

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(НИУ «БелГУ»)

ИНСТИТУ ФАРМАЦИИ, ХИМИИ И БИОЛОГИИ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**АГРЕГАЦИЯ ИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ**

Магистерская диссертация
обучающегося по направлению подготовки 04.04.01 Химия
очной формы обучения, группы 11001740
Нгуен Тхи Зиен Хьонг

Научный руководитель
к.х.н., доцент
Глухарева Н.А.

Рецензент
к.х.н., доцент
Дробницкая Н.В.

БЕЛГОРОД 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	5
1.1 Поверхностно-активные вещества, определение и классификация	5
1.2 Агрегация ПАВ в растворах, типы агрегатов.....	7
1.3 Поведение ионогенных ПАВ в смешанных растворителях.....	17
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	20
2.1 Объекты исследования.....	20
2.2 Методы исследования	21
2.2.1 Построение изотерм поверхностного натяжения	21
2.2.2 Определение гидродинамического диаметра частиц методом динамического светорассеяния.....	22
2.2.3 Расчет фактора формы мицелл	23
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	26
3.1 Изотермы поверхностного натяжения растворов КАПБ	26
3.2 Размер и форма мицелл	30
ВЫВОДЫ.....	38
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	39
ПРИЛОЖЕНИЕ	44

ВВЕДЕНИЕ

Процессы самопроизвольной агрегации амфифильных веществ в растворах активно изучаются, что связано с широким распространением этого явления в природе, практическими задачами получения продуктов, действие которых базируется на явлении самоассоциации ПАВ. Способность веществ к образованию агрегатов различного типа в водных растворах обусловлена структурой поверхностно-активных веществ – наличием достаточно длинных углеводородных фрагментов и полярных гидрофильных групп в молекуле. Благодаря такому строению они адсорбируются на границах раздела фаз и при достаточной концентрации образуют мицеллы различной формы (сферические, стержнеобразные, длинные нитеобразные), объединяются в бислои и везикулы. Такие амфифильные вещества могут быть природного происхождения, например фосфолипиды, образующие клеточные мембраны. Широко распространены синтетические поверхностно-активные вещества, которые используются в различных отраслях промышленности и в быту. Среди них интерес представляют амфотерные ПАВ, например, ациламинопропилкарбоксибетаины, которые хорошо совместимы с ПАВ других видов, характеризуются хорошим пенообразованием и пеностабилизирующим действием, моющей способностью, а также дерматологической мягкостью, что позволяет использовать их в качестве компонента моющих средств, в первую очередь косметического назначения. В связи с этим представляет интерес изучение поведения таких ПАВ, причем не только в водных, но и в водно-спиртовых растворах, так как спирт может также в состав композиций на основе ПАВ.

Цель работы:

Изучение растворов амфотерного и катионного ПАВ в водных и водно-спиртовых растворах.

Были поставлены следующие задачи:

1. Построить изотермы поверхностного натяжения для амфотерного ПАВ в водных и водно-спиртовых растворах, а также в присутствии электролитов.

2. Определить размер мицелл ПАВ в растворах с использованием прибора Zetasizer Nano-ZS.

3. Оценить форму мицелл по результатам расчета фактора формы.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Поверхностно-активные вещества, определение и классификация

К поверхностно-активным веществам относятся соединения, имеющие амфифильную (дифильную) структуру, т.е. включающие одновременно гидрофобный и гидрофильный фрагменты. Гидрофобная часть обычно представлена алкильным, алкенильным, алкилфенильным радикалом, который ковалентно связан с гидрофильной группой – гидроксильной, аминной, карбоксильной, сульфогруппой и т.д. [1-5].

Амфифильные структуры широко распространены в природе. Например, это фосфолипиды, образующие клеточные мембраны, другие сложные липиды (гликолипиды, церамиды и др.), жирные кислоты и их соли (мыла), желчные кислоты и их соли [6,7].

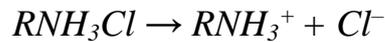
По химической структуре органические амфифильные вещества классифицируют как неионогенные и ионогенные ПАВ. Последние подразделяют на анионные, катионные, амфотерные.

