავისუფალი წყლის შემცველობა დაახლოებით ერთნაირი ხდება. ზან-ის ფენაში გასული წყლის შემცველობა მცირდება.



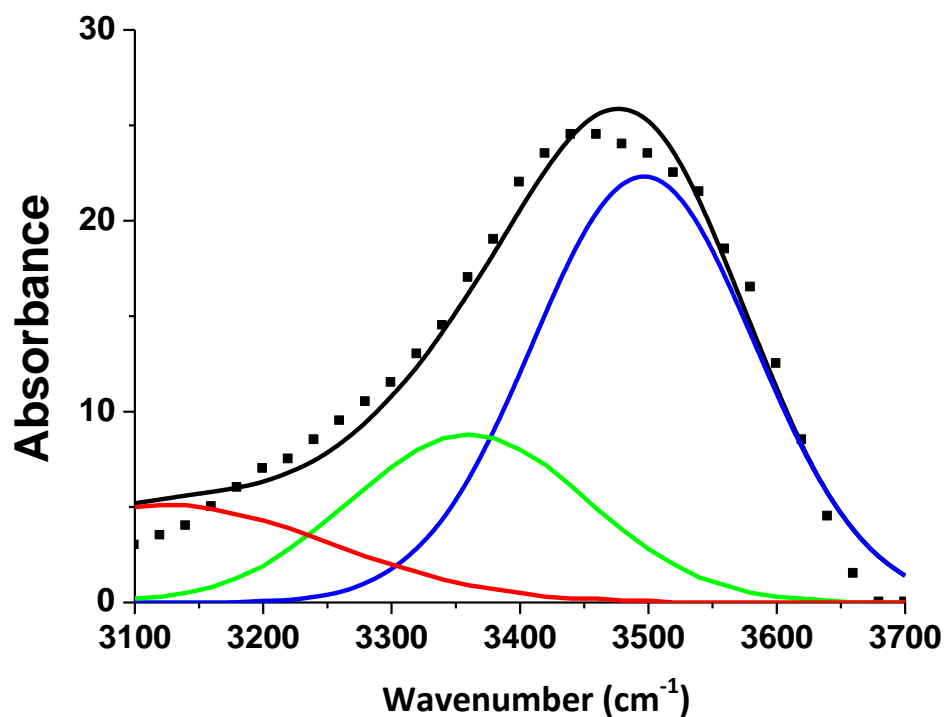
ნახ. 17. 0.05 M ნატრიუმის აცეტატი/AOT/3ცეკსანი შებრუნებული მიცელური სისტემის ( $W=4$ ) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.



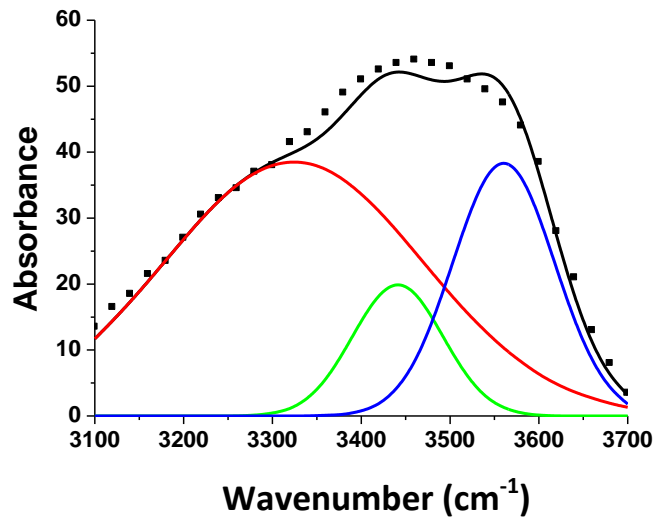
ნახ. 18. 0.05 M კალიუმის პერქლორატი/AOT/ჰექსანი შებრუნებული მიცელური სისტემის (W=4) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.

W-ს შემდგომი გაზრდით, მას შემდეგ, რაც სრულად ჰიდრატირდება თავური ჯგუფები, დამატებული წყალი მთლიანად მიდის მიცელის გულში თავისუფალი წყლის სახით და ცვლილებები ბმული, თავისუფალი და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციების რაოდენობებს შორის აღარ ვლინდება [78].

იონური დანამატების გავლენის შესწავლის მიზნით გამოვიყენეთ ასევე კალიუმის იოდიდისა და ნატრიუმის ფთორიდის 0.05 M წყალხსნარები. ამ ნივთიერებების გავლენა შევისწავლეთ ასევე W-ს ორ სხვადასხვა მნიშვნელობაზე.



ნახ. 19. 0.05 M კალიუმის იოდიდი/AOT/ჰექსანი შებრუნებული მიცელური სისტემის (W=1) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.



ნახ. 20. 0.05 M ნატრიუმის ფთორიდი/AOT/ჰექსანი შებრუნებული მიცელური სისტემის (W=1) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.

**ცხრილი 2.** თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციების პროცენტული განაწილება AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილ წყალში, სუფთა წყლის, 0.05 M ნატრიუმის ფთორიდისა და 0.05 M კალიუმის იოდიდის თანაობისას.

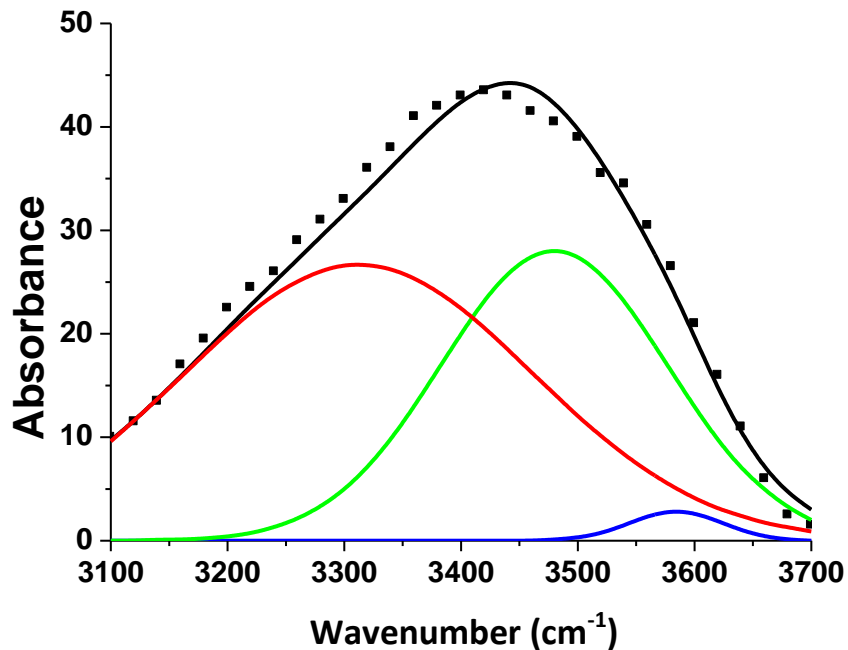
შებრუნებული მიცელური სისტემა W=1	წყლის ფრაქციის პროცენტული შემცველობა(%)		
	თავისუფალი	ბმული	ზან-ის ფენაში გასული
წყალი/AOT/ჰექსანი	31	65	4
0.05 M ნატრიუმის ფთორიდი/AOT/ჰექსანი	63	11	26
0.05 M კალიუმის იოდიდი/AOT/ჰექსანი	19	24	57

შედეგები (ნახ.19-20 და ცხრილი 2) აჩვენებს, რომ, კოსმოტროპული ფთორიდ-იონის დანამატის შემთხვევაში 3-ჯერ იზრდება თავისუფალი წყლის წილი, ვიდრე ქაოტროპული იოდიდ-იონის შემთხვევაში, ხოლო ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა ორჯერ აღემატება კალიუმის იოდიდის დანამატის თანაობისას, ვიდრე ნატრიუმის ფთორიდით მოდიფიცირებული შებრუნებული მიცელების

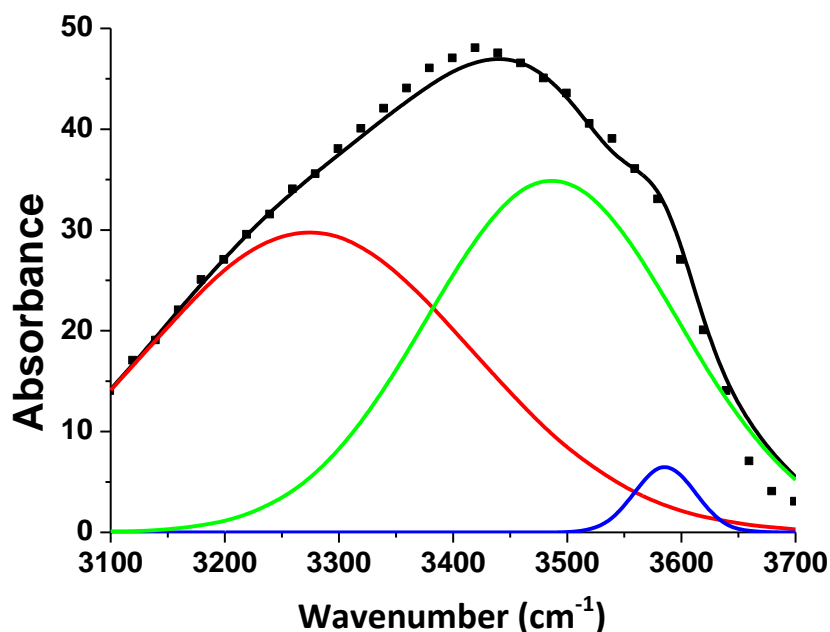
შემთხვევაში. რაც შეეხება ზან-ის ფენაში გასულ წყალს, ორივე დანამატის შემთხვევაში ის აღემატება W-ს იგივე მნიშვნელობაზე სუფთა წყლის დამატებისას შესაბამისი წყლის ფრაქციის პროცენტულ შემცველობას.

ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობის მნიშვნელოვანი მატება იოდიდ-იონის შემთხვევაში შესაძლებელია აიხსნას იმ ფაქტით, რომ ქაოტოროპული იოდიდ-იონების რადიუსი დიდია და ის ნაკლებად ჰიდრატირებულია, ამიტომ ისინი იკავებენ ზან/წყალი შეხების ზედაპირს და წყლის მოლეკულების დიდი ნაწილი გადის ზან-ის ალკილის ჯაჭვებს შორის, ხოლო კოსმოტროპული ფთორიდ-იონები გადადიან მიცელის გულის ცენტრში არსებულ წყლის ფრაქციაში ანუ თავისუფალ წყალში [159].

სისტემებში, როცა  $W=4$ , იონების გავლენის ეფექტი უკვე შემცირებულია და წყლის ფრაქციები ძირითადად გადანაწილებულია ბმულ და თავისუფალ მდგომარეობაში და მცირეა ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა. ამავდროულად თითქმის აღარ ვლინდება იოდიდ-იონებს და ფთორიდ-იონებს შორის განსხვავებული მოქმედება სხვადასხვა ტიპის წყლის თანაფარდობაზე (ნახ.21-22).



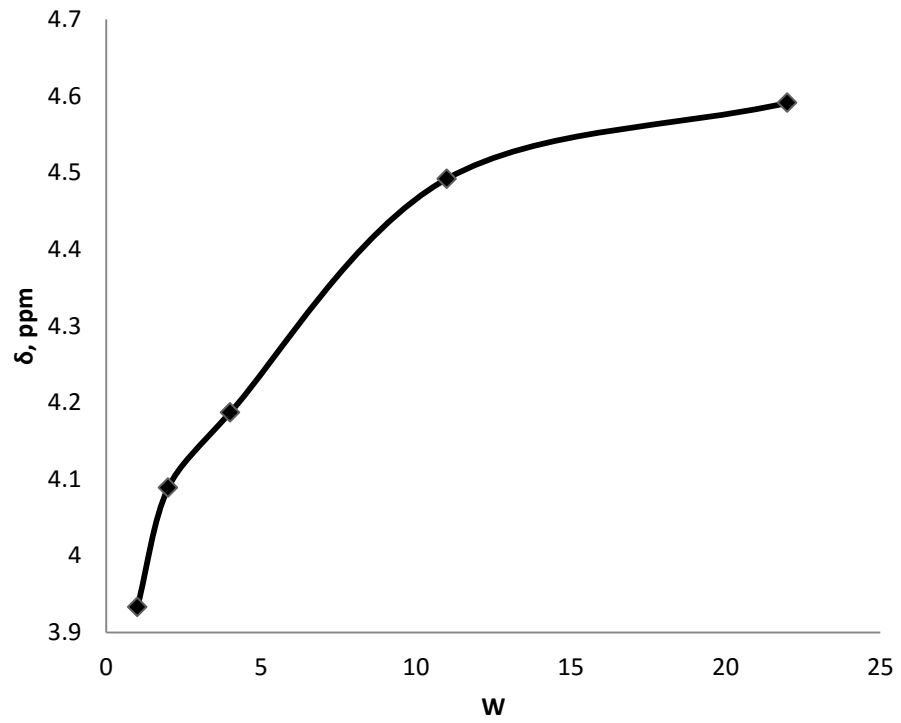
ნახ. 21. 0.05 M კალიუმის იოდინი/AOT/დეკანი შებრუნებული მიცელური სისტემის ( $W=4$ ) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.



