

УДК 543.4:544.2

*Н. В. Саутина, Ю. Г. Галяметдинов*

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА /  
ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ ИЗОНОНИЛФЕНОЛ : ДИСТЕАРАТ ПОЛИГЛИЦЕРИЛ-3  
МЕТИЛГЛЮКОЗЫ / ВАЗЕЛИНОВОЕ МАСЛО**

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ул. К. Маркса, д. 68, 420015 Казань, Россия. E-mail: n.sautina@mail.ru

*Исследованы коллоидно-химические свойства (межфазное натяжение, предельная адсорбция, площадь, занимаемая молекулой, адгезия и межфазная активность) нового биоразлагаемого Peg-free (не содержащего полиэтиленгликолей и их производных) эмульгатора – дистеарата полиглицерил-3 метилглюкозы и неионогенного ПАВ – оксиэтилированного изононилфенола на границе раздела вода/вазелиновое масло. Путем подбора гидрофильно-липофильного баланса смеси эмульгаторов найдено оптимальное соотношение для создания микроэмульсионных систем. Построена фазовая диаграмма системы вода / оксиэтилированный изононилфенол : дистеарат полиглицерил-3 метилглюкозы / вазелиновое масло и охарактеризованы области различных надмолекулярных структур. Определены размеры капель микроэмульсии и тип жидкокристаллической фазы.*

**Ключевые слова:** *лиотропные жидкие кристаллы, микроэмульсии, дистеарат полиглицерил-3 метилглюкозы, фазовая диаграмма, фазовый переход.*

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.62

*N. V. Sautina, Yu. G. Galyametdinov*

**PHASE TRANSITIONS AND SUPRAMOLECULAR ORGANIZATION IN THE WATER /  
ETHOXYLATED IZONONILFENOL : POLYGLYCERYL-3 METHYLGLUCOSE DISTEARATE /  
VASELINE OIL SYSTEM**

Kazan National Research Technological University,  
68 K. Marksa St., Kazan, 420015, Russia, Tatarstan,  
E-mail: n.sautina@mail.ru

*Colloid-chemical properties, such as interfacial tension, adsorption, the area occupied by a molecule, adhesion and interfacial activity of a new biodegradable Peg-free emulsifier – polyglyceryl-3 methylglucose distearate and nonionic surfactant – ethoxylated izononilfenol at the water / vaseline oil interfaces were investigated. By varying a hydrophilic-lipophilic balance of emulsifiers an optimal ratio of microemulsion systems was found. The phase diagram of Water / Ethoxylated Izononilfenol : Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate / Vaseline Oil was constructed and the fields of various supramolecular structures were characterized. The sizes of the microemulsion droplets and the structure of the liquid crystal phase were identified.*

**Key words:** *lyotropic liquid crystals, microemulsions, polyglyceryl-3 methylglucose distearate, pseudo-ternary phase diagram, phase transition.*

## Введение

Самоорганизующиеся структуры поверхностно-активных веществ (ПАВ) нашли широкое применение в различных сферах жизни современного общества. Самоорганизация приводит к образованию мицелл, липосом и везикул, лиотропных жидкокристаллических фаз и микроэмульсий. Эти самоорганизующиеся структуры используются для солубилизации и транспорта полезных веществ [1, 2, 3] в качестве темплатов для синтеза наночастиц [4, 5], моделей биологических мембран [6, 7], реакционных сред [8, 9] и это только некоторые из их применений.

Благодаря своему строению и свойствам микроэмульсии способны иммобилизовывать водо- и маслорастворимые компоненты (например, лекарства) в одну из своих несмешивающихся фаз с последующим их пролонгированным выделением [10–12]. Они могут усиливать действие лекарственных препаратов, защищать инкорпорированные в них вещества от деградации, использоваться для захвата токсичных веществ из разбавленной дисперсионной среды во внутреннюю дисперсную фазу в процессах очистки, служить премиксом при получении микро- и нанокапсул [10–12]. Лиотропные жидкие кристаллы могут использоваться в качестве анизотропных матриц для получения упорядоченных нанообъектов [13]. В связи с этим важным представляется всестороннее исследование свойств подобных систем.

Поиску новых биоразлагаемых ПАВ, образующих микроэмульсионные и жидкокристаллические системы, посвящено достаточно много работ [14–16]. Однако не все ПАВ способны образовывать и те и другие системы при различных соотношениях в рамках одной фазовой диаграммы. Применение таких ПАВ позволило бы исследовать межмолекулярные взаимодействия между компонентами при переходе от жидкокристаллических к микроэмульсионным системам. Одним из таких ПАВ является дистеарат полиглицерил-3 метилглюкозы – природный *Peg-free* эмульгатор растительного происхождения, обладающий способностью к образованию устойчивых эмульсий с полярными и неполярными маслами, а также образующий ламеллярные жидкокристаллические структуры.

Целью данной работы является синтез и построение фазовой диаграммы вода/оксиэти-

лированных изононилфенол : дистеарат полиглицерил-3 метилглюкозы / вазелиновое масло с применением коллоидно-химического подхода и физико-химических исследований к получению данных систем.

## Эксперимент

Объектами исследования являлись системы вода / ПАВ:со-ПАВ/вазелиновое масло. В качестве ПАВ использовался оксиэтилированный (ОЭ) изононилфенол со степенью оксиэтилирования  $n = 8$  (лаборатория ООО «Нижнекамскнефтехим»), в качестве со-ПАВ – новый биоразлагаемый *Peg-free* эмульгатор растительного происхождения – дистеарат полиглицерил-3 метилглюкозы (*Croda*, Германия).

Оксиэтилированный изононилфенол на основе оксида этилена является высокоэффективным неионогенным поверхностно-активным веществом. Ранее в наших работах [17] показано, что число оксиэтиленовых групп, равное 8 в молекуле данного ПАВ, соответствует его наибольшей активности на границе вода/воздух. В связи с этим представляло интерес исследовать его свойства на границе вода/масло.

Для оценки чистоты дистеарата полиглицерил-3 метилглюкозы применена двумерная спектроскопия с разделением компонентов по коэффициенту диффузии (DOSY).

Были записаны спектры ЯМР в хлороформе на частоте 500,1 МГц для протонов и 125,8 МГц для ядер  $^{13}\text{C}$  (рис. 1, 2). Диффузионные измерения выполнены на ЯМР-спектрометре BP Tesla BS 587A. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  образца выделяется часть остатка стеариновой кислоты (метильная группа – триплет на 0,88 м.д., 15 центральных  $\text{CH}_2$ -групп в области 1,25–1,30, две дальние от конца цепи – на 1,62 и 2,33 м.д.). Атомы полимерной цепи и остатка углевода дают плохо разделяемые сигналы в области 3–6 м.д. Широкие горбы отвечают обменивающимся протонам ОН-групп. Сравнение суммарных интенсивностей этого участка спектра и линий стеариновой кислоты подтверждает стехиометрическое соотношение: 1 остаток углевода на 2 остатка стеариновой кислоты (в пределах погрешности, обусловленной неточностью измерения интегральных интенсивностей линий, влиянием обмена гидроксильных протонов с водой и неполным учетом конечной длины полимерной цепи).

Оценочное значение коэффициента диффузии  $D = 9,27 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ . На рисунке 3 представлена структурная формула дистеарата полиглицерил-3 метилглюкозы.

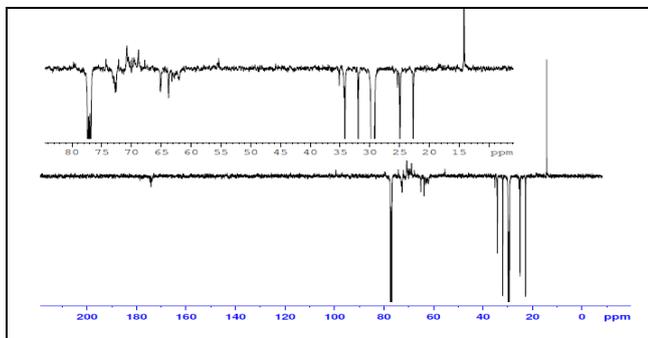


Рис. 1. Спектры ЯМР дистеарата полиглицерил-3 метилглюкозы в хлороформе на частоте 500,1 МГц для протонов  $^1\text{H}$

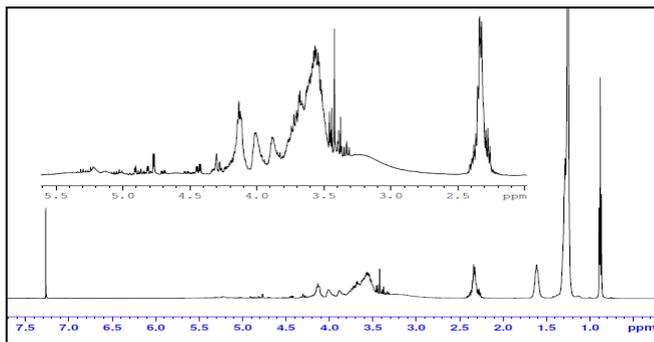


Рис. 2. Спектры ЯМР дистеарата полиглицерил-3 метилглюкозы в хлороформе на частоте 125,8 МГц для ядер  $^{13}\text{C}$

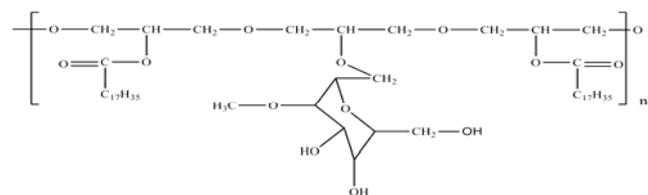


Рис. 3. Структурная формула дистеарата полиглицерил-3 метилглюкозы

Межфазное натяжение на границе вода/вазелиновое масло исследуемых ПАВ и их смесей измерялось стагагмометрическим методом на стагагмометре Траубе.

Синтез многокомпонентных систем вода/ПАВ:со-Пав/масло проводился в мягких

условиях: расчетная навеска ОЭ изониолфенола растворялась в воде, а со-ПАВ в вазелиновом масле, затем смешивались водная и масляная фазы при медленном перемешивании. Смесь нагревалась до температуры  $50^\circ\text{C}$ , не превышающей температуру помутнения ПАВ, далее проводилось эмульгирование на ультразвуковой мешалке УХ 2100 при мощности 50 Вт в течение четырех часов. Образцы выдерживали при комнатной температуре в течение семи дней для достижения равновесия.

Идентификация образующихся лиомезофаз и температур фазовых переходов проводилась с помощью метода поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) на микроскопе Olympus BX51 с видеокамерой и высокоточной терморегулирующей системой Linkam. Размеры капель эмульсии и микроэмульсии измерялись методом динамического рассеяния света на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS.

### Результаты и их обсуждение

Смеси вода-ПАВ-масло имеют достаточно сложные фазовые равновесия, в них часто образуются жидкокристаллические фазы, которые не всегда легко отличить от микроэмульсий. Лиотропные ламеллярные фазы с малым оптическим двулучепреломлением и малой вязкостью наблюдаются по соседству с микроэмульсионными областями на фазовых диаграммах [18]. Для исследования переходов жидкий кристалл–микроэмульсия представляло интерес выбрать такие соотношения ПАВ:соПАВ, чтобы получались различные надмолекулярные структуры при варьировании содержания компонентов системы.

В связи с тем что для получения микроэмульсионных систем необходимо достичь очень низких значений межфазного натяжения, что возможно при использовании, как минимум, двух поверхностно-активных веществ с низким и высоким значениями гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), были определены величины межфазного натяжения  $\gamma$  водных растворов ОЭ изониолфенола и дистеарата полиглицерил-3 метилглюкозы на границе с неполярным вазелиновым маслом, построены изотермы межфазного натяжения (рис. 4).

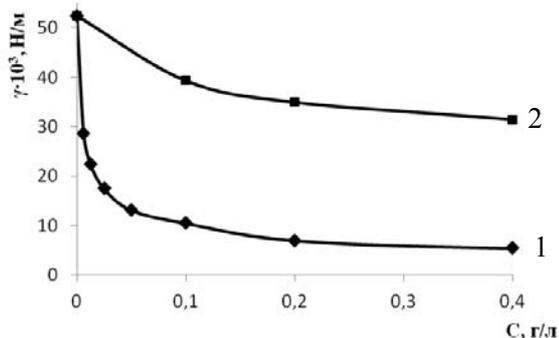


Рис. 4. Изотермы межфазного натяжения на границе вода/вазелиновое масло: 1 – ОЭ изононилфенол; 2 – дистеарат полиглицерил-3 метилглюкозы

Полученные изотермы имеют классический вид. С увеличением концентрации ПАВ межфазное натяжение значительно уменьшается и выходит на постоянное значение, по излому кривых найдены значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) исследуемых веществ. Использование в качестве ПАВ ОЭ изононилфенола приводит к значительному снижению межфазного натяжения, что объясняется его лучшей адсорбцией на границе вода/масло (рис. 5).

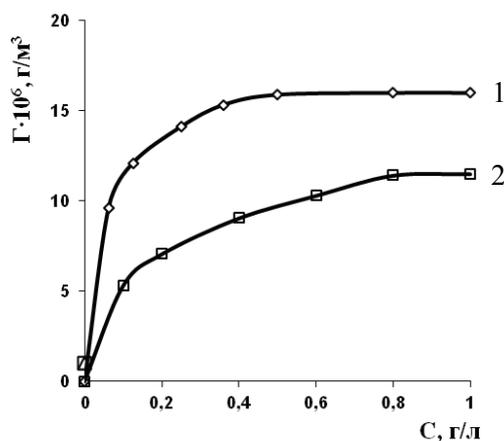


Рис. 5. Изотермы адсорбции ОЭ изононилфенола и дистеарата полиглицерил-3 метилглюкозы на границе вода/масло: 1 – ОЭ изононилфенол; 2 – дистеарат полиглицерил-3 метилглюкозы

На основе изотерм адсорбции рассчитаны геометрические параметры молекул ПАВ на границе вода/масло: предельная адсорбция ( $\Gamma_\infty$ ) и площадь, занимаемая молекулой ПАВ ( $S_0$ ), а также межфазная активность ( $G$ ) и работа адгезии ( $W_a$ ) (табл. 1).

Таблица 1. Межфазные характеристики ПАВ

ПАВ	ГЛБ	$G$ , Дж·л/г	$\Gamma_\infty \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_0$ , нм <sup>2</sup>	ККМ, г/л	$W_a$ , мН/м
ОЭ изононилфенол	5,6	3,82	16,67	0,10	0,015	57,37
дистеарат полиглицерил-3 метилглюкозы	12	0,164	13,48	0,12	0,080	68,18

Значение предельной адсорбции находили графически путем решения уравнения Ленгмюра [19]. Площадь  $S_0$ , приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое, вычисляли по уравнению:

$$S_0 = 1/(N_a \Gamma_\infty),$$

где  $N_a$  – число Авогадро,  $\Gamma_\infty$  – предельная адсорбция.

Межфазная активность определялась исходя из графика, представленного на рис. 4 по соотношению  $G = -d\gamma/dC$  при  $C \rightarrow 0$ . Работа адгезии рассчитывалась по формуле:  $W_a = \gamma_m + \gamma_v - \gamma_{m/v}$ .

Из табл. 1 следует, что только дистеарата полиглицерил-3 метилглюкозы недостаточно для образования устойчивых систем, так как его поверхностная активность меньше, чем у ОЭ

изононилфенола. Однако адгезия на границе раздела вода/масло в случае применения обоих ПАВ имеет достаточно высокие значения, поэтому можно предположить, что они могут проявлять хороший синергетический эффект, что позволит достичь очень малых значений межфазного натяжения [20].

В связи с этим измерена величина межфазного натяжения на границе вода/масло при различном соотношении ПАВ. Требуемые соотношения эмульгаторов определяли исходя из принципа аддитивного сложения ГЛБ [21]:

$$\text{ГЛБ}_{\text{смеси}} = W_1 \cdot \text{ГЛБ}_1 + W_2 \cdot \text{ГЛБ}_2,$$

где  $\text{ГЛБ}_{\text{смеси}}$  – это значение ГЛБ смеси ПАВ;  $W_1$  и  $W_2$  – массовые доли эмульгаторов в смеси;  $\text{ГЛБ}_1$  и  $\text{ГЛБ}_2$  – величины ГЛБ эмульгаторов.

На рисунке 6 представлена зависимость межфазного натяжения смеси ПАВ при различном соотношении от ГЛБ.

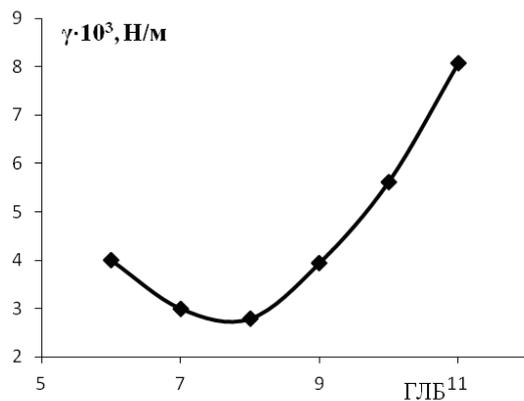


Рис. 6. Зависимость межфазного натяжения смеси ОЭ изононилфенола с дистеаратом полиглицерил-3 метилглюкозы от ГЛБ

С увеличением ГЛБ смеси межфазное натяжение сначала уменьшается, а затем возрастает, образуя минимум при ГЛБ = 8. Действительно, несмотря на довольно высокие значения межфазного натяжения дистеарата полиглицерил-3 метилглюкозы в смеси с ОЭ

изононилфенолом удалось достигнуть наименьшего значения  $\gamma$  при соотношении 0,5:0,44, т. е. 1:1,14. Следовательно, при таком соотношении ПАВ:со-ПАВ возможно предсказать образование стабильных микроэмульсионных систем.

Таким образом, смеси ПАВ снижают межфазное натяжение на границе вода/вазелиновое масло сильнее, чем индивидуальные ПАВ. Возможно, это объясняется худшей растворимостью смесей в воде, следовательно, их большей адсорбционной способностью на границе раздела фаз [22].

Фазовое поведение трехкомпонентной системы при постоянной температуре и давлении представлено в виде фазовой диаграммы. Фазовая диаграмма вода / ОЭ изононилфенол : дистеарат полиглицерил-3 метилглюкозы / вазелиновое масло была построена в трехмерном пространстве плоскостей – переменных, которые в общем случае различны в сосуществующих фазах (концентрация), при помощи треугольника Гиббса. Было синтезировано и исследовано 36 систем, состав которых отмечен точками на диаграмме (рис. 7). Идентифицированы четыре различные области: эмульсионная, область лиотропного жидкого кристалла, область нестабильных эмульсий и обратных микроэмульсий.

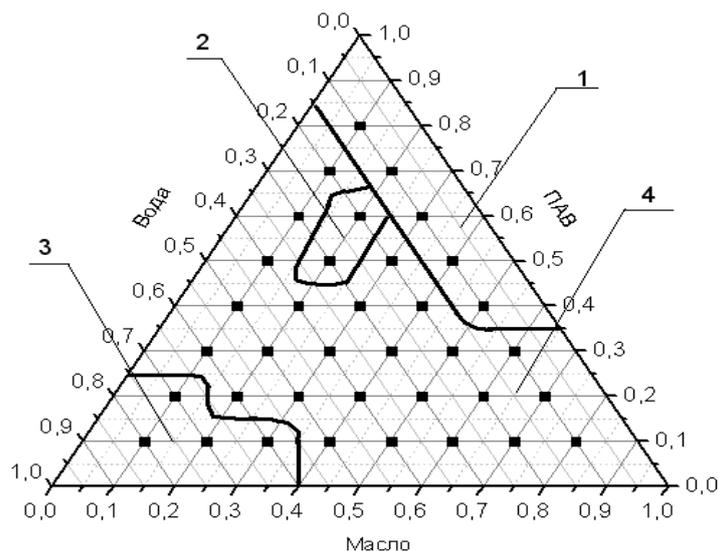


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы ОЭ АФ: дистеарат полиглицерил-3 метилглюкозы / вода / вазелиновое масло: 1 – область обратных микроэмульсий; 2 – область лиотропного жидкого кристалла; 3 – область нестабильных эмульсий; 4 – эмульсионная область

Микроэмульсии являются прозрачными системами, диаметр капель которых не превышает 200 нм. Распределение по размерам капель микроэмульсии, найденное методом динамического рассеяния света, показано на рис. 8 для одной из систем.

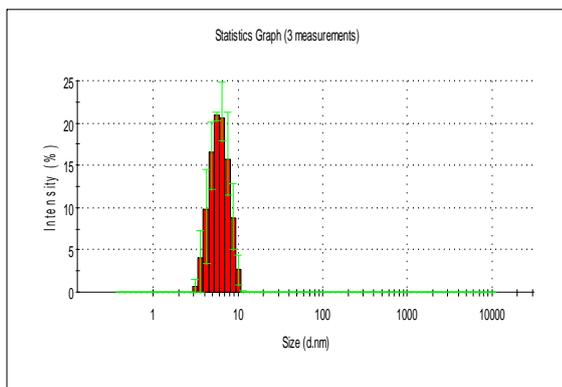


Рис. 8. Распределение по размерам капель микроэмульсии для системы вода / ПАВ:со-ПАВ /вазелиновое масло в соотношении компонентов 10/40/50

Средний размер частиц представлен в табл. 2. Рассматриваемая область соответствует низкому содержанию воды (10 % м.). Размеры полученных эмульсий не превышают 200 нм, водная фаза в условиях равновесия слегка опалесцирует, поэтому данные системы можно отнести к микроэмульсиям [23].

Таблица 2. Размеры частиц микроэмульсий

Соотношение вода/ПАВ:со-ПАВ/вазелиновое масло	Размеры частиц микроэмульсии, d нм
10/40/50	5,00
10/50/40	45,5
10/60/30	91,76
10/70/20	145,53
10/80/10	148,40

Увеличение размера капель микроэмульсий с ростом концентрации ПАВ возможно говорит о большей солюбилизации воды за счет создания адсорбционного слоя ПАВ.

Область 2 (рис. 7) представляет собой ламеллярные жидкие кристаллы. Идентификация проводилась с помощью поляризационного микроскопа, где в скрещенных поляроидах хорошо видны «мальтийские кресты», характеризующие

ламеллярную фазу (рис. 9). Кроме того, эти системы отличаются более высокой вязкостью по сравнению с другими фазами.



Рис. 9. Фотография текстуры ламеллярной мезофазы, полученная методом поляризационной оптической микроскопии (увеличение x500)

Область 4 (рис. 7) соответствует фазе макроэмульсии с размером частиц 3,5–6,2 мкм. Данные эмульсии стабильны от 1 до 24 часов. Область 3 – нестабильные системы, находится при низких концентрациях ПАВ, которых недостаточно для образования сольватных оболочек, препятствующих коалесценции капель.

Таким образом, варьируя соотношение компонентов фазовой диаграммы системы вода / ОЭ изонилфенол : дистеарат полиглицерил-3 метилглюкозы / вазелиновое масло, можно подобрать оптимальные самоорганизующиеся системы с различными физико-химическими свойствами, такие как лиотропные жидкие кристаллы или микроэмульсии.

## Выводы

1. Исследованы коллоидно-химические свойства нового биоразлагаемого *Peg-free* эмульгатора дистеарата полиглицерил-3 метилглюкозы на границе раздела вода/вазелиновое масло.
2. Путем варьирования ГЛБ смеси найдено оптимальное соотношение этого эмульгатора и ОЭ изонилфенола, необходимое для создания микроэмульсионных систем.
3. Определены размеры капель микроэмульсии и найдена зависимость размера капель от концентрации смеси ПАВ:со-ПАВ.
4. Получены фазовые диаграммы вода / ОЭ изонилфенол : дистеарат полиглицерил-3 метилглюкозы / вазелиновое масло, определены

концентрационные области существования обратных микроэмульсий, жидких кристаллов и макроэмульсий. Идентифицирован тип исследуемой мезофазы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00247 мол\_а.

#### Список литературы / References

1. Montalvo G.R., Pons G., Zhang M., Díaz M.V. Structure and phase equilibria of the soybean lecithin / PEG 40 monostearate / water system. *Langmuir*. 2013, **29** (47), 14369–14379. DOI: 10.1021/la035603d.
2. Zhang X., Zhao Y., Xu C. Surfactant dependent self-organization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowires on Ni foam for high performance supercapacitors: from nanowire microspheres to nanowire paddy fields. *Nanoscale*. 2014, **6**, 3638–3646. DOI: 10.1039/C3NR06734C.
3. Monforte V., Lopez-Sanchez A., Zurbano F., Ussetti P., Sole A., Casals C., Cifrian J., Pablos A., Bravo C., Román A. Prophylaxis with nebulized liposomal amphotericin B for Aspergillus infection in lung transplant patients does not cause changes in the lipid content of pulmonary surfactant. *J. Heart Lung Transplant*. 2013, **32** (3), 313–319. DOI: 10.1016/j.healun.2012.11.013.
4. Yang X., Zhang Y., Xu L., Zhai Z., Li M., Liu X., Hou W. Surfactant-free sacrificial template synthesis of submicrometer-sized YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> hierarchical hollow spheres with tunable textural parameters and luminescent properties etc. *Dalton Trans.* 2013, **42**, 3986–3993. DOI: 10.1039/c2dt32446f.
5. Liu Y., Chen J., Li Y., Yue Q. Azobenzene-Derived Surfactants as Phototriggered Recyclable Templates for the Synthesis of Ordered Mesoporous Silica Nanospheres. *Adv. Mater.* 2014, **26**, 1782–1787. DOI: 10.1002/adma.201305104.
6. Pietralik Z., Krzysztoń R., Kida W., Andrzejewska W., Kozak M. Structure and Conformational Dynamics of DMPC/Dicationic Surfactant and DMPC/Dicationic Surfactant/DNA Systems. *Int. J. Mol. Sci.* 2013, **14** (4), 7642–7659. DOI: 10.3390/ijms14047642.
7. Lee S., Tettey K., Yarovoy Y., Lee D. Effects of Anionic Surfactants on the Water Permeability of a Model Stratum Corneum Lipid Membrane. *Langmuir*. 2014, **30** (1), 220–226. DOI: 10.1021/la403138a.
8. Isley N.A., Dobarco S., Lipshutz B.H. Installation of protected ammonia equivalents onto aromatic & heteroaromatic rings in water enabled by micellar catalysis. *Green Chem.* 2014, **16**, 1480–1488. DOI: 10.1039/C3GC42188K.
9. Saha R., Ghosh A., Saha B. Kinetics of micellar catalysis on oxidation of *p*-anisaldehyde top-anisic acid in aqueous medium at room temperature. *Chem. Eng. Sci.* 2013, **99**, 23–27. DOI: 10.1016/j.ces.2013.05.043.
10. Pandey M., Belgamwar V., Gattani S., Surana S., Tekade A. Pluronic lecithin organogel as a topical drug delivery system. *Drug Deliv.* 2010, **7** (1), 38–47. DOI: 10.3109/10717540903508961.
11. Boddu S.H., Bonam S.P., Wei Y., Alexander K. Preparation and in vitro evaluation of a pluronic lecithin organogel containing ricinoleic acid for transdermal delivery. *Int. J. Pharm. Compd.* 2014, **18** (3), 256–261. DOI: 10.3109/10717544.2013.847032.
12. Garti N., Lutz R. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. 2<sup>nd</sup> edition. Ed. by P. Somasundaran. New York: Taylor & Francis, 2006, **3**, 1816.
13. Голованов А. В., Масленникова А. С., Чурочкина Н. А., Сонин А. С. Липотропный мезоморфизм в системе бензопурпурин – 4 В – растворитель // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73, № 5. С. 615–619 [Golovanov A.V., Churochkina N.A., Sonin A.S., Maslennikova A.S. Lyotropic mesomorphism in benzopurpurin 4B – solvent system. *Colloid Journal*. 2011, **73** (5), 621–625. DOI: 10.1134/S1061933X11040065].
14. Heuschkel S., Goebel A., Neubert R.H. Microemulsion – modern colloidal carrier for dermal and transdermal drug delivery. *J. Pharm. Sci.* 2008, **97** (2), 603–631. DOI: 10.3390/pharmaceutics6010052.
15. Radi M., Abbasi S., Hamidi Z., Azizi M.-H. Development of a new method for extraction of canola oil using lecithin based microemulsion systems. *Food Technol.* 2013, **24** (5), 70–72.
16. Prieto C., Calvo L. Performance of the Biocompatible Surfactant Tween 80, for the Formation of Microemulsions Suitable for New Pharmaceutical Processing. *J. of Appl. Chem.* 2013, **1**, 1–10. DOI: org/10.1155/2013/930356.
17. Bogdanova S.A., Ebel A.O., Sautina N.V., Shashkina O.R., Barabanov W.P. The effect of amphiphilic additives on the surface functionalization of polymer materials. IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics. Moscow, 2013. Abstract book. P. 143.
18. Кирсанов Е. А., Дровецкий Б. Ю., Матвеев В. Н. Фазовые равновесия в четырех компонентной системе вода-смесь неионных ПАВ – кислота // *Коллоид. журн.* 1993. Т. 55, № 6. С. 60–69 [Kirsanov E.A., Drovetsky B.Y., Matveenko V.N. Phase equilibrium in four component system of water-mixture of nonionic surfactants – acid. *Colloid Journal*. 1993, **55** (6), 60–69 (in Russ.)].
19. Markin V.S., Volkova-Gugeshashvili M.I., Volkov A.G. Adsorption at Liquid Interfaces: The Generalized Langmuir Isotherm and Interfacial Structure. *J. Phys. Chem. B.* 2006, **110** (23), 11415–11420. DOI: 10.1021/jp061818v.

- 
- 
20. Szymczyk K., Janczuk B. The Properties of a Binary Mixture of Nonionic Surfactants in Water at the Water/Air Interface. *Langmuir*. 2007, **23** (9), 4972–4981. DOI: 10.1021/la063554.
21. Hargreaves A.E. Chemical formulation: an overview of surfactant based chemical preparations used in everyday life. *Royal Soc. of Chem. J.*, Cambridge, 2003, 79–82. DOI: 10.1039/9781847550385.
22. Тихонова Т. В., Авраменко Г. В., Киенская К. И., Кривошепов Ф. А. Характеристика взаимодействия поверхностно-активных веществ на границе вода/масло при разработке микроэмульсионных систем // *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т. 32, № 11. С. 24–31 [Tikhonova T.W., Avramenko G.V., Kienskaia K.I., Krivoshepov F.A. Characteristics of surfactants interaction at the water/oil interface in developing microemulsion systems. *Butlerov Communications*. 2012, **32** (11), 24–31].
23. Lawrence M.J., Gareth D.R. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2012, **64**, 175–193. DOI: 10.1016/j.addr.2012.09.018.

Поступила в редакцию 22.03.2016 г.  
Received 22 March, 2016