К неионогенным ПАВ (НПАВ) относятся соединения с амфифильной структурой, у которых часть молекулы, имеющая сродство к растворителю (в случае водорастворимых веществ – это гидрофильный фрагмент), не имеет заряда, не диссоциирует на ионы. Этот класс ПАВ включает спирты, этоксилаты спиртов и алкилфенолов, другие эфиры и полиэфиры, сложные эфиры, амиды или их сочетания. Наиболее известны этоксилаты спиртов и алкилфенолов [3,5].

Ионогенные ПАВ соответственно содержат группы, способные к диссоциации, при которой образуется амфифильный ион. Анионные ПАВ (АПАВ) при диссоциации в воде дают дифильный анион и гидратированный противоион. К АПАВ относятся мыла, т.е. соли карбоновых кислот (RCOOMe), алкилсульфаты (ROSO_3Me), алкилэтоксисульфаты ($\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OSO}_3\text{Na}$), алкансульфонаты (RSO_3Me), олефинсульфонаты ($\text{RCH=CHSO}_3\text{Na}$), алкиларилсульфонаты (RArSO_3Me) и т.д. АПАВ

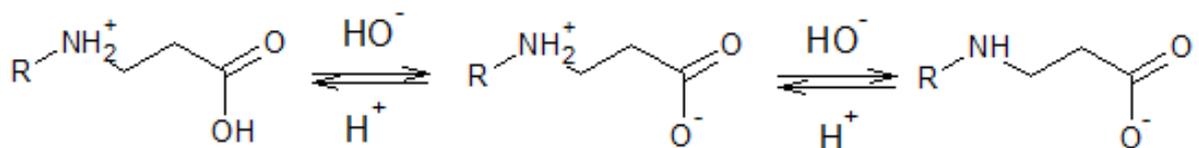
составляют основную долю в общем объеме промышленного производства ПАВ, являются базовым компонентом синтетических моющих средств [3,5].

Катионные ПАВ (КПАВ), диссоциируя в растворе, образуют катион дифильной структуры и обычный анион, например:



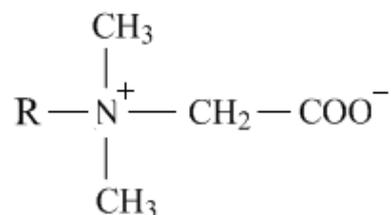
К катионным ПАВ относятся длинноцепочечные алифатические и ароматические амины, их соли, соли алкилпиридиния, а также четвертичные аммониевые соединений с промежуточными сложноэфирными или амидными группами (эстеркваты) и др. [5]. Катионные ПАВ не обладают высокой моющей способностью, их чаще используют в качестве ингибиторов коррозии (амины и соли аминов), антистатиков и смягчителей тканей (четвертичные соли алкиламмония $RN(CH_3)_3Cl$ или диалкиламмония $R_2N(CH_3)_2Cl$), компонентов косметических средств и фармацевтических продуктов.

В состав структуры амфотерных ПАВ входят функциональные группы, которые способны иметь положительный и отрицательный. Например, производные аминокислот в зависимости от pH среды могут давать дифильный катион, либо дифильный анион:

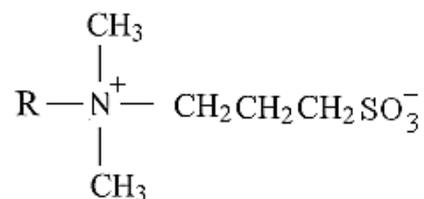


В изоэлектрической точке в структуре есть положительно заряженный центр и отрицательно заряженная группа, так что в целом структура электронейтральна (цвиттер-ион).

К амфотерным ПАВ относят также так называемые цвиттер-ионные ПАВ, в составе которых положительно и отрицательно заряженные группы сосуществуют в широком интервале pH. К ним, в частности, относятся ПАВ бетаинового типа [2,8], например, карбоксибетаины (I), сульфобетаины (II).



(I)



(II)

ПАВ бетаинового типа обычно используются в составах моющих средств косметико-гигиенического назначения, в частности, кокамидопропилкарбоксибетайн (cocobetaine) входит в составы шампуней, пен для ванн, гелей для душа в качестве со-ПАВ.

Известны и другие типы амфотерных ПАВ [8]. Следует отметить, что ПАВ природного происхождения фосфолипиды по строению также относятся к амфотерным.

1.2 Агрегация ПАВ в растворах, типы агрегатов

Основное свойство поверхностно-активных веществ – адсорбция на границах раздела фаз, в частности, адсорбция на поверхности водного раствора. Адсорбция обусловлена дифильным строением молекул либо ионов ПАВ. При адсорбции на поверхности раствора уменьшается контакт гидрофобной углеводородной части молекулы с водой.

В водных растворах ПАВ, имеющие достаточно длинный углеводородный радикал и достаточно сильную гидрофильную группу склонны к самопроизвольной ассоциации. Простейшим типом агрегатов

являются мицеллы, открытие которых принадлежит Хартли и относится к 1913 году [9].

Способностью к образованию мицелл обладают ПАВ с углеводородным радикалом C_9 и выше и сильной концевой полярной группой ($-SO_3$, $-OSO_3$, $-COO$, $-(OCH_2CH_2)_nOH$ и т.д.). Важное свойство таких ПАВ – критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Согласно определению IUPAC существует достаточно узкий концентрационный интервал, ниже которого мицеллы не обнаруживаются в растворе, а выше него все добавляемое ПАВ образует мицеллы. Зависимость многих свойств растворов ПАВ от концентрации (или от логарифма концентрации) резко изменяется в этой области, концентрация, соответствующая этому называется критическая концентрация мицеллообразования (critical micelle concentration, cmc) [10].

Численное значение ККМ определяется структурой ПАВ, зависит от температуры, присутствия электролитов и других примесей в растворе, в частности электролитов. Так как это узкий интервал концентрации, то необходимо указывать метод, с помощью которого определено значение.

В мицеллах, образующихся в результате самоассоциации молекул либо ионов ПАВ, гидрофобные радикалы, например, алкильные, образуют жидкообразное углеводородное ядро, которое окружено полярными группами, препятствующими контракту углеводородной части с водой.

При концентрациях, близких к ККМ, мицеллы сферические и число агрегации обычно составляет 20–100. С ростом концентрации ПАВ или ионной силы раствора мицеллы увеличиваются в размере, изменяется их форма. Считается, что движущей силой мицеллообразования и других форм самоорганизации ПАВ является гидрофобное взаимодействие, возникающее между гидрофобными радикалами (углеводородными цепями) ПАВ [11,12].

В результате взаимодействие (притяжение) между углеводородными цепями сильнее, чем с молекулами воды. При растворении амфифильных веществ в воде система стремится к минимуму свободной энергии, уменьшая

контакт гидрофобных цепей с молекулами воды. Эффект обусловлен главным образом энтропийным фактором. Уменьшение контакта с водой достигается адсорбцией на поверхности раствора, а при достаточной концентрации ПАВ – самоассоциацией. С другой стороны, образованию мицелл противодействуют силы отталкивания, а именно: электростатическое отталкивание между заряженными концевыми полярными группами ионогенных ПАВ, стерическое отталкивание этих групп в упаковке на поверхности мицелл и длинноцепочечных радикалов, а также остаточное взаимодействие цепей с молекулами воды вблизи поверхности мицеллы. Баланс между этими противодействующими силами обуславливает конечный размер мицелл.

Схема образования мицелл, а также везикул (см. далее) представлена на рис. 1.1 (из [13]). Размер сферических мицелл примерно равен удвоенной длине амфифильной молекулы или иона, т.е. несколько нм (~5 нм). Более правдоподобным выглядит изображение В (с неупорядоченными цепями). Везикулы обсуждаются ниже.

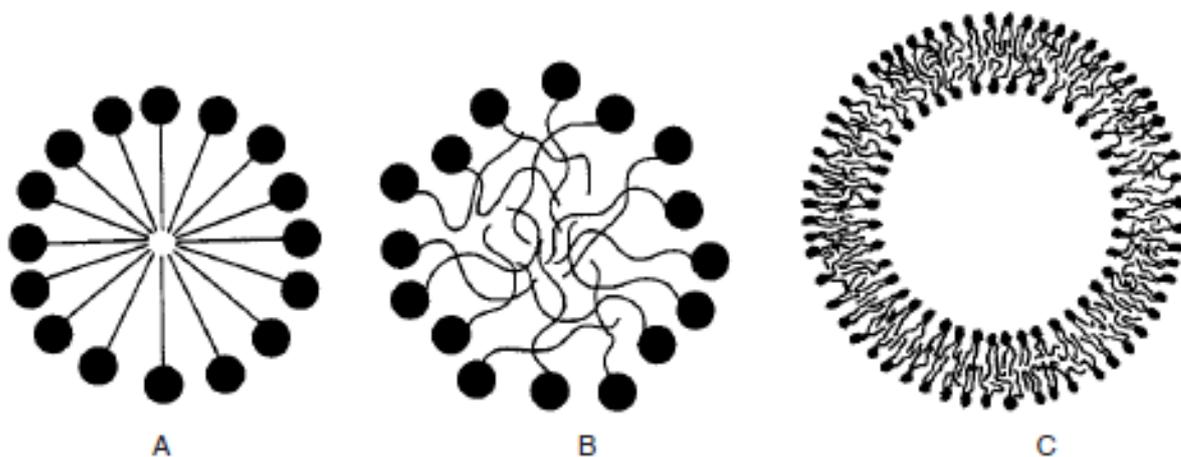


Рис.1.1. Схематическое изображение: А и В – сферических мицелл и сферической везикулы [13]

Таким образом, образование мицелл – кооперативный, самопроизвольный и обратимый процесс. Мицеллы, в отличие от частиц дисперсной фазы в лиофобных коллоидных системах, не являются «замороженными» частицами. Они находятся в динамическом равновесии с

окружающим межмицеллярным раствором и постоянно обмениваются с ним молекулами (ионами). Это означает, что молекула ПАВ включается в мицеллу, а другая молекула покидает ее. В этом смысле процесс мицеллообразования подобен обратимой химической реакции с достижением равновесия. В связи с этим для одна из моделей термодинамического описания явления мицеллообразования – квазихимическая модель, или модель квазихимического равновесия [3,14].

Понятно, что число агрегации, т.е. число молекул, образующих мицеллу, не является постоянным. Определяемое в эксперименте число агрегации является усредненным значением.

Экспериментально определяемое значение ККМ зависит ,в первую очередь, от строения ПАВ – длины углеводородного радикала и характера полярной группы. Для неионогенных оксиэтилированных ПАВ ККМ меньше, чем для ионогенных с той же длиной цепи. В гомологических рядах ионогенных и неионогенных ПАВ она уменьшается экспоненциально. Общеизвестной является зависимость:

$$\log C_{ККМ} = A - B \cdot N \quad (1.1)$$

где N – число атомов углерода в гидрофобной цепи;

A и B – эмпирические константы.

Для катионных и анионных ПАВ ККМ уменьшается при введении электролита в раствор, зависимость описывается соотношением, известным как уравнение Коррина-Гаркинса:

$$\log C_{ККМ} = A - B \log C_{\text{противоиона}} \quad (1.2)$$

где A и B – константы;

$C_{ККМ}$ – ККМ при отсутствии соли;

$C_{\text{противоиона}}$ – суммарная концентрация противоионов в растворе.

В углеводородном ядре мицелл способны растворяться маслоподобные вещества, ограниченно растворимые в воде, с образованием солюбилизационных систем.

Термодинамические функции мицеллообразования (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия) в растворах ПАВ, их изменение в гомологических рядах ПАВ рассчитываются на основании экспериментально установленных значений ККМ и их зависимости от температуры. Работы в этой области многочисленны, см. например [15-20].

Большое внимание уделяется изучению мицеллообразования в системах, включающих два и более ПАВ сходной природы либо разнотипных. Созданы теоретические подходы к объяснению их свойств (см. например [12,21-23]) изучаются конкретные системы с использованием различных экспериментальных методов (см. например [24,25]). ПАВ могут образовывать не только сферические мицеллы, но и другие агрегаты. В углеводородном ядре мицелл способны растворяться маслоподобные вещества, ограниченно растворимые в воде, с образованием солюбилизационных систем.

С ростом концентрации ПАВ и ионной силы раствора может наблюдаться асимметризация мицелл. Образуются вытянутые цилиндрические мицеллы, что сопровождается увеличением вязкости раствора.

ПАВ могут также образовывать везикулы, т.е. замкнутые бислои различной формы – сферические, эллипсоидальные, палочкообразные.

В высококонцентрированных водных системах амфифильные соединения могут давать лиотропные жидкие кристаллы или мезофазы, которые могут существовать в виде ламеллярных, кубических гексагональных структур и т.д.

Высокомолекулярные ПАВ типа блоксополимеров оксида этилена и пропилена могут также образовывать гигантские нитеобразные мицеллы, которые рассматривают как исключительный случай перехода в вытянутые мицеллы. Такие мицеллы обнаружены с помощью просвечивающей электронной микроскопии с замораживанием (крио-ТЭМ метод) [13]. Такие

гигантские гибкие мицеллы (worm-like micelles) в отличие от обычных мицелл могут быть обнаружены с помощью электронной микроскопии.

Тип агрегата, который образуется предпочтительно в растворе ПАВ, существенно зависит от структуры молекулы, в частности от ее геометрии. Рассматривается так называемый параметр упаковки P , равный отношению

$$P = V/a_0L \quad (1.3)$$

где V – объем гидрофобной части;

L – длина гидрофобной части ,

a_0 – площадь поверхности, которую занимает

ПАВ на поверхности вод, т.е. a_0 определяется площадью, занимаемой концевой полярной группой.

На рис.1.2 показаны типы агрегатов в зависимости от параметра упаковки [13].

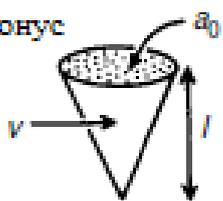
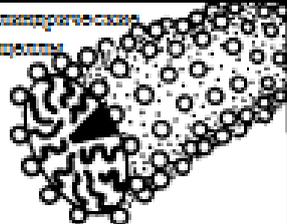
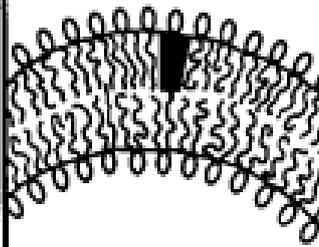
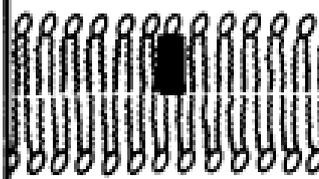
P	Форма ПАВ	Форма самоагрегации
$<1/3$	конус 	сферические мицеллы 
$1/3-1/2$	усеченный конус 	цилиндрические мицеллы 
$1/2-1$	усеченный конус 	гибкие бислой, везикулы 
-1	цилиндр 	плоские бислой 
>1	перевернутый усеченный конус 	обратные мицеллы 

Рис. 1.2. Тип агрегации в зависимости от геометрии молекулы ПАВ (значения параметра упаковки) [13]

Везикулы предпочтительно образуют ПАВ с объемной полярной частью, например, это могут быть фосфолипиды, так называемые джеммини-ПАВ, т.е. ПАВ включающие два «хвоста», две катионных или анионных группы, разделенных несколькими метиленовыми группами. Кроме того, везикулы обнаружены в растворах оксиэтилированных неионогенных ПАВ, для которых фиксируется нижняя и верхняя температура помутнения (см. например [26]). В зависимости от концентрации и главным образом от температуры возможно образование как мицелл, так и везикул, которые обнаружены с помощью крио-ТЭМ метода.

Везикулы обнаружены в смесях катионных и анионных ПАВ, образующих так называемые катанионные ПАВ.

Возможны взаимные превращения мицелл и везикул. В большинстве случаев переход к мицеллам можