

УДК 532.6+544.18

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОЭМУЛЬСИЙ МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Т.В. Тихонова, К.И. Киенская, Г.В. Авраменко.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20

gluktv@mail.ru

Аннотация: Исследованы скорость распространения и коэффициент поглощения ультразвука на частотах в диапазоне 0,5-20 МГц в системах вода/ПАВ/масло. Определены области существования микроэмульсионных систем на основе неионогенных поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: микроэмульсии, фазовые переходы, области существования, ультразвуковая спектроскопия.

В производстве мягких лекарственных форм особое место занимают обратные микроэмульсии, которые представляют собой водные нанокapли диспергированные в масляной среде и окруженные стабилизирующим слоем поверхностно-активного вещества. Благодаря термодинамической агрегативной устойчивости, малому размеру капель (10-100нм), самопроизвольному диспергированию такие системы являются перспективными для моделирования процессов переноса вещества через мембранные структуры и контролируемой доставки лекарственных средств.

Ввиду высокой чувствительности к изменению концентрационного состава фаз важной задачей является достоверное установление границ существования таких систем. Процессы агрегирования, происходящие на межфазной границе в микроэмульсиях, сопровождаются резким экспериментально фиксируемым изменением физико-химических свойств системы, которое в большинстве случаев выражается в появлении характерных изломов на кривых зависимости физико-химических параметров от концентрации одного из компонентов системы. Для микроэмульсий на основе неионогенных поверхностно-активных веществ к таким параметрам относятся вязкость, электропроводность и температура помутнения системы. В последнее время в литературе описывается применение метода ультразвуковой спектроскопии при исследовании фазовых переходов в объемных образцах жидких кристаллов [1] и микроэмульсий [2-6], однако, опыт его использования крайне незначителен.

В данной работе мы применили метод акустической спектроскопии для определения границ структурных превращений в микроэмульсиях на основе неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве ПАВ были выбраны: полиглицерил-6 диолеат (Plurol Oleique, PO,

Gattefosse, Франция / PO) и ПЭГ-8 каприлик/каприк глицерид (Labrasol, Gattefosse, Франция / LAS). В качестве масла применяли каприлик/каприк триглицерид (rofetan GTCC, Рофетан, Escogreen, Германия / ККГ) широко используемый в фармацевтике и косметике.

Анализ проводили при термостатировании (25°C), на приборе HR-US 102 спектрометр, оборудованном двумя стандартными ячейками объемом 1 мл. Изменения температуры не превышали 0,01 °C. Измерение акустических параметров, скорость (U) и коэффициент поглощения ультразвука (A) измерялись в камере с постоянной акустической базой на частотах в диапазоне 0,5-20 МГц. Для нахождения местоположения частоты пика использовали сканирование частот. При помощи микропипеток в ячейку помещали смеси ПАВ/масло в различном массовом соотношении (85:15 85:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60 соответственно), предварительно производили дегазацию образца. Каждая ячейка снабжена магнитной мешалкой. Каждые 10 минут в обе ячейки добавляли по 0,02-0,05 мл титруемого раствора (вода).

На рисунках 1-6 представлены зависимости приращения скорости ультразвука (δU) от содержания воды в системе при различном соотношении ПАВ: масло. Разность скоростей ультразвука рассчитывали следующим образом:

$$\delta U = (U - U_w) \quad (1)$$

где U - скорость ультразвука в ячейке с испытуемым образцом и U_w - скорость ультразвука проходящего через воду соответственно.

Для систем с концентрацией ПАВ выше или равном 70 % масс. микроэмульсионная область определяется ростом либо постоянством ультразвукового приращения в положительных координатах. При массовых долях воды для систем с соотношением ПАВ: масло 85:15 (рис. 1) до 0,18 имеет место обратные микроэмульсии, которые представляют собой водные наноклапты диспергированные в масляной среде и окруженные стабилизирующим слоем поверхностно-активных веществ. При дальнейшем увеличении объемной доли воды от 0,18 до 0,55 происходит рост величины приращения скорости ультразвука, связанный с интенсивным слиянием капель дисперсной фазы и возникновением протяженных каналов воды, система переходит в бинепрерывную микроэмульсию. Для таких маловязких микроэмульсионных структур характерна высокая величина емкости сольubilизации (до 0,55 массовых долей). При соотношениях ПАВ: масло — 80:20 диапазон образования бинепрерывных структур составляет от 0,25 до 0,55 (рис. 2) и для 70:30 — от 0,23 до 0,6 массовых долей воды (рис. 3).

Уменьшение концентрации ПАВ в системе и увеличение количества масляной фазы приводит к снижению сольubilизирующей способности.

Поэтому для систем с соотношением ПАВ: масло - 60:40 имеет место процесс обратного микроэмульгирования от 0,05 до 0,1 массовых долей воды (рис. 4).

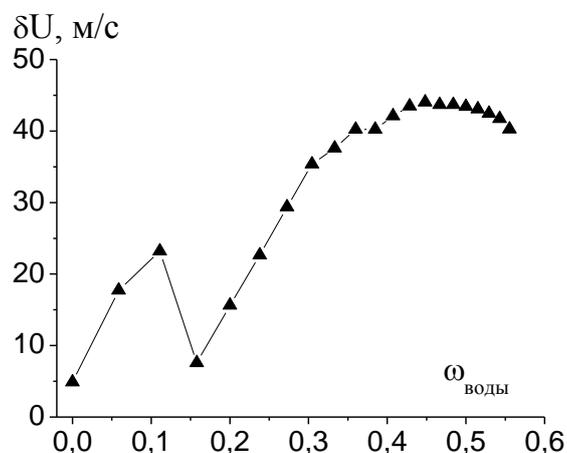


Рис. 1. Зависимость приращения скорости ультразвука от содержания воды в системе при соотношении ПАВ: масло – 85:15

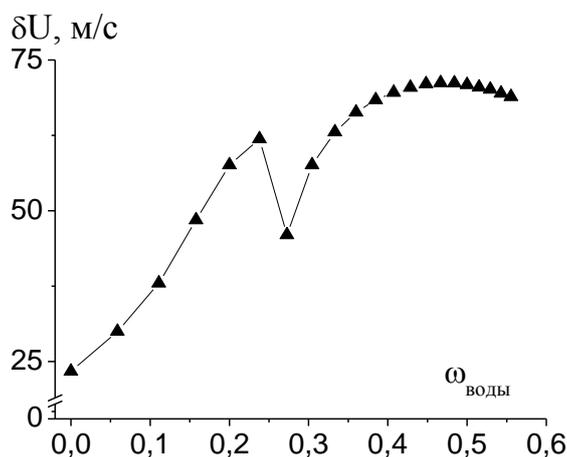


Рис. 2. Зависимость приращения скорости ультразвука от содержания воды в системе при соотношении ПАВ: масло – 80:20

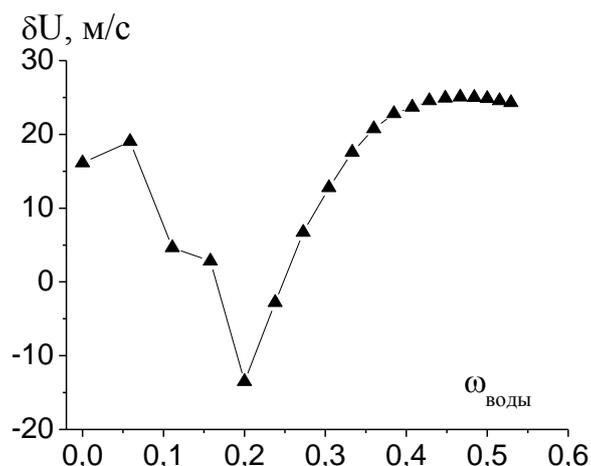


Рис. 3. Зависимость приращения скорости ультразвука от содержания воды в системе при соотношении ПАВ: масло – 70:30

При соотношении ПАВ: масло 50:50 и 40:60 термодинамически агрегативно устойчивая область имеет также обратный тип и простирается от 0,1 до 0,28 и 0,35, объемных долей воды, соответственно (рис. 5-6).

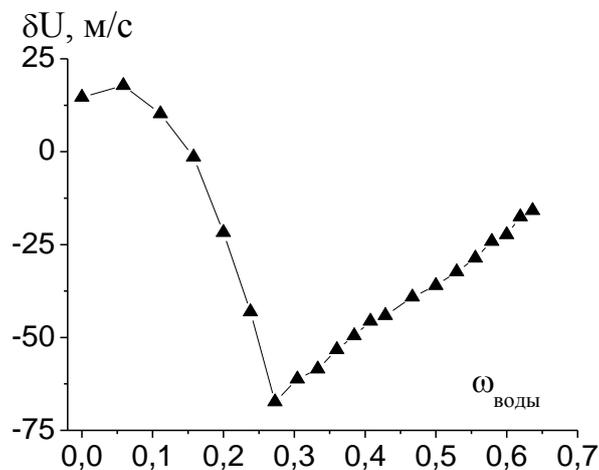


Рис. 4. Зависимость приращения скорости ультразвука от содержания воды в системе при соотношении ПАВ: масло – 60:40

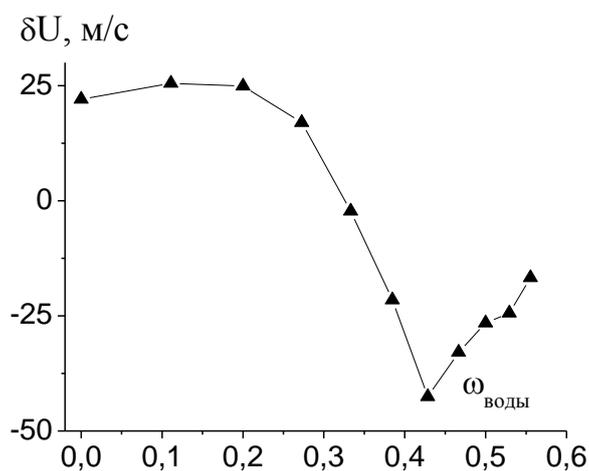


Рис. 5. Зависимость приращения ультразвуковой волны от содержания воды в системе при соотношении ПАВ: масло – 50:50

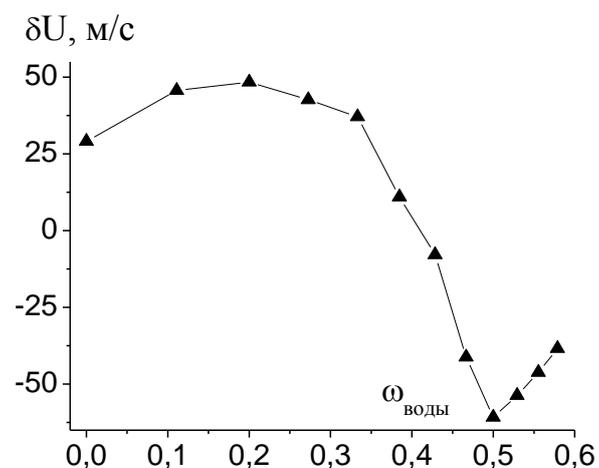


Рис. 6. Зависимость приращения ультразвуковой волны от содержания воды в системе при соотношении ПАВ: масло – 40:60

Систематические сдвиги в фазовых областях, отражающие изменения этих параметров, удобно представлять в виде тройных или псевдотройных фазовых диаграмм. Так, на рис. 7 представлена псевдофазовая тройная диаграмма водно-органической системы вода/ПАВ/масло, построенная после анализа зависимостей приращения скорости ультразвука от содержания воды и отражающая наличие или отсутствие микроэмульсионной системы (заштрихованная область).

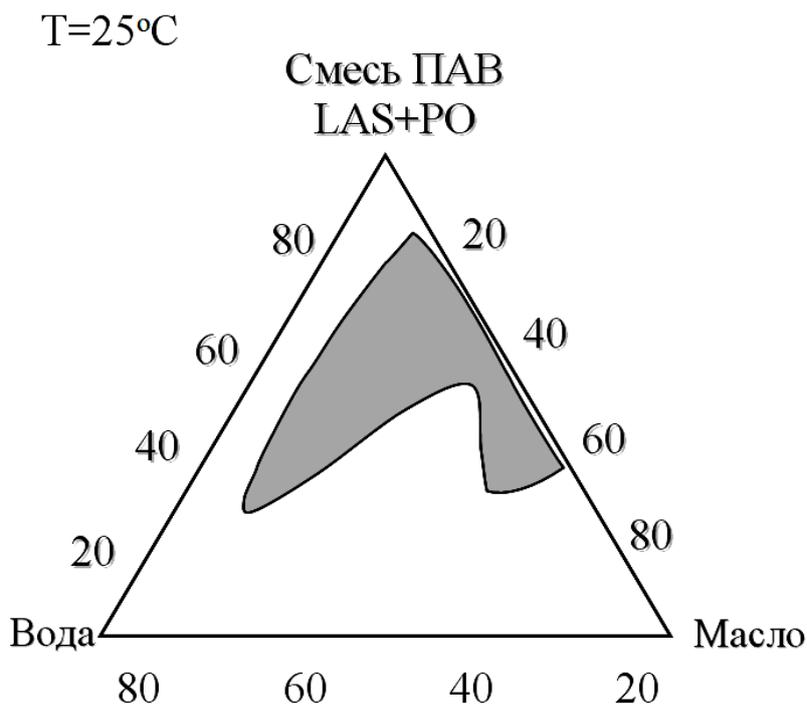


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы масло/ПАВ/вода по данным ультразвуковой спектроскопии

Таким образом, экспериментально показана возможность изучения структурных изменений и фазовых переходов в ультрамикроретерогенных дисперсных системах путем анализа фазовых зависимостей акустических параметров – скорости и коэффициента поглощения ультразвука. Выявлены закономерности в поведении акустических параметров микроэмульсий при структурных превращениях и фазовом переходе обратная – бинепрерывная система. Полученные результаты могут быть использованы для разработки метода исследования многокомпонентных систем вода/ПАВ/масло с наноразмерной величиной капель дисперсной фазы.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физической химии Технического университета г. Брно (Чешская республика): prof. Ing. Miloslav Peřař, CSc., doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D. за возможность проведения измерений.

Библиографический список:

1. **Максимочкин, Г.И.** Фазовые переходы в жидкокристаллических эмульсиях по данным ультразвуковой спектроскопии / Г. И. Максимочкин, С. В. Пасечник // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2010. – Вып. 3 (33). – С. 11-19.
2. **Buckin, V.** New analytical technique uses ultrasonic spectrometry / V. Buckin, E. Kudryashov, B. O'Driscoll // Paints & Coatings Industry. – 2002. – V. 60. – P. 64-66.
3. **Hickey, S.** Analysis of phase diagram and microstructural transitions in an ethyl oleate/water/Tween 80/Span 20 microemulsion system using high-resolution ultrasonic spectroscopy / S. Hickey, S.A. Hagan, E. Kudryashov, V. Buckin // International Journal of Pharmaceutics. – 2010. – V. 388. – I. 1-2. – P. 213-222.
4. **Pečář, M.** Experience with ultrasound spectroscopy in biomaterial research / M. Pečář, J. Kučerík; T. Gloukhova; D. Šmejkalova // Chemické listy. – 2005. – I. 99. – P. 545-547.
5. **Hickey, S.** Analysis of the phase diagram and microstructural transitions in phospholipid microemulsion systems using high-resolution ultrasonic spectroscopy / S. Hickey, M.J. Lawrence, S.A. Hagan, V. Buckin // Langmuir. – 2006. – V. 22. – P. 5575-5583.
6. **Smyth, C.** High-resolution ultrasonic spectroscopy: analysis of microemulsions / Smyth C., O'Driscoll B., Lawrence M.J., Hickey S., O'Reagan T., Buckin V. // Spectroscopy. – 2005. – V. 51. – I. 5. – P. 44-49.