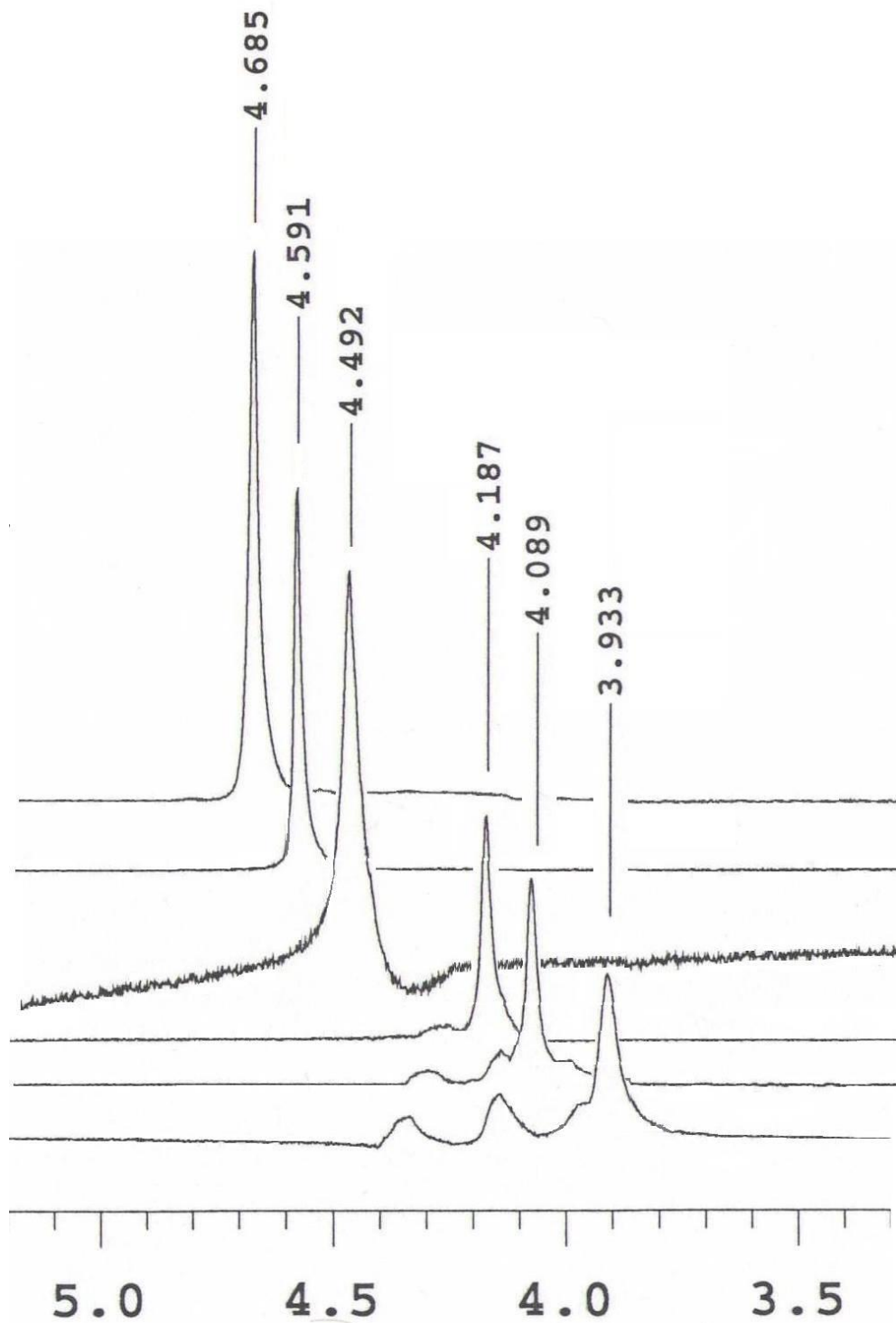
ნახ. 22. 0.05 M ნატრიუმის ფთორიდი/AOT/3-ოქტანოლი შეზღუდული მიცელური სისტემის (W=4) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.

ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპია ერთ-ერთი ყველაზე მნიშვნელოვანი მეთოდია შეზღუდულ მიცელურ სისტემებში სოლუბილიზირებული წყლის სტრუქტურის დადგენისთვის [88,89,97]. წყლის დამატება შეზღუდულ მიცელურ ხსნარზე ვერ ახდენს მნიშვნელოვან გავლენას სხვა პროტონების ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობაზე წყლის პროტონის გარდა. წყლის პროტონის მაგნიტური რეზონანსი წარმოადგენს ერთ პიკს, რომელიც მიუთითებს სხვადასხვა ტიპის წყლის მოლეკულების პროტონებს შორის სწრაფ მიმოცვლაზე. ქიმიური წანაცვლების მიღებული მნიშვნელობა წარმოადგენს სხვადასხვა ტიპის წყალში პროტონის ქიმიური წანაცვლების საშუალოს [97].

წყლის დაბალი შემცველობის პირობებში (W=1) წყლის პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა გადაწეულია მაღალი სიხშირის ველისკენ, რაც მიუთითებს მასში წყალბადური ბმების ნაკლები რაოდენობით არსებობას [108]. წყლის რაოდენობის შემდგომი ზრდით ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა მიიწევს დაბალი სიხშირის ველისკენ, რაც ადასტურებს წყალში წყალბადური ბმების რაოდენობის მკვეთრ ზრდას (ნახ. 23-24).



ნახ. 23. პროტონის ქიმიური წანაცვლების დამოკიდებულების მრუდი წყალი/ზან ცვლილების მიხედვით 0.1 M AOT/ჰექსანში სისტემაში.

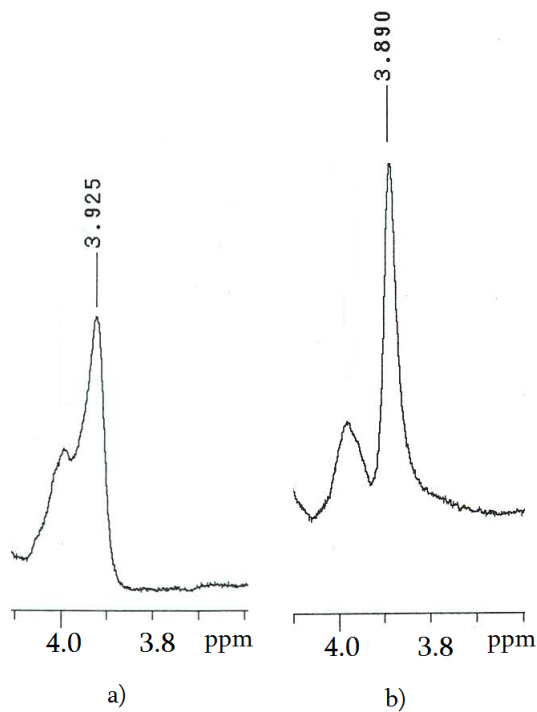


ნახ. 24. პროტონის ქიმიური წანაცვლება W-ს სხვადასხვა მნიშვნელობაზე (1-დან 33-მდე)



ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიით (NMR) მიღებული შედეგების საფუძველზე შევეცადეთ აგვეხსნა ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდით მიღებული მონაცემები.

განვიხილოთ კალიუმის იოდიდის და ნატრიუმის ფთორიდის დანამატების შემთხვევა. ნატრიუმის ფთორიდის დანამატის არსებობის შემთხვევაში წყლის ერთი და იგივე შემცველობაზე ( $W=1$ ) წყლის პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა უფრო მაღალია, ვიდრე კალიუმის იოდიდის შემთხვევაში (ნახ.25). აღნიშნული უკავშირდება მიცელის გულში თავისუფალი წყლის ფრაქციის მაღალ შემცველობას ფთორიდ-იონის შემთხვევაში. რაც უფრო მაღალია თავისუფალი წყლის რაოდენობა და ძლიერია მოლეკულებს შორის წყალბადური ბმის ურთიერთქმედება, პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა მეტად არის გადაწეული ველის დაბალი სიხშირისკენ, ანუ ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა  $\delta$ , ppm იღებს უფრო მაღალ რიცხვით მნიშვნელობას. ხოლო იოდიდ-იონის შემთხვევაში ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა შედარებით დაბალია, რაც ბმული წყლის ფრაქციის მაღალი შემცველობით შეიძლება აიხსნას [159].



ნახ. 25. პროტონის ქიმიური წანაცვლება AOT/ჰექსანი სისტემაში: a) ნატრიუმის ფთორიდის დანამატით; b) კალიუმის იოდიდის დანამატით.

### 3.4.2. არაიონური დანამატების გავლენის შესწავლა

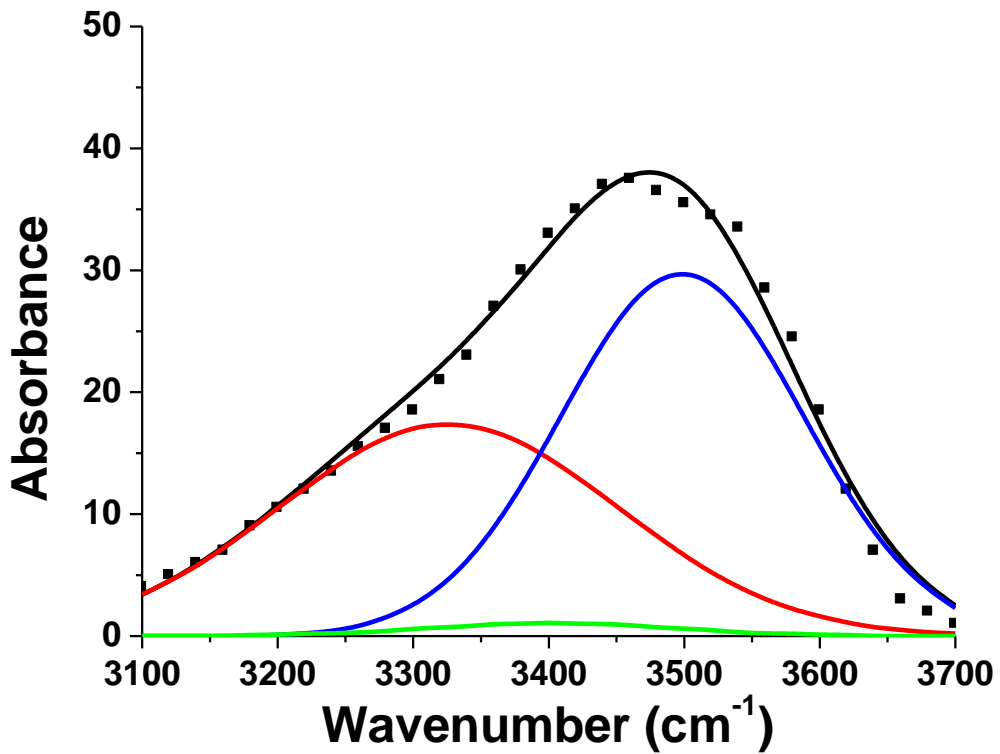
არაიონური დანამატების გავლენის გამოკვლევის მიზნით შესწავლილი იყო მიკროემულსიები, რომელებიც მზადდებოდა კოსმოტროპული გლუკოზის 0.05 M წყალხსნარის და ქაოტროპული შარდოვანას 0.05 M წყალხსნარის საფუძველზე. შესწავლილი იყო წყლის შემცველობის ორი მნიშვნელობა, სადაც წყალი/ზან-ის მოლური თანაფარდობა იყო  $W=1$  და  $W=4$ . როგორც უკვე აღვნიშნეთ, წყლის შემცველობის დაბალი მნიშვნელობის შერჩევა ექსპერიმენტისთვის განპირობებულია იმით, რომ წყლის შემცველობის შემდგომი ზრდით იზრდება მიცელების ზომები და დამატებული წყალი ძირითადად განთავსდება მიცელის გულში თავისუფალი წყლის სახით და საკმაო მანძილით არის დაშორებული ზან-ის ზედაპირს [78]. თეორიული ექსპერიმენტებით ასევე დადასტურდა, რომ მიცელის გულში არსებული წყალი უფრო მეტად იძენს მოცულობითი წყლის თვისებებს, რაც მეტად იზრდება მიცელის ზომა. O-H უბანში ცვლილებების გამოვლენის მიზნით, სპექტრი 3000-3800  $\text{cm}^{-1}$  უბანში გაუსის მორგებადობის პროგრამით დაშლილი იყო სამ ქვეპიკად. შედეგები წარმოდგენილია ნახ. 22-25.

თითოეული ფრაქციის პროცენტული მნიშვნელობა დათვლილი იყო მათი შესაბამისი პიკების ფარდობით O-H პიკის საერთო ფართობთან. შედეგები მოცემულია ცხრილი 3-ში.

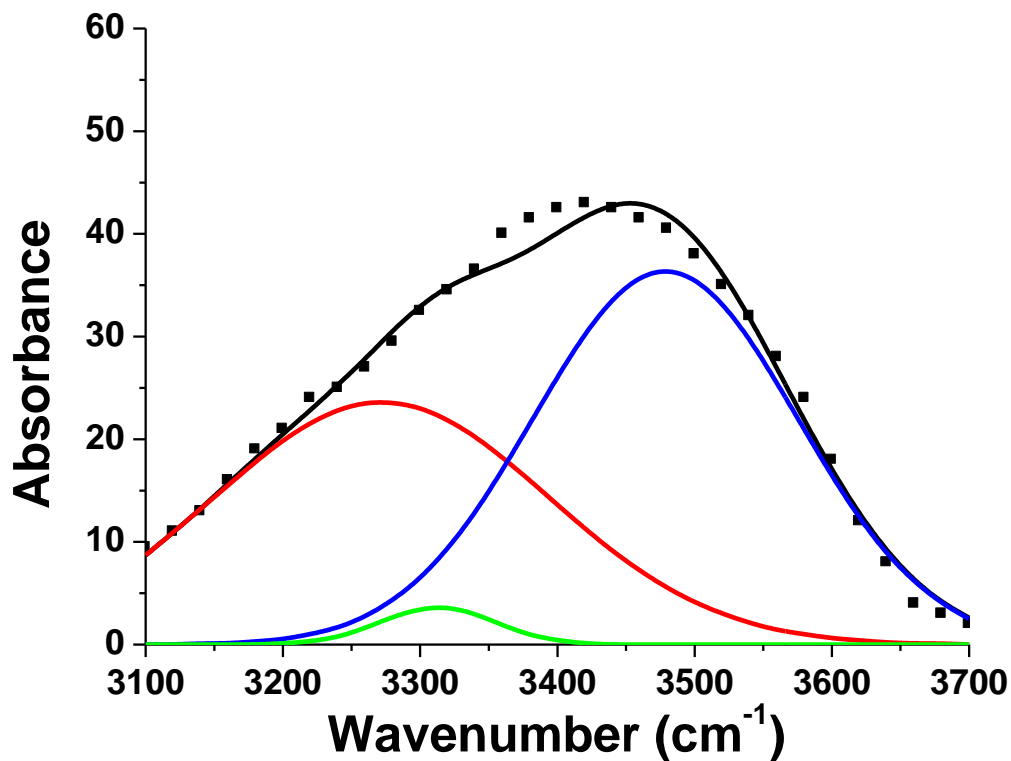
**ცხრილი 3.** თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციების პროცენტული განაწილება AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილ წყალში, 0.05 M გლუკოზისა და 0.05 M შარდოვანას თანაობისას.

შებრუნებული მიცელური სისტემა	W	წყლის ფრაქციის პროცენტული შემცველობა		
		თავისუფალი	ბმული	ზან-ის ფენაში გასული
0.05 M გლუკოზა/AOT/ჰექსანი	1	44	2	54
0.05 M გლუკოზა/AOT/ჰექსანი	4	43	2	55
0.05 M შარდოვანა/AOT/ჰექსანი	1	54	41	5
0.05 M შარდოვანა/AOT/ჰექსანი	4	61	33	6

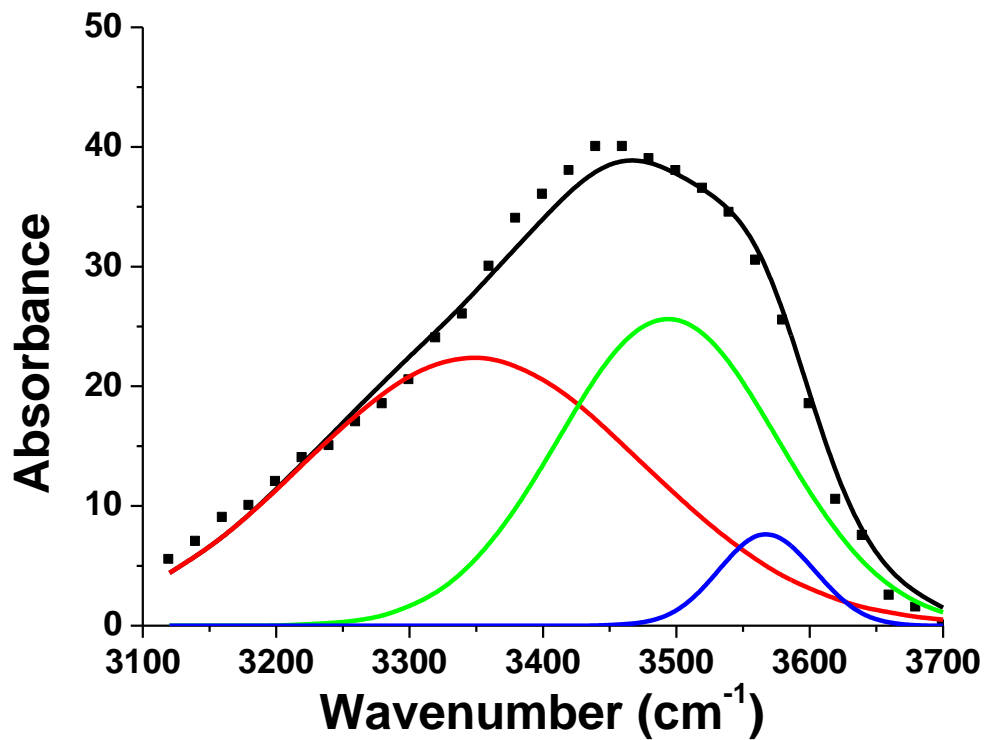
შედეგებმა აჩვენა, რომ გლუკოზის დანამატის არსებობის შემთხვევაში ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქცია წყლის შემცველობის ორივე მნიშვნელობაზე (W=1,4) აჭარბებს თავისუფალი და ბმული წყლის ფრაქციებს (ნახ.26-27).



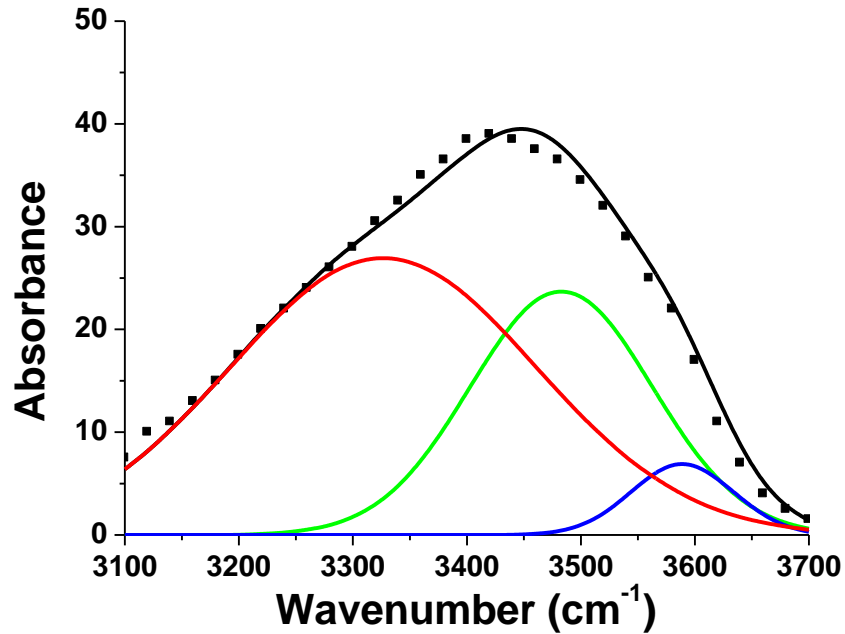
ნახ. 26. 0.05 M გლუკოზა/AOT/ჰექსანი შებრუნებული მიცელური სისტემის (W=1) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.



ნახ. 27. 0.05 M გლუკოზა/AOT/ჰექსანი შებრუნებული მიცელური სისტემის (W=4) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.



ნახ. 28. 0.05 M შარდოვანა/AOT/ჰექსანი (W=1) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.



ნახ. 29. 0.05 M შარდოვანა/AOT/ჰექსანი (W=4) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.

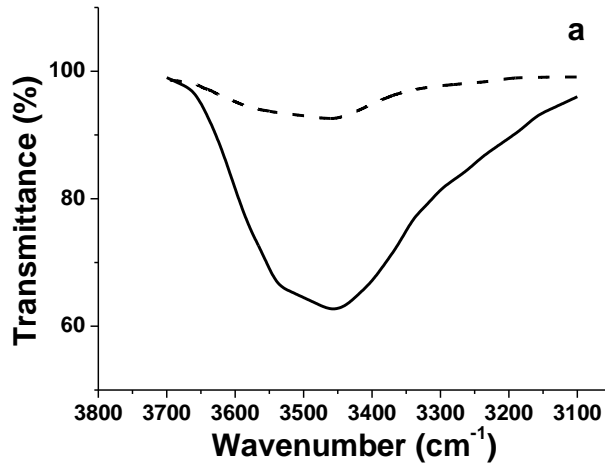
თავისუფალი წყლის ფრაქციის პროცენტული რაოდენობა წყლის შემცველობის ორივე მნიშვნელობაზე (W=1 და 4), აღემატება ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის პროცენტულ შემცველობას ქაოტროპული შარდოვანას გამოყენების შემთხვევაში. თუ შევადარებთ თავისუფალი წყლის ფრაქციის პროცენტულ შემცველობას გლუკოზის და შარდოვანას შემთხვევაში, როცა W=1 განსხვავება არ არის მნიშვნელოვანი და აღწევს 10 %-ს. თუმცა, ამ შემთხვევაში ეს განსხვავება აუცილებლად უნდა იქნას მიღებული მხედველობაში, გამომდინარე იქიდან, რომ სისტემაში W=1-ის მნიშვნელობით წყალი ძირითადად უნდა იყოს ბმულ მდგომარეობაში და თავისუფალი წყლის ფრაქციის გაზრდა 10 %-ით მიაწინებს შარდოვანას, როგორც ქაოტროპული მოქმედების ნივთიერების სპეციფიკურ გავლენას. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, ასეთი მცირე რაოდენობით წყლის შემცველობის დროს შებრუნებული მიცელის გულში, ნებისმიერი ცვლილება მხედველობაშია მისაღები.

წყლის შემცველობის ზრდით (W=4) თავისუფალი წყლის მნიშვნელობა იგივე რჩება გლუკოზის დანამატის შემთხვევაში, თუმცა იზრდება შარდოვანას შემთხვევაში.

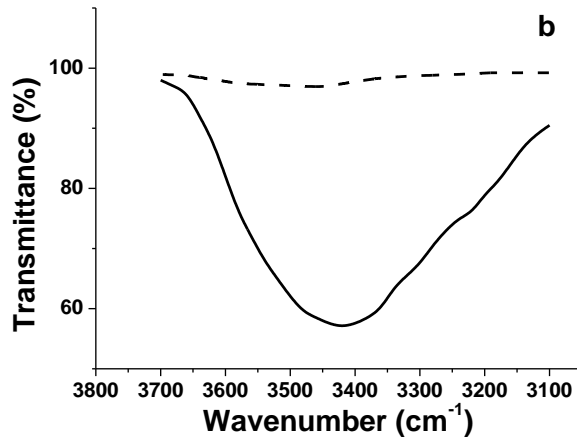
O-H ბმის შთანთქმის უბანში (3000-3800 სმ<sup>-1</sup>) გლუკოზის და შარდოვანას შთანთქმის O-H პიკის შთანთქმასთან ზედდების გამორიცხვის მიზნით გადავიღეთ AOT-ის ჰექსანში სპექტრი, გლუკოზის და შარდოვანას დანამატით წყლით და უწყლოდ. ამ მიზნით, გლუკოზის და შარდოვანას 0.05 M ხსნარები შევიტანეთ სინჯარებში, W=1 და

W=4 შესაბამისი რაოდენობებით. დავაყოვნეთ ამოსაშრობად. წყლის აორთქლების შემდეგ გლუკოზის და შარდოვანას მშრალ ნაშთს დავამატეთ AOT-ის ხსნარი ჰექსანში, დავაყოვნეთ 24 საათის განმავლობაში. შევანჯღრიეთ რამდენჯერმე ენერგიულად 15-20 წამის განმავლობაში.

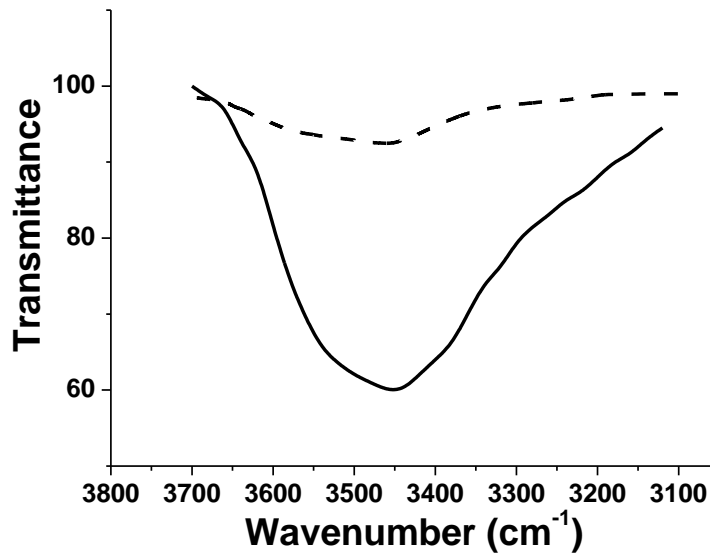
სპექტრების ანალიზის შედეგად დადგინდა, რომ დანამატმა არ გამოავლინა შთანთქმა 3000-3800  $\text{cm}^{-1}$  უბანში. ნახ. 30-31-დან ჩანს გლუკოზის დანამატის შემთხვევაში მიღებული შედეგი. ნახ.32-33 წარმოდგენილია შარდოვანას დანამატის გავლენა.



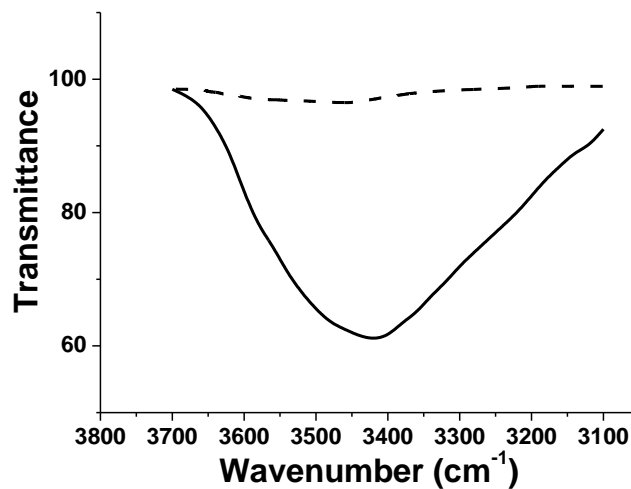
ნახ. 30. AOT-ის შებრუნებული მიკროემულსიების IR სპექტრი გლუკოზის დანამატით. წყვეტილი მრუდი შეესაბამება მშრალ გლუკოზს AOT/ჰექსანის ხსნარში. მთლიანი მრუდი შეესაბამება გლუკოზის წყალხსნარს AOT/ჰექსანის ხსნარში (W=1).



ნახ. 31. AOT-ის შებრუნებული მიკროემულსიების IR სპექტრი გლუკოზის დანამატით. წყვეტილი მრუდი შეესაბამება მშრალ გლუკოზს AOT/ჰექსანის ხსნარში. მთლიანი მრუდი შეესაბამება გლუკოზის წყალხსნარს AOT/ჰექსანის ხსნარში (W=4).



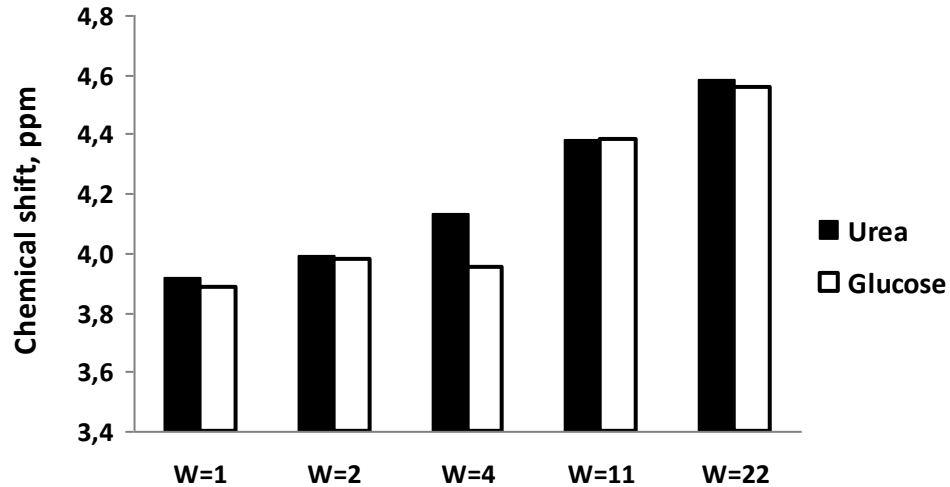
ნახ. 32. AOT-ის შებრუნებული მიკროემულსიების IR სპექტრი შარდოვანას დანამატით. წყვეტილი მრუდი შეესაბამება მშრალ შარდოვანას AOT/ჰექსანის ხსნარში. მთლიანი მრუდი შეესაბამება შარდოვანას წყალხსნარს AOT/ჰექსანის ხსნარში (W=1).



ნახ. 33. AOT-ის შებრუნებული მიკროემულსიების IR სპექტრი შარდოვანას დანამატით. წყვეტილი მრუდი შეესაბამება მშრალ შარდოვანას AOT/ჰექსანის ხსნარში. მთლიანი მრუდი შეესაბამება შარდოვანას წყალხსნარს AOT/ჰექსანის ხსნარში (W=4).



შესწავლილ მიკროემულსიებში (გლუკოზის და შარდოვანას თანაობისას) ბირთულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიით გამოვლინდა, რომ წყლის შემცველობის ზრდით, პროტონის ქიმიური წანაცვლება გადაინაცვლებს დაბალი სიხშირისკენ, თუმცა ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობები უფრო მაღალია შარდოვანას შემთხვევაში, ვიდრე წყლის შესაბამის შემცველობაზე გლუკოზის შემთხვევაში (ნახ.34).



ნახ. 34. პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობები შარდოვანას ■ და გლუკოზის □ დანამატის არსებობისას.

ამ შედეგის ასახსნელად ჩვენ დავეყრდენით მაიტრას ფუნდამენტურ ნაშრომს [97]. ამ კვლევაში ნაჩვენებია, რომ მიცელის წყლიან გულში ბმული წყლის ფრაქციის ზრდა იწვევს პროტონის წანაცვლებას მაღალი სიხშირის ველისკენ და მიღებული ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა სხვადასხვა მდგომარეობაში მყოფი წყლის შესაბამისი პროტონების ქიმიური წანაცვლებების ჯამის ტოლია. ბმული წყალი ქიმიურ წანაცვლებას გადასწევს მაღალი სიხშირის ველისკენ, მაშინ როცა თავისუფალი წყალი გადაინაცვლებს მას დაბალი სიხშირის ველისკენ და უახლოვდება მოცულობითი წყლის მაჩვენებელს. ამის საფუძველზე ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა შარდოვანას დანამატის შემთხვევაში უფრო მაღალია მიცელის გულში თავისუფალი წყლის მაღალი შემცველობის გამო.

აღსანიშნავია, რომ მაიტრას სტატიაში [97] არ არის გათვალისწინებული ზან-ის ფენაში გასული წყალი, რაც სწორი დაშვებაა სუფთა წყლის შემთხვევაში, სადაც ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა უმნიშვნელოა (4 %). მაგრამ გლუკოზის დანამატის შემთხვევაში ამ ფრაქციის შემცველობა საკმაოდ დიდია. ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობების დაბალი მაჩვენებელი გლუკოზის დანამატის შემთხვევაში, განსხვავებით შარდოვანასგან, შესაძლოა აიხსნას ზან-ის ფენაში გასული წყლის მნიშვნელოვანი რაოდენობის არსებობით [160].

### 3.5. ტეტრაეთილენგლიკოლ მონო დოდეცილის ეთერის (Brij-30) საფუძველზე მომზადებული წყალი-ზეთში მიკროემულსიის სტრუქტურის შესწავლა

#### 3.5.1. მარილების დანამატების გავლენის შესწავლა

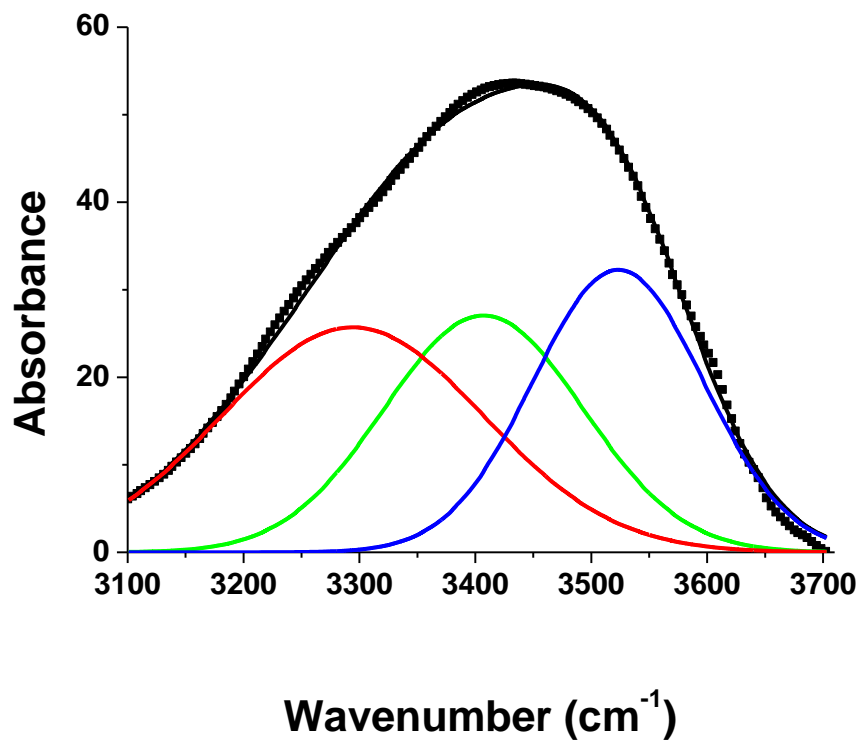
იონურ დანამატებად გამოვიყენეთ კოსმოტროპული ნატრიუმის ფთორიდი და ქაოტროპული კალიუმის იოდიდი. განსხვავებით არაიონური დანამატებისგან, იონური დანამატების შემთხვევაში, როცა  $W=1$ -ს გამოვლინდა მკვეთრი ცვლილებები თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციების პროცენტულ შემცველობებს შორის (ცხრილი 6).

**ცხრილი 6.** თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციების პროცენტული განაწილება Brij-30-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილ წყალში, სუფთა წყლის, 0.05 M ნატრიუმის ფთორიდისა და 0.05 M კალიუმის იოდიდის თანაობისას.

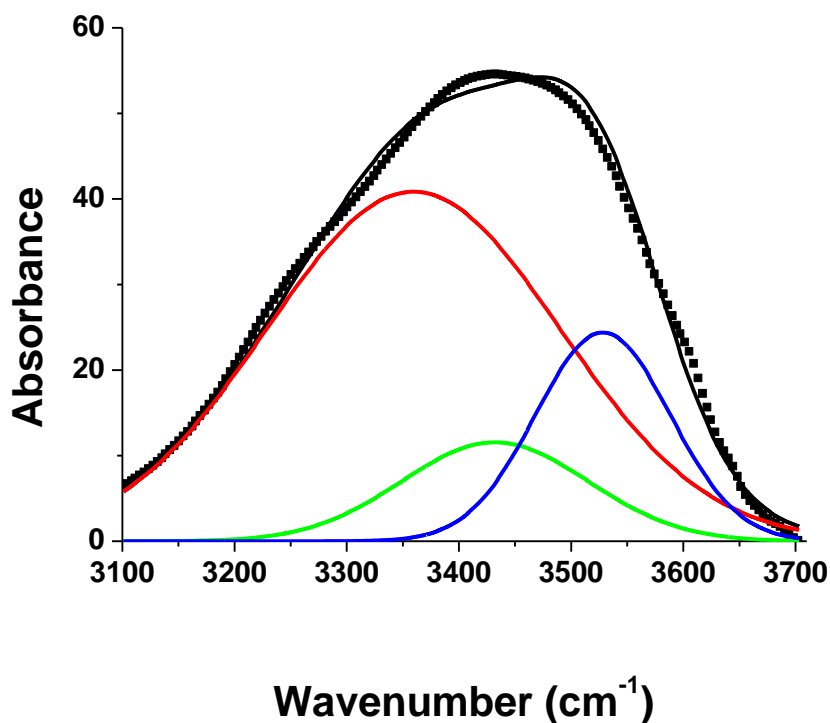
შებრუნებული მიცელური სისტემა $W=1$	წყლის ფრაქციის პროცენტული შემცველობა		
	თავისუფალი	ბმული	ზან-ის ფენაში გასული
წყალი/Brij-30/ჰექსანი	46	47	7
0.05 M ნატრიუმის ფთორიდი/Brij-30/ჰექსანი	37	31	32
0.05 M კალიუმის იოდიდი/Brij-30/ჰექსანი	68	13	19

როგორც ცხრილიდან ჩანს, ნატრიუმის ფთორიდის დანამატის შემთხვევაში თავისუფალი წყლის რაოდენობა მცირდება, ხოლო საკმაოდ იზრდება კალიუმის იოდიდის შემთხვევაში. ორივე დანამატის შემთხვევაში მცირდება ბმული წყლის რაოდენობა სუფთა წყალთან შედარებით და იზრდება ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა. კალიუმის იოდიდის დანამატის თანაობისას საკმაოდ მაღალია თავისუფალი წყლის რაოდენობა, რაც შეიძლება აიხსნას იმით, რომ იოდიდ-იონის დიდი რადიუსის გამო ისინი განთავსდება ზან/წყალი ზედაპირთან, ზღუდავს რა წყლის მოლეკულების დაკავშირებას ზან-ის თავურ ჯგუფებთან და შედეგად იზრდება თავისუფალი წყლის ფრაქცია შებრუნებულ მიცელაში. ხოლო მცირე ზომის ფთორიდ-იონი ნაკლებად უშლის ხელს წყლის მოლეკულების დაკავშირებას ზან-ის თავურ ჯგუფებთან და დაახლოებით თანაბრად ნაწილდება სამივე მდგომარეობაში მყოფი წყალი (ნახ. 35-36).

უნდა აღნიშნოს, რომ იოდიდ- და ფთორიდ-იონების გავლენა Brij-30-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურაზე განსხვავდება AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში მყოფი წყლის სტრუქტურისაგან იგივე იონების თანაობისას. აღნიშნული განსხვავება შეიძლება აიხსნას ზან-ების AOT-ის და Brij-30-ის თავური ჯგუფების განსხვავებული ბუნებით და იონური ნივთიერებების განსხვავებული ურთიერთქმედებით ზან-ის პოლარულ თავურ ჯგუფებთან.



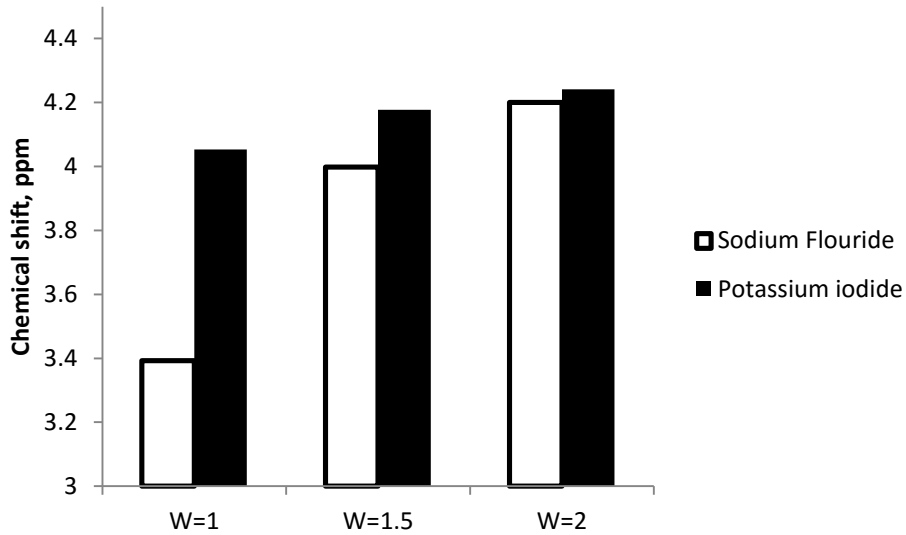
ნახ. 35. 0.05 M ნატრიუმის ფთორიდი/Brij-30/ჰექსანი (W=1) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.



ნახ. 36. 0.05 M კალიუმის იოდოდი/Brij-30/ჰექსანი (W=1) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.

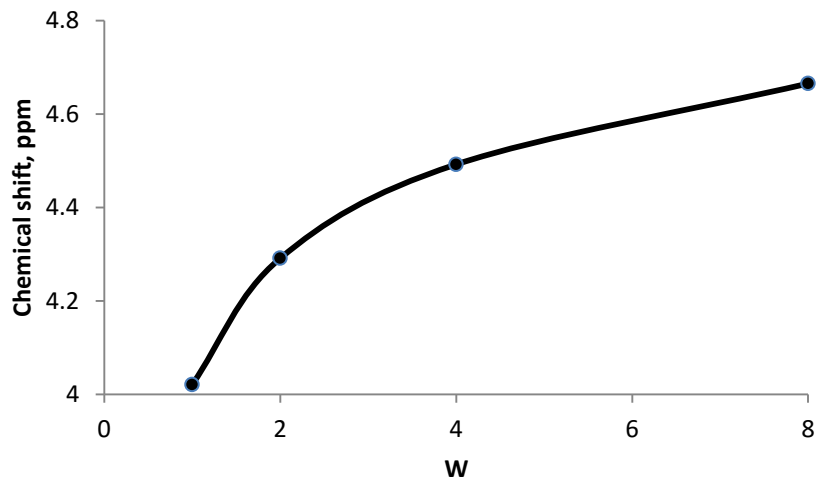
იგივე სისტემების შესწავლისას ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიით შესაძლებელი გახდა ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით მიღებული შედეგების დადასტურება.

როგორც აღმოჩნდა, ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა სისტემაში ნატრიუმის ფთორიდის დამატებისას არის უფრო ნაკლები, ვიდრე კალიუმის იოდიდის დანამატისას (ნახ. 37), რაც შესაძლებელია აიხსნას იმით, რომ W=1-იან სისტემაში კალიუმის იოდიდის დანამატისას მაღალია თავისუფალი წყლის შემცველობა, რაც განაპირობებს ქიმიური წანაცვლების გადაწევას დაბალი სიხშირის ველისკენ და მეტად უახლოვდება მოცულობითი წყლის მნიშვნელობას. ხოლო ნატრიუმის ფთორიდის დანამატის შემთხვევაში კი ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობები უფრო ნაკლებად გადაინაცვლებს დაბალი სიხშირის ველისკენ, რაც მასში ბმული წყლის შემცველობის ზრდაზე მიუთითებს [161].



ნახ. 37. პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობების დიაგრამა ნატრიუმის ფთორიდისა □ და კალიუმის იოდიდის ■ დანამატის თანაობისას Brij-30-ის შებრუნებულ მიცელებში.

Brij-30-ის საფუძველზე მომზადებულ მიკროემულსიებში წყლის რაოდენობის მატებით შესაბამისად იზრდება ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა და წყლის მაღალ შემცველობაზე უახლოვდება მოცულობითი წყლის მაჩვენებელს.



ნახ. 38. პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობის ცვლილების დამოკიდებულება წყლის შემცველობაზე.

ინფრაწითელი კვლევებით ასევე გამოვლინდა წყლის სხვადასხვა ფრაქციის პროცენტულ შემცველობას შორის ცვლილებები (ცხრილი 7).

**ცხრილი 7.** თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის შემცველობა Brij-30-ის მიცელებში ჩაჭერილ წყალში დანამატების გარეშე.

შებრუნებული მიცელური სისტემა	W	წყლის ფრაქციის პროცენტული შემცველობა		
		თავისუფალი	ბმული	ზან-ის ფენაში გასული
წყალი/Brij-30/ჰექსანი	1	45	47	8
	2	48	40	12
	4	52	38	10

როგორც ცხრილიდან ჩანს, W-ს მატებით იზრდება თავისუფალი წყლის შემცველობა და მცირდება ბმული წყლის რაოდენობა (თუმცა ცვლილებები არაა მკვეთრი, როგორცაა იონების თანაობისას). ამასთან, იზრდება სხვაობა თავისუფალ და ბმული წყლის რაოდენობებს შორის, ასევე წყლის შემცველობის სამივე მნიშვნელობაზე დაახლოებით ერთნაირია ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა და არის მცირე. მიღებული შედეგები კარგ კორელაციაშია ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიით მიღებულ მონაცემებთან, სადაც წყლის რაოდენობის ზრდით იზრდება ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა და მეტად უახლოვდება მოცულობითი წყლის მნიშვნელობას.

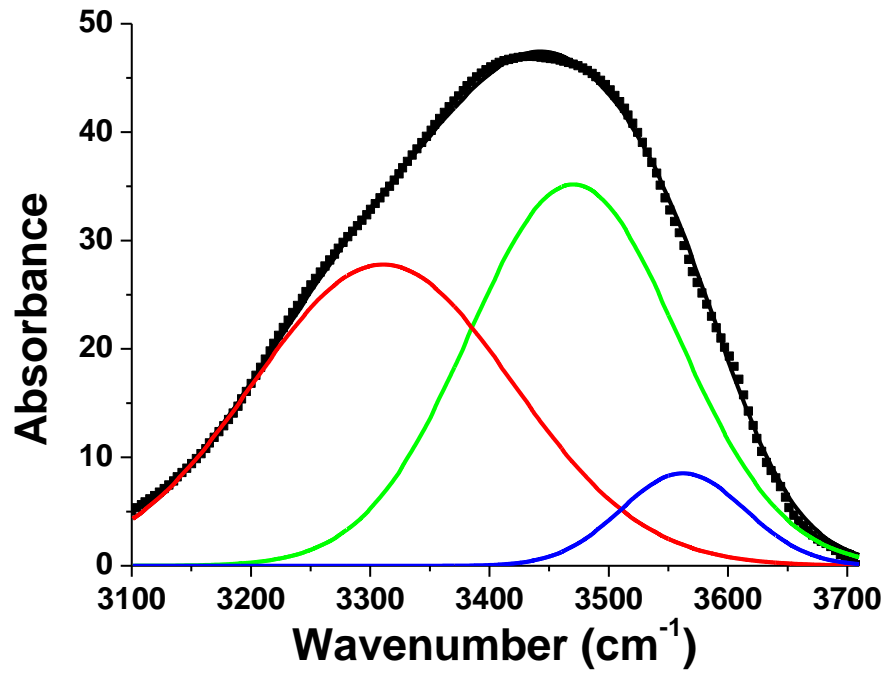
განვიხილოთ შებრუნებული მიცელური სისტემა, მოდიფიცირებული იონური დანამატებით ნატრიუმის აცეტატისა და კალიუმის პერქლორატის 0.05M წყალხსნარებით. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული კვლევები აჩვენებს, რომ თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს შორის თანაფარდობა სუფთა წყლის შემთხვევაში ახლოს არის იგივე თანაფარდობასთან აცეტატის იონების თანაობისას Brij-30-ის შებრუნებული მიცელების გულში (ცხრილი 8).

**ცხრილი 8.** თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის შემცველობა Brij-30-ის მიცელებში ჩაჭერილ წყალში ნატრიუმის აცეტატისა და კალიუმის პერქლორატის თანაობისას.

შებრუნებული მიცელური სისტემა	წყლის ფრაქციის პროცენტული შემცველობა		
	თავისუფალი	ბმული	ზან-ის ფენაში გასული
წყალი/Brij-30/ჰექსანი	46	47	7
0.05 M ნატრიუმის აცეტატი/Brij-30/ჰექსანი	41	46	13
0.05 M კალიუმის პერქლორატი/Brij-30/ჰექსანი	68	25	7

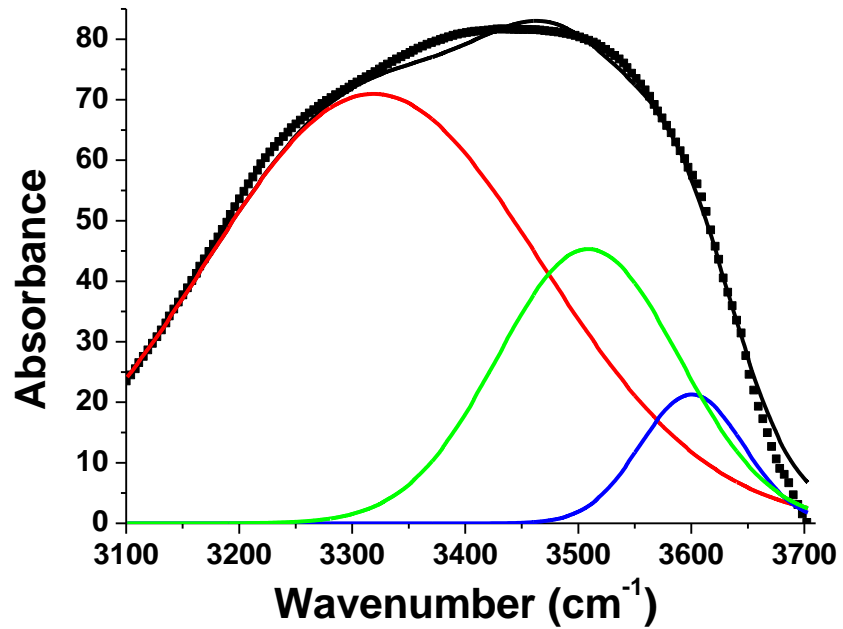
ცხრილი 8 გვიჩვენებს, რომ თავისუფალი წყლის ფრაქცია იზრდება ~1.7-ჯერ პერქლორატ-იონების თანაობისას, ვიდრე ამას ადგილი აქვს აცეტატის შემთხვევაში. ამავე დროს ბმული წყლის ფრაქცია 2-ჯერ ნაკლებია პერქლორატ-იონების შემთხვევაში, ვიდრე აცეტატ-იონების თანაობისას (ნახ.39-41).

ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით მიღებული შედეგები კარგ კორელაციაშია NMR-ის შედეგებთან. ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდით დადგინდა, რომ ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა მეტია პერქლორატის შემთხვევაში, ვიდრე აცეტატის იონების თანაობისას სხვადასხვა წყალი/ზანი თანაფარდობისას. როგორც ცნობილია, თავისუფალი წყლის მეტი შემცველობისას ქიმიური წანაცვლება მეტად გადაინაცვლებს დაბალი სიხშირის ველისკენ [97]. გამომდინარე აქედან, თავისუფალი წყლის ფრაქციის მეტი რაოდენობით არსებობა წყლის გულში პერქლორატის თანაობისას იწვევს  $\delta$ -ს უფრო ინტენსიურ გადანაცვლებას დაბალი სიხშირის ველისკენ. შესაბამისად  $\delta$ -ს მნიშვნელობა მეტია პერქლორატ-იონების თანაობისას, ვიდრე აცეტატ-იონების შემთხვევაში.

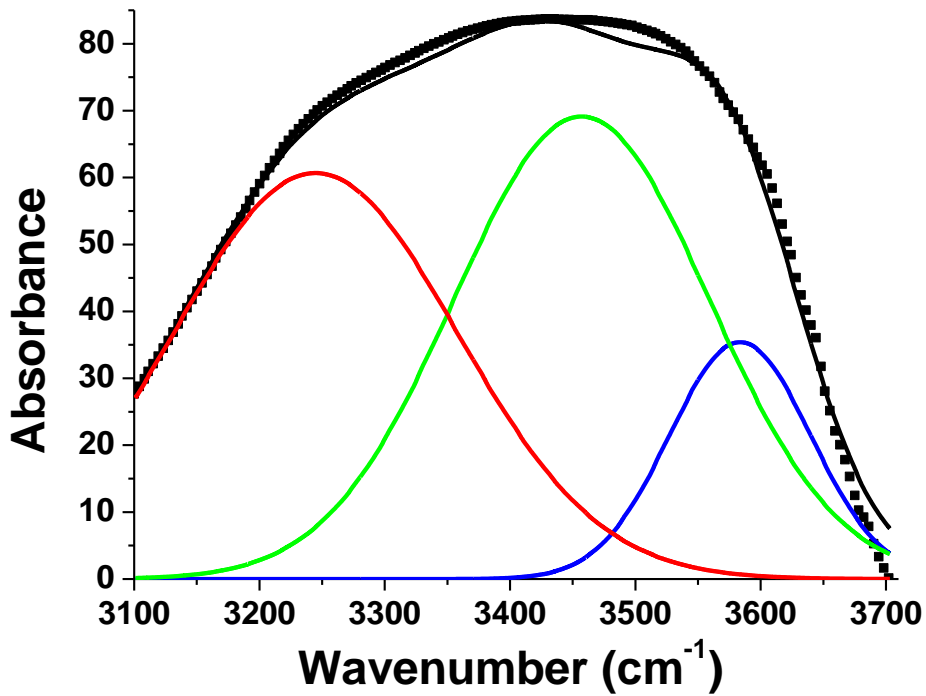


ნახ. 39. წყალი/Brij-30/ჰექსანი (W=1) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.

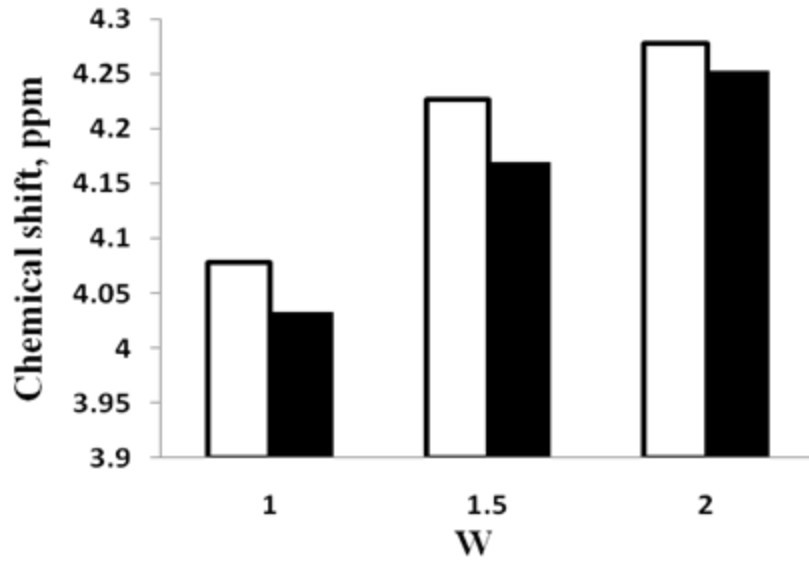




ნახ. 40. კალიუმის პერქლორატი/Brij-30/ჰექსანი (pH=7.8; W=1) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.



ნახ. 41. ნატრიუმის აცეტატი/Brij-30/ლეცინი (pH=7.8; W=1) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.



ნახ. 42. ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობების დიაგრამა W-ს მიხედვით კალიუმის პერქლორატისა □ და ნატრიუმის აცეტატის ■ დანამატის თანაობისას.

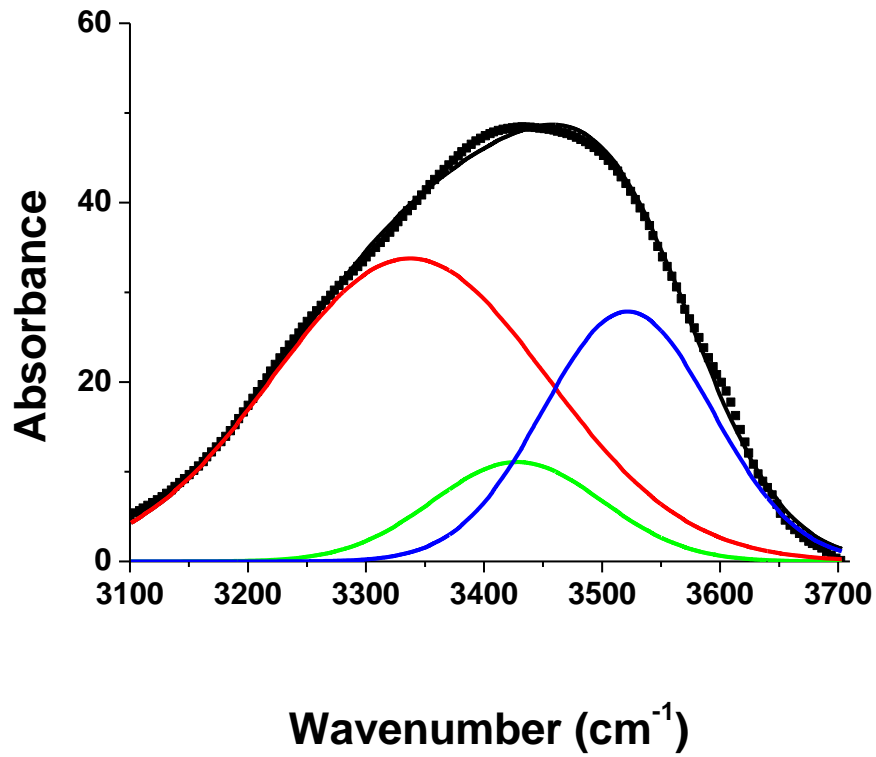
### 3.5.2. არაიონური დანამატების გავლენის შესწავლა

Brij-30-ის შებრუნებულ მიკროემულსიებში სოლუბილიზირებული წყლის სტრუქტურის კვლევა ჩატარდა ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით. არაიონურ კოსმოტროპულ და ქაოტროპულ დანამატებად შერჩეული იყო გლუკოზა და შარდოვანა. შესწავლა მოხდა W-ს ორ მნიშვნელობაზე W=1 და W=4. მიღებული სპექტრების დაშლა მოხდა O-H შთანთქმის უბანში, 3000-3800 სმ<sup>-1</sup>. ამ უბანში მიღებული პიკი იშლებოდა გაუსის მორგებადობის პროგრამით სამ ქვეპიკად მონტე-კარლოს მეთოდით. თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის პროცენტული შემცველობა გამოთვლილია თითოეული ტიპის წყლის შესაბამისი პიკის ფართობის ფარდობით O-H პიკის საერთო ფართობთან. შედეგები მოცემულია ცხრილი 9-ში.

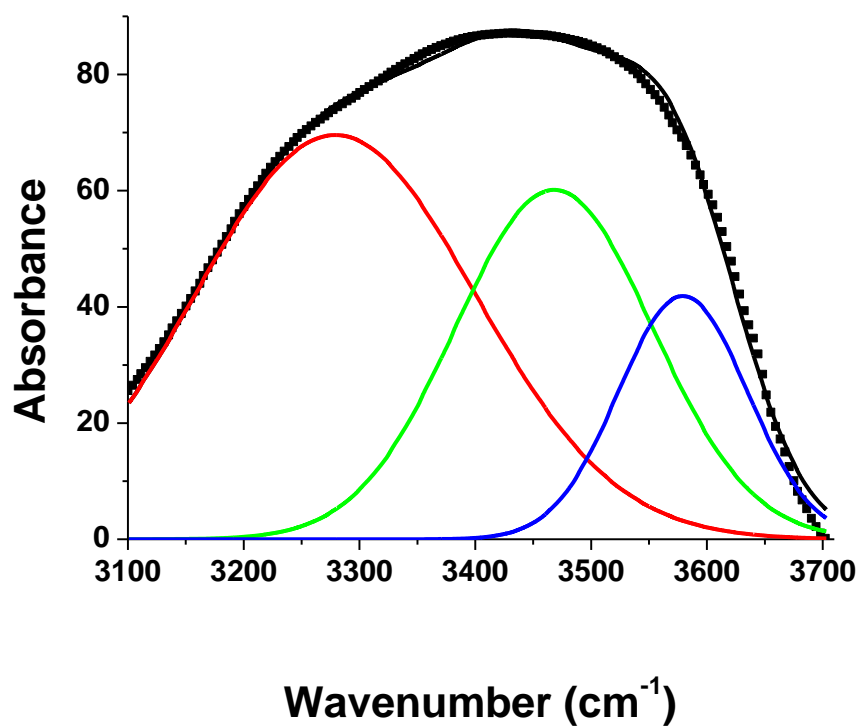
**ცხრილი 9.** თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციების პროცენტული განაწილება Brij-30-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილ წყალში, სუფთა წყლის, 0.05 M ნატრიუმის ფთორიდისა და 0.05 M კალიუმის იოდიდის თანაობისას.

შებრუნებული მიცელური სისტემა	W	ფრაქციის პროცენტული შემცველობა		
		თავისუფალი	ბმული	ზან-ის ფენაში გასული
0.05 M გლუკოზა/Brij-30/ჰექსანი	1	58	12	30
0.05 M გლუკოზა/Brij-30/ჰექსანი	4	52	33	15
0.05 M შარდოვანა/Brij-30/ჰექსანი	1	58	31	11
0.05 M შარდოვანა/Brij-30/ჰექსანი	4	60	24	16

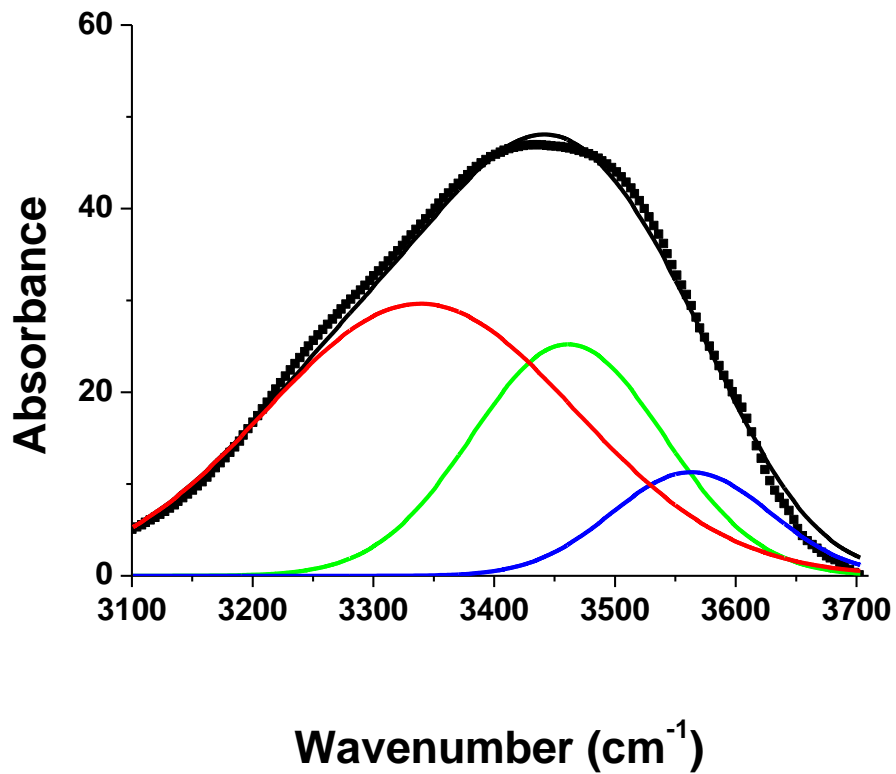
ცხრილი 9-ში მოცემულ შედეგებში დაიკვირვება თავისუფალი წყლის შემცველობის ერთნაირი მნიშვნელობა ყველა სისტემაში. სავარაუდოა, რომ არაიონური დანამატების გავლენა არაიონური ზან-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურაზე საკმაოდ სუსტია (ნახ. 43-46).



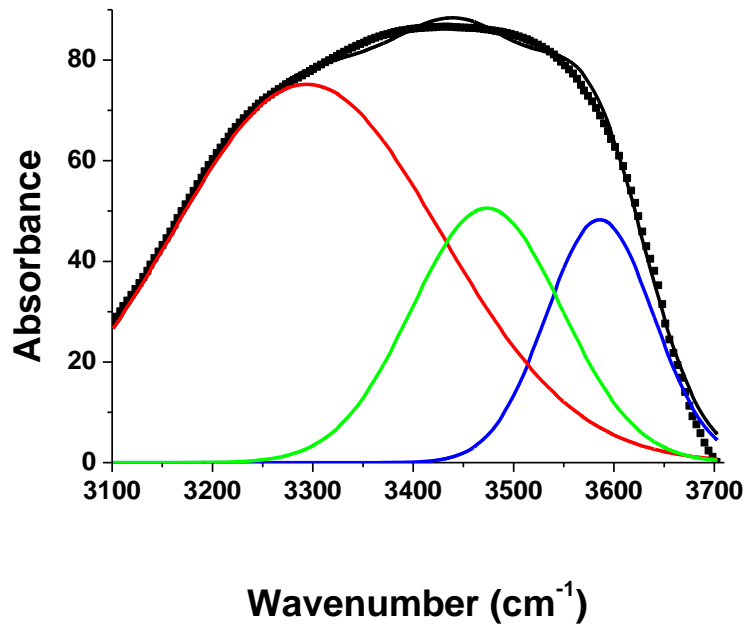
ნახ. 43. 0.05 M გლუკოზა/Brij-30/ჰექსანი (W=1) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.



ნახ. 44. 0.05 M გლუკოზა/Brij-30/ჰექსანი (W=4) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.



ნახ. 45. 0.05 M შარდოვანა/Brij-30/ჰექსანი (W=1) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.



ნახ. 46. 0.05 M შარდოვანა/Brij-30/ჰექსანი (W=4) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.

იგივე სისტემები შესწავლილი იყო ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიის მეთოდის გამოყენებით. შედეგების მიხედვით (ცხრილი 10) ჩანს, რომ გლუკოზას და შარდოვანას დანამატს არ შეაქვს ცვლილებები ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობებში. მიღებული შედეგები ადასტურებს ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით მიღებულ მონაცემებს. აღნიშნულ სისტემაში W-ს ცვლილება ხდებოდა ზან-ის კონცენტრაციის მუდმივობის პირობებში წყლის რაოდენობის მატებით.

ცხრილი 10. პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობები Brij-30-ის შებრუნებულ მიცელებში გლუკოზის და შარდოვანას თანაობისას.

შებრუნებული მიცელური სისტემა	ქიმიური წანაცვლება, ppm		
	W=1	W=2	W=4
0.05 M გლუკოზა/Brij-30/ჰექსანი	4.061	4.263	4.497
0.05 M შარდოვანა/Brij-30/ჰექსანი	4.064	4.263	4.491



## დასკვნები

- ინფრაწითელი და ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდებით შესწავლილია AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურაზე კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონების გავლენა. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული კვლევის მიხედვით იოდიდ-იონის დანამატის შემთხვევაში ნატრიუმის ბის(ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის შებრუნებული მიკროემულსიების წყლის ჯიბეებში თავისუფალი წყლის რაოდენობა ბევრად მცირეა (19 %), ვიდრე ფთორიდ-იონის თანაობისას (63 %). ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული გაზომვების თანახმად წყალი/ზან ერთნაირი თანაფარდობისას ( $W=1$ ) ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა ფთორიდ-იონის თანაობისას ( $\delta=3.925$ ) აჭარბებს იოდიდ-იონის დანამატის შემთხვევაში მიღებულ შედეგს ( $\delta=3.890$ ). აღნიშნული მიუთითებს სისტემაში მეტი რაოდენობით თავისუფალი წყლის არსებობაზე და ადასტურებს ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით მიღებულ შედეგებს.
- ინფრაწითელი და ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდებით შესწავლილია AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურაზე არაიონური კოსმოტროპული და ქაოტროპული დანამატების გავლენა.  $W$ -ის ზრდით 1-დან 22-მდე წყლის პროტონულ-მაგნიტური რეზონანსის ქიმიური წანაცვლება გადაინაცვლებს დაბალი სიხშირისკენ. ამასთან ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობები ქაოტროპული შარდოვანას თანაობისას უფრო მაღალია, ვიდრე კოსმოტროპული გლუკოზის დანამატის შემთხვევაში  $W$ -ს გამოკვლეულ დიაპაზონში. აქედან გამომდინარე, შარდოვანა ხელს უწყობს შებრუნებულ მიკროემულსიებში თავისუფალი წყლის ფორმირებას, მაგრამ გლუკოზა ზან-ის ფენაში გასული წყლის წარმოქმნას აძლიერებს, რაც დადასტურებულია OH ბმის ვიბრაციული შთანთქმის სპექტრის მონტე კარლოს მეთოდით თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებად დაშლით  $3000-3800 \text{ სმ}^{-1}$  უბანში.
- არაიონური დანამატები (გლუკოზა და შარდოვანა) არ ახდენენ მკვეთრ გავლენას ტეტრაეტილენ გლიკოლ მონოლოდეცილის ეთერის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სხვადასხვა ფრაქციის თანაფარდობაზე. წყლის შემცველობის დაბალ მნიშვნელობაზე თავისუფალი წყლის რაოდენობა დაახლოებით ერთნაირია როგორც კოსმოტროპული გლუკოზის, ასევე ქაოტროპული შარდოვანას თანაობისას. ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიით მიღებულმა შედეგებმაც აჩვენა წყლის სხვადასხვა შემცველობაზე პროტონის ქიმიური წანაცვლების ერთნაირი მნიშვნელობები განსხვავებული ბუნების არაიონური დანამატების გავლენით.

- არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ტეტრაეთილენ გლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიკროემულსიების წყლის გულში იონური დანამატების შეტანის შედეგად გამოვლინდა, რომ იოდიდ-იონის გავლენით თავისუფალი წყლის ფრაქციის შემცველობა არის მაღალი (68 %), ვიდრე ფთორიდ-იონის შემთხვევაში (31 %), რაც კარგ კორელაციაშია ქიმიური წანაცვლების შესაბამის მნიშვნელობებთან იგივე სისტემაში, კერძოდ  $\delta=4.053$  იოდიდ-იონების თანაობისას და აჭარბებს ფთორიდ-იონების დანამატისას მიღებულ მნიშვნელობას ( $\delta=3.973$ ).
- შედეგები სასარგებლო იქნება ნანოდრმულებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის, კერძოდ, ბიოსისტემებში სოლუბილიზირებული წყლის სტრუქტურის კვლევის სფეროში, წყალი/ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება ფაზათაშორის ზედაპირთან ანუ იონურ ცენტრებთან წყლის სტრუქტურის დადგენის საქმეში. შედეგები მნიშვნელოვანია მიკროემულსიების, როგორც კოლოიდური ქიმიის ერთ-ერთი მეტად საინტერესო სისტემის შეცნობისათვის.

## გამოყენებული ლიტერატურა

1. Schulman, J. H., Hoar, T. P.: Transparent water-in-oil dispersions: The oleopathic hydro-micelle, *Nature*, 1943, 152, 102-103.
2. Winsor, P.A.: *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*, Butterworths Scientific Publ. Ltd., London. 1954, 1. Aufl. IX, 270 S., gebd. 40 s
3. Najjar, R.: *Microemulsions – An introduction to properties and applications*, Publ.InTech, Rijeka, Croatia, 2012, 262 p. (references cited therein)
4. Saito, H., Shinoda, K.: The solubilization of hydrocarbons in aqueous solutions of nonionic surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 1967, 24, 1, 10-15.
5. Moulik S.R., Rakshit A.K.: Physicochemistry and applications of microemulsions, *J.Surface Sci.Technol*, 2006, 22, 3-4, 159-186. (references cited therein)
6. Danielsson, I; Lindman, B.: The definition of microemulsion, *Colloids Surf. A* 1981, 3, 4, 391-392.
7. Tadros, Th., F: *Applied Surfactants Principles and Applications*, Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, p.645
8. Moulik S.P., Poul B.K.: Structure, dynamics and transport properties of microemulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1998, 78, 2, 99-195.
9. Frontell K., Hernqvist L., Larsson K., and Sjoblom J.: On structural relations between lipid mesophases and isotropic reversed micellar (L2) solutions, *Colloid Inteface Sci.*, 1983, 93, 2, 453-460.
10. Koper G.J.M., Sager W.F.C., Smeets J. and Bedeaux D.: Aggregation in Oil-Continuous Water/Sodium Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate/Oil Microemulsions, *J.Phys.Che.*, 1995, 99, 35 13291-13300.
11. Winsor P.A.: Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes, *Trans.Faraday Soc.*, 1948, 44, 376-398.
12. Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg B., Lindman, B.: *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. West Sussex, England, 2002, John Wiley & Sons, Ltd, p.547.
13. Mitchell, D.J., Ninham B.W.: Micelles, vesicles and microemulsions. *J.Chem. Soc., Faraday Trans. II*. 1981, 77, 601-629.
14. Rosen, M., J., Dahanayake, M.: *Industrial utilization of surfactants: principles and practice*, Urbana, Illinois, mcs Press, 2000, p.176.
15. Os, N. M. van.: *Nonionic Surfactants: Organic Chemistry*, New York, CRC Press, Marcel Dekker, INC. 1998, p.312.
16. Kwak, J. C. T.: *Polymer-surfactant Systems*, Halifax, CRC Press, Marcel Dekker, Inc., 1998, p.482.
17. Hill, R. M.: *Silicone Surfactants*, NY, Marcel Dekker, Inc., 1999, p.376.
18. Malmsten, M.: *Surfactants and Polymers in Drug Delivery*, NY, Marcel Dekker, Inc., 2002, p.368
19. Esumi, K., Ueno, M.: *Structure-Performance Relationships in Surfactants*, New York Marcel Dekker, Inc., 2003, p.672
20. Dias R., Lindman, B.: *DNA Interactions with Polymers and Surfactants*, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2008, p.407
21. Griffin, W. C.: Calculation of HLB values of non-ionic surfactants, *J. Cosmet. Chem.*, 1954, 5, 249-256.

22. Mulqueen, P.: Recent advances in agrochemical formulation, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2003, 106, 1–3, 83-107.
23. O'Hagan, D. T., Ott, G. S., Van Nest G.: Recent advances in vaccine adjuvants: the development of MF59 emulsion and polymeric microparticles. *Molecular Medicine Today*, 1997, 3, 2, 69-75.
24. Xu, X.-J., Gan L. M.: Recent advances in the synthesis of nanoparticles of polymer latexes with high polymer-to-surfactant ratios by microemulsion polymerization. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2005, 10, 5–6, 239-244.
25. Santanna, V. C., Curbelo, F. D. S., Castro Dantas, T. N., Dantas Neto, A. A., Albuquerque, H.S., Garnica, A. I. C.: Microemulsion flooding for enhanced oil recovery. *J. Petroleum Sci. Eng.*, 2009, 66, 3–4, 117-120.
26. Solans, C., Kunieda, H.: *Industrial Applications of Microemulsions*, New York, Marcel Dekker Inc., 1997, p.424
27. Valenta, C., Schultz, K.: Influence of carrageenan on the rheology and skin permeation of microemulsion formulations. *J. Controlled Release*, 2004, 95, 2, 257-265.
28. Kumar, P., Mittal, K. L.: *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, New York, Marcel Dekker, Inc. 1999 p.864
29. Cheng, M.-B., Wang, J.-Ch., Li, Y.-H., Liu, X.-Y., Zhang, X., Chen, D.-W., Zhou, Sh.-F., Zhang, Q.: Characterization of water-in-oil microemulsion for oral delivery of earthworm fibrinolytic enzyme. *J. Controlled Release*, 2008, 129, 1-2, 41-48.
30. Gulsen, D., Chauhan, A.: Dispersion of microemulsion drops in HEMA hydrogel: a potential ophthalmic drug delivery vehicle. *Inter. J. Pharm.*, 2005, 292, 1–2, 95-117.
31. Neubert, R. H. H.: Potentials of new nanocarriers for dermal and transdermal drug delivery, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2011, 77, 1, 1-2.
32. Zhu, W., Yu, A., Wang, W., Dong, R., Wu, J., Zhai, G.: Formulation design of microemulsion for dermal delivery of penciclovir. *Inter. J. Pharm.*, 2008, 360, 1–2, 184-190.
33. Oh, D. H., Kang, J. H., Kim, D. W., Lee, B.-J., Kim, J. O., Yong, C. S.: Comparison of solid self-microemulsifying drug delivery system (solid SMEDDS) prepared with hydrophilic and hydrophobic solid carrier. *Inter. J. Pharm.*, 2011, 420, 2, 412-418.
34. Cho, H.-J., Ku, W.-S., Termsarasab, U., Yoon, I., Chung, Ch.-W., Moon, H. T., Kim, D.-D.: Development of udenafil-loaded microemulsions for intranasal delivery: In vitro and in vivo evaluations. *Inter. J. Pharm.*, 2012, 423, 2, 153-160.
35. Gupta, A. K., Gupta, M., Yarwood, S. J., Curtis, A. S. G.: Effect of cellular uptake of gelatin nanoparticles on adhesion, morphology and cytoskeleton organisation of human fibroblasts. *J. Controlled Release*, 2004, 95, 2, 197-207.
36. Pedersen, N., Hansen, S., Heydenreich, A. V., Kristensen, H. G., Poulsen, H. S.: Solid lipid nanoparticles can effectively bind DNA, streptavidin and biotinylated ligands. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2006, 62, 2, 155-162.
37. Xu, H., Cheng, L., Wang, Ch., Ma, X., Li, Y., Liu, Zh.: Polymer encapsulated upconversion nanoparticle/iron oxide nanocomposites for multimodal imaging and magnetic targeted drug delivery. *Biomaterials*, 2011, 32, 35, 9364-9373.
38. Tao, G.-P., Chen, Q.-Y., Yang, X. Zhao, K.-D., Gao, J.: Targeting cancer cells through iron(III) complexes of di(picoly)amine modified silica core–shell nanospheres. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 2011, 86, 1, 106-110.

39. Sun, L., Zhou, Sh., Wang, W., Li, X., Wang, J., Weng, J.: Preparation and characterization of porous biodegradable microspheres used for controlled protein delivery. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2009, 345, 1–3, 173-181.
40. Zoumpantoti, M., Stamatis, H., and Xenakis, A.: Microemulsion-based organogels as matrices for lipase immobilization. *Biotechnology Advances*, 2010, 28, 3, 395-406.
41. Paul B.K., Moulik S.P.: Uses and applications of microemulsions. *Current Science*, 2001, 80, 8, 990-1001
42. Benedict, W. S.; Gailar, N.; Plyler, E. K.: Rotation-Vibration Spectra of Deuterated water vapor. *J. Chem. Phys.* 1956, 24, 1139-1165.
43. Eisenberg, D.; Kauzmann, W.: *The Structure and Properties of Water*, Oxford, UK Oxford University Press, 1969, 296p.
44. Latimer, W. M.; Rodebush, W. H.: Polarity and ionization from the standpoint of the lewis theory of valence, *J. Am. Chem. Soc.* 1920, 42, 7, 1419-1433.
45. [http://www1.lsbu.ac.uk/water/water\\_structure\\_science.html](http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html)
46. Levinger N. E.: Water in Confinement. *Science*, 2002, 298, 1722-1723.
47. Bellissent-Funel M.-C.: *Hydration Processes in Biology: Theoretical and experimental approaches*, Amsterdam, IOS, 1999, Volume 305, p.430.
48. Thiel, P. A.: *Surface Science Reports, The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects*, 1987, 7, 6-8, 211-385.
49. Kim, H.; Annable, M. D.; Rao, P. S. C.: Gaseous Transport of Volatile Organic Chemicals in Unsaturated Porous Media: Effect of Water-Partitioning and Air–Water Interfacial Adsorption. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 22, 4457-4462.
50. Vogler, E. A.: Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1998, 74, 1-3, 69-117.
51. Rupley, J. A., Carerri, G.: Protein hydration and function, *Adv. Prot. Chem.* 1991, 41, 37-172.
52. Kandori, H.: Role of internal water molecules in bacteriorhodopsin, *Biochim. Biophys. Acta* 2000, 1460, 177-191.
53. [http://www1.lsbu.ac.uk/water/kosmotropes\\_chaotropes.html](http://www1.lsbu.ac.uk/water/kosmotropes_chaotropes.html)
54. Hofmeister F: Zur Lehre von der Wirkung der Salze. *Arch Exp Pathol Pharmacol* 1888, 24, 247-260 [Title translation: About the science of the effect of salts]
55. Kunz W, Henie J, Ninham BW.: Zur Lehre von der Wirkung der Salze (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeisters’s historical papers, *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2004, 9, 1-2, 19-37
56. Vlachy N., Jagoda-Cwiklik B., Vacha R., Touraud D., Jungwirth P., Kunz W.: Hofmeister series and specific interactions of charged headgroups with aqueous ions. *Advances of colloid and interface science*, 2009, 146, 1-2, 42-47
57. Collins KD, Washabaugh MW.: The Hofmeisters effect and behavior of water at Interfaces. *Q Rev Biophys* 1985, 18, 323-422.
58. Hribar B., Southall N.T., Vlachy V., Dill K.A.: How ions affect the structure of water. *J.AM.CHEM. SOC.* 2002, 124, 41, 12302-12311
59. Collins, K.D. *Biophys. J.*: Charge density-dependent strength of hydration and biological structure, 1997, 72, 1, 65-76
60. Marcus Y.: Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking. *Chem. Rev.* 2009, 109, 3, 1346-1370

61. De T., Maitra A.: Solution behavior of Aerosol OT in non-polar solvents, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1995, 59, 95-193
62. Martinek, K., Klyachko, N.L., Kabanov, A.V., Khmel'nitsky, Y.L., Levashov, A.V.: Micellar enzymology: its relation to membranology, *Biochim. Biophys. Acta*, 1989, 981, 2, 161-172
63. Chang, G.G., Huang, T.M., Hung, H.C.: Reverse Micelles as Life-Mimicking Systems, *Proc.Natl.Sci.Counc. ROC (B)*, 2000, 24, 3, 89-100.
64. Vacher, M., Waks, M. Nicot C.: Myelin proteins in reverse micelles: tight lipid association required for insertion of the Folch-Pi proteolipid into a membrane-mimetic system. *J. Neurochem.*, 1989, 52, 1, 117-123
65. Mattoon, R. W., Mathews, M.: Micelles in non-aqueous media, *B. J. Chem. Phys.* 1949, 17, 496.
66. Abel S., Waks M., Marchi M., Urbach W.: Effect of Surfactant Conformation on the Structures of Small Size Nonionic Reverse micelles: A molecular Dynamics Simulation Study. *Langmuir* 2006, 22, 22, 9112-9120
67. Vasilescu M., Caragheorghopol A., Almgren., Brown W.A., Johannsson R.: Structure and Dynamics of nonionic Polyoxyethylene Reverse Micelles by Time Resolved Fluorescence Quenching. *Langmuir* 1995, 11, 8, 2893-2898
68. Tasaki, K.: Poly(oxyethylene)-Water Interactions: A Molecular Dynamics Study. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 35, 8459.
69. Engkvist, O.; Karlstrom, G.: Monte Carlo Simulation Study of Short Poly- (ethylene oxide) Chains at Different Concentrations. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101 (9), 1631-1633.
70. Pant D., Lvinger N.E.: Polar Solvation Dynamics in nonionic reverse micelles and model polymer solutions, *Langmuir* 2000, 16, 26, 10123-10130
71. MacDonald, H., Bedwell, B., Gulari, E.: FTIR spectroscopy of microemulsion structure, *Langmuir* 1986, 2, 704-708.
72. Giammona, G., Goffredi, F., Liveri, V. T., Vassallo, G.: Water structure in water/AOT/n-heptane microemulsions by FT-IR spectroscopy, *J. Colloid Inter. Sci.* 1992, 154, 2, 411-415
73. Camardo, M., D'Angelo, M., Mannaioli, S., Onori, G., Santucci, A.: Effect of surfactant counterion on spectroscopic properties of water in oil microemulsions, *Coll. Surf. A.* 1996, 119, 2-3, 183-187.
74. Fioretto, D., Freda, M., Mannaioli, S., Onori, G., Santucci, A.: Infrared and dielectric study of Ca(AOT)<sub>2</sub> reverse micelles, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 14, 2631.
75. Fioretto, D., Freda, M., Onori, G., Santucci, A.: Effect of counterion substitution on AOT-Based micellar systems: dielectric study of Cu(AOT)<sub>2</sub> reverse micelles in CCl<sub>4</sub> *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 39, 8216-8220.
76. Freda, M., Onori, G., Paciaroni, A., Santucci, A.: Hydration and dynamics of aerosol OT reverse micelles, *J.Mol. Liq.* 2002, 101, 1-3, 55-68.
77. Onori, G., Santucci, A.: IR investigations of water structure in Aerosol OT reverse micellar aggregates, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 20, 5430-5434.
78. Jain, T. K., Varshney, M., Maitra, A.: Structural studies of Aerosol OT reverse micellar aggregates by FT-IR spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 21, 7409-7416.
79. D'Angelo, M., Onori, G., Santucci, A.: Study of Aerosol OT reverse micelle formation by infrared spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 12, 3189-3193.
80. Amico, P., D'Angelo, M., Onori, G., Santucci, A.: Infrared absorption and water structure in aerosol OT reverse micelles, *Il Nuovo Cimento* 1995, 17, 9, 1053-1065

81. Ikushima, Y.; Saito, N.; Arai, M.: The nature and structure of water /AOT/ethane (W/O) microemulsion under supercritical conditions studied by high pressure FT-IR spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.* 1997, 186, 2, 254-263.
82. Bey Temsamani, M., Maeck, M., El Hassani, I., Hurwitz, H. D.: Fourier Transform infrared investigation of water states in aerosol OT reverse micelles as a function of counterionic nature *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 18, 3335-3340.
83. D'Angelo, M.; Fioretto, D.; Onori, G.; Santucci, A.: Interparticle interactions in water-in-oil microemulsions: dielectric and ir investigations, *Phys. Rev. E*:1998, 58 (6-B), 7657.
84. Li, Q.; Li, T.; Wu, J.: Comparative study on the structure of reverse micelles. 2. FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, and electrical conductance of H<sub>2</sub>O/AOT/NaDEHP/n-heptane systems, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 9011-9016.
85. Nucci, N. V.; Vanderkooi, J. M.: Temperature dependence of hydrogen bonding and freezing behavior of water in reverse micelles, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 39, 18301-18309.
86. Gonzalez-Blanco, C.; Rodriguez, L. J.; Velazquez, M. M.: Effect of addition of water-soluble polymers on structure of aerosol-OT water-in-oil microemulsions: A fourier transform infrared spectroscopy study, *Langmuir* 1997, 13, 7, 1938-1945.
87. Gonzalez-Blanco, C.; Rodriguez, L. J.; Velazquez, M. M.: Effect of solvent on the water properties of water/oil microemulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 1999, 211, 2, 380-386.
88. Li, Q.; Li, T.; Wu, J.; Zhou, N.: Comparative Study on the Structure of Water in Reverse Micelles Stabilized with Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate or Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate in n-Heptane, *J. Colloid Interface Sci.* 2000, 229, 1, 298-302.
89. Zhou, N.; Li, Q.; Wu, J.; Chen, J.; Weng, S.; Xu, G.: Spectroscopic Characterization of Solubilized Water in Reversed Micelles and Microemulsions: Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate and Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate in n-Heptane, *Langmuir* 2001, 17, 15, 4505-4509.
90. Zhou, G.-W.; Li, G.-Z.; Chen, W.-J.: Fourier Transform Infrared Investigation on Water States and the Conformations of Aerosol-OT in Reverse Microemulsions, *Langmuir* 2002, 18, 12, 4566-4571.
91. Kawai T., Umemura J., Takenaka T., Kodama M., Seki S.J.J.: Fourier transform infrared study on the phase transitions of an octadecyltrimethylammonium chloride-water system, *Colloid Interface Sci.* 1985, 103, 1, 56-61
92. Tso T.L., Lee E.K.C.: 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.n carbon monoxide in solid molecular oxygen at 12-17 K, *J. Phys. Chem* 1985, 89, 9, 1612-1618
93. Walrafen G.E.: In *Hydrogen Bonded Solvent Systems*; Covington, A.K., Jones, P., Eds.; London, Taylor and Francis: 1968, 9-29
94. Sjoblam E.; Friberg, S.J.: Light-scattering and electron microscopy determinations of association structures in W/O microemulsions, *Colloid Interface Sci.* 1978, 67, 1, 16-30
95. Bellocq A.M.; Gowche, G.: Micellization study of two microemulsion systems by rayleigh scattering, *J. Colloid Interface Sci.* 1980, 78, 1, 275-278
96. Lagues. M., Sauterey, C.: Percolation transition in water in oil microemulsions. Electrical conductivity measurements, *J. Phys.Chem.* 1980, 84, 26, 3503-3508
97. Maitra A.N.: Determination of size parameters of water-Aerosol OT-oil reverse micelles from their nuclear magnetic resonance data, *J.Phys.Chem.* 1984, 88, 21, 5122-5125

98. Maitra A.N. Patanjali, P.K.: Effect of cholesterol solubilised in membranes on the interfacial water structure - a study by water proton NMR relaxation in reverse micelles, *Colloids Surf.* 1987, 27, 4, 271-276
99. Yuan S.L., Zhou G.W., Xu G.Y., Li G.Z.: Investigation of Water Morphology in Reverse Micelles: Mesoscopic Simulation and IR Spectral Analysis, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2004, 25, 6, 733-739
100. Li Q., Weng S., Wu J., Zhou N.: Comparative study on Structure Water in Reversed Micelles. 1. FT-IR Spectroscopic Evidence of Water/AOT/n-Heptane and Water/NaDEHP/n-Heptane Systems. *J.Phys.Chem. B* 1998, 102, 17, 3168-3174
101. Moran, P. D.; Bowmaker, G. A.; Cooney, R. P.; Bartlett, J. R.; Woolfrey, J. L.: Vibrational Spectroscopic Study of the Structure of Sodium Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate Reverse Micelles and Water-in-Oil Microemulsions, *Langmuir* 1995, 11, 3, 738-743
102. Lai Z., Wu P.: Investigation on the conformations of AOT in water-in-oil microemulsions using 2D-ATR-FTIR correlation spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 883-884, 236-241
103. Brubach J.B., Mermet A., Filabozzi A., Colavita P., Gerschel A., Roy P.: Infrared investigation of water encapsulated in non ionic reverse micelles. *J.Phys. IV France*, 2000, 10 215-218
104. Gebicki J.L., Maciejewska M.: Is hydrated electron a good probe of the interior of reverse micelles? *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, 67, 257-261
105. Nazario, L.M.M., Hatton, T.A., Crespo, J.P.S.G.: Nonionic cosurfactants in AOT reversed micelles: effect on percolation, size, and solubilization site. *Langmuir* 1996, 12, 26, 6326-6335.
106. Mitra R.K., Sinha S.S., Verma P.K., Pal S.K.: Modulation of Dynamics and Reactivity of Water in Reverse Micelles of Mixed Surfactants. *J.Phys.Chem. B* 2008, 112, 41, 12946-12953
107. Wong T.C.: *Micellar Systems: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* Encyclopedia of surface and Colloid Science. 2006. Taylor and Francis.
108. Wong, M.; Thomas, J. K.; Nowak, T.: Structure and state of water in reverse micelles, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 14, 4730-4736.
109. Eicke, H. F.; Kvita, P. in Luisi, P. L. and Straub, B. E.: (Eds.), *Reverse Micelles – Biological and Technological Relevance of Amphiphilic Structures in Apolar Media*, Plenum Press New York, 1984, p. 21.
110. Llor, A.; Rigny, P.: Some tentative models of molecular motion applied to water in small reversed micelles, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 24, 7533-7541.
111. Bakale, G.; Beck, G.; Thomas, J. K.: Electron capture in water pools of reversed micelles, *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 8, 1062-1064.
112. Stahla M.L., Baruah B., Dustin M.J., Johnson M.D., Levinger N.E., Crans D.C.: <sup>1</sup>H NMR Studies of Aerosol-OT Reverse micelles with Alkali and Magnesium Counterions: Preparation and Analysis of MAOTs. *Langmuir*, 2008, 24, 12, 6027-6035
113. Hertz, G.: In "Water-A Comprehensive Treatise" (F.Frank, Ed), , Plenum Press, New York, 1986, p.81
114. Shoolery N.J., Adler B.J.: Nuclear Magnetic Resonance in Concentrated Aqueous Electrolytes *J.Chem.Phys*, 1955, 23, 805



115. Maitra A.N., Eicke H.-F.: Effect of Rotational Isomerism on The water-Solubilizing Properties of Aerosol OT as Studied by  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy. *J.Phys.Chem.* 1981, 85, 18, 2687-2691
116. Nisson P.G., Wennerstrom H., Lindman B.: Structure of Micellar solutions of Nonionic Surfactants. Nuclear Magnetic Resonance Self-Diffusion and Proton Relaxation Studies of Poly(ethelene oxide) Alkyl Ethers. *J.Phys.Chem* 1983, 87, 8, 1377-1385
117. Olsson U., Shinoda K., Lindman B.: Change of the structure of Microemulsions with the hydrophile-Lipophile Balance of Nonionic Surfactant as Revealed by NMR Self-Duffusion Studies. *J.Phys.Chem.* 1986, 90, 17, 4083-4088
118. Chen S.H., Huang J.S.: Dynamic Slowing-Down and Nonexponential Decay of the Density Correlation Function in Dense Microemulsions, *Phys. Rev. Lett.* 1985, 55, 18, 1888.
119. Pecora R.: *Dynamic Light Scattering*, Ed., Plenum, New York, 1985.
120. Clarke J.H.R., Brown D.: *J. Phys. Chem. Molecular dynamics simulation of model reverse micelles*, 1988, 92, 10, 2881-2888.
121. Zulauf M., Eicke H.F.: Inverted micelles and microemulsions in the ternary system water/aerosol-OT/isooctane as studied by photon correlation spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 4, 480-486.
122. Clarke J.H.R., Nicholson J.P., in: Mittal K.L., Lindman B.: *\_Eds., Surfactants in Solution Plenum, New York, 1984, 3.*
123. Hou M.J., Kim M., Shah D.O.: A light scattering study on the droplet size and interdroplet interaction in microemulsions of AOT-oil-water system. *J. Colloid Interf. Sci.* 1988, 123, 2, 398-412.
124. Blitz J.P., Fulton J.L., Smith R.D.: Dynamic light scattering measurements of reverse micelle phases in liquid and supercritical ethane, *J. Phys. Chem*, 1988, 92, 10, 2707-2710
125. Fulton J.L., Blitz J.P., Tingey J.M., Smith R.D.: Reverse micelle and microemulsion phases in supercritical xenon and ethane: light scattering and spectroscopic probe studies, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 10, 4198-4204
126. Eastoe J., Robinson B.H. \*, Steytler D.C. Young W.K.: Scattering Studies of Microemulsions in Low Density Alkanes, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 1990, 86, 16, 2883-2889.
127. Leaver M.S., Olsson U., Wennerstrom H., Strey R., Wurz U.: Phase behavior and structure in a non-ionic surfactant-oil-water mixture, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1995, 91, 23, 4269-4274.
128. Bagger-Jørgensen H., Olsson U., Mortensen K.: Microstructure in a Ternary Microemulsion Studied by Small Angle Neutron Scattering, *Langmuir* , 1997, 13, 6, 1413-1421
129. Kellay H., Hendriks Y., Meunier J., Binks B.P., Lee L.T.: Local properties of an AOT monolayer at the oil-water interface : neutron scattering experiments *J. Phys. II France*, 1993, 3, 12, 1747-1757
130. Litcherfeld F., Schmeling T., Strey R.: Microstructure of microemulsions of the system water-n-tetradecane-alkyl polyglycol ether ( $\text{C}_{12}\text{E}_5$ ), *J. Phys. Chem*, 1986, 90, 22, 5762-5766
131. Teubner M., Strey R.: Origin of the scattering peak in microemulsions *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 3195-3201

132. Shimobouji T., Matsuoka H., Ise N and Oikawa H.: Small-Angle X-ray-scattering studies on nonionic microemulsions, *Phys Rev A* 1989; 39; 4125
133. Rajagopalan V., Bagger-Jørgensen H., Fukuda K., Olsson U., Jönsson B.: Surfactant/Water/Oil System with Weakly Charged Films: Dependence on Charge Density, *Langmuir*, 1996, 12, 12, 2939-2946.
134. Regev O., Ezrahi S., Aserin A., et al.: A Study of the Microstructure of a Four-Component Nonionic Microemulsion by Cryo-TEM, NMR, SAXS, and SANS, *Langmuir*, 1996, 12, 3, 668-674
135. North A.M., Dore J.C., Mackie A.R., Howe A.M., Harries J.: Ultra small angle X-ray scattering studies of heterogeneous systems using synchrotron radiation techniques. *Nucl Ins Metth Phys Res* 1990 B47, 283
136. Hilfiker R., Eicke H-F., Sager W., Hofmeir U., Gehrke R.: Form and structure factors of water/AOT/oil microemulsions from synchrotron SAXS. *Ber Bunsengers Phys Chem* 1990; 94, 677.
137. Mehta, S.K. and Kaur G.: (2011). *Microemulsions: Thermodynamic and Dynamic Properties*, Thermodynamics, Prof. Mizutani Tadashi (Ed.), ISBN: 978-953-307-544-0, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/thermodynamics/microemulsions-thermodynamic-and-dynamic-properties>. References therein.
138. Lagues, M.: (1978). Study of structure and electrical conductivity in microemulsions: Evidence for percolation mechanism and phase inversion. *J. Phys. (France) Lett.*, 39, L487-L491. ISSN 0003-6951
139. Chateterjee S., Mitra R.K., Paul B.K., Bhattacharya S.C.: Interface of AOT/Brij mixed reverse micellar systems: Conductometric and spectroscopic investigations. *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (2006) 935-941
140. Li Q., Li T., Wu J.: Water Solubilization capacity and conductance behaviors of AOT and NaDEHP systems in the presence of additives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 197 (2002) 101-109
141. Liu D., Ma J., Cheng H., Zhao Z.: Investigation on the conductivity and microstructure of AOT/non-ionic surfactants/water/n-heptane mixed reverse micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 135 (1998) 157-164
142. Li Q., Li T., Wu J.: Electrical Conductivity of Water/Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate/n-Heptane and Water/Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate/n-Heptane Systems: The Influences of Water Content, Bis(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid and Temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 239, 522-527 (2001)
143. Paul B.K., Mitra R.K.: Water solubilization capacity of mixed reverse micelles: Effect of surfactant component, the nature of the oil, and electrolyte concentration. *Journal of Colloid and Interface Science* 288 (2005) 261-279
144. Mitra R.K., Paul B.K.: Investigation on percolation in conductance of mixed reverse micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 252 (2005) 243-259
145. Paul B.K., Mitra R.K.: Percolation phenomenon in mixed reverse micelles: The effect of additives. *Journal of Colloid and Interface Science* 295 (2006) 230-242
146. Kundu K., Paul B.K.: Physicochemical investigation of mixed surfactant reverse micelles: Water solubilization and conductometric studies.
147. Eicke H.-F., Borkovec M., Daw-Gupta B.: Conductivity of water-in-oil microemulsions: A Quantitative Charge Fluctuation Model. *J.Phys.Chem.* 93 (1989) 314-317

148. Eicke H.-F., Thomas H.: ChargeTransport in percolated water-in-oil microemulsions. *Langmuir*, 15 (1999) 400-404
149. Derjaguin, B.: On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobic sols, *Trans. Faraday Soc.* 1940, 35, 203-215
150. Correa, M.N., Biasutti M.A., Silber J.J.: Micropolarity of reverse micelles: Comparison between Anionic, cationic and nonionic reverse micelles. *Journal of colloid and interface science* 1996, 184, 570-578
151. Correa, M.N., Silber, J.J.: Binding of nitroanilines to reverse micelles of AOT n-hexane, *Journal of molecular liquids*, 1997, 72, 163-176
152. Falcone R.D., Silber J.J., Biasutti M.A. Correa M.N.: Binding of o-nitroaniline to nonaqueous AOT reverse micelles, *Org. Chem. Argentina, ARKIVOC* 2011, 369-379
153. Chaladze R., Gvaramia M., Kurtanidze M., Bezarashvili G., Rukhadze M.: Study of influence of salt additives on mixed reverse micelles via reverse microemulsion chromatography and UV-visible spectroscopy, *Chem. Lett.* 2012, 41, 1035-1037
154. Zhu, D., Schelly, Z.A.: Investigation of microenvironment in Triton X-100 reverse micelles in cyclohexane, using methyl orange as a probe, *Langmuir*, 1992, 8, 48-50
155. Qi, L., Ma, J.: Investigation of microenvironment in nonionic reverse micelles using methyl orange and methylene blue as absorption probes, *Journal of colloid and interface science*, 1998, 197, 36-42
156. Falcone R.D., Correa, M.N., Silber J.J.: 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*, 2009, 25, 18, 10426-10429
157. Butkhuzi T., Kurtanidze M., Sigua K., Rukhadze M.: Study of structural changes of water encapsulated in AOT reverse micelles by spectroscopic methods. *Georgia Chemical Journal*, 2015, 15 (1), 73-77
158. Butkhuzi T., Chaladze R., Lominadze N., Rukhadze M., Gvaramia M., Kurtanidze M., Bezarashvili G., Sigua K. Study of influence of ionic additives to AOT reverse microemulsions by liquid chromatography, IR and UV-visible spectroscopy. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects* 2014, 442, 98-104
159. Butkhuzi T.B., Kurtanidze M.K., Rukhadze M.D.: Study of influence of ionic additives on the structural changes of water nanocages confined in AOT reverse micelles. *High-performance polymers for engineering based composites*. In production Pub.Date December 2015. <http://www.appleacademicpress.com/title.php?id=9781771881197>
160. Butkhuzi T., Kurtanidze M., Chaladze R., Gvaramia M., Rukhadze M., Bezarashvili G., Sigua K., Pradhan P.: Investigation of influence of nonionic additives on structural changes of water droplets encapsulated in AOT reverse micelles by instrumental methods. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects* 2014, 460, 123-129
161. Butkhuzi T., Sigua K., Rukhadze M.: Investigation of influence of some ionic additives on the water structure confined in Brij-30 reverse micelles by IR and NMR spectroscopy. *Georgia Chemical Journal*, 2015, 15 (1), 78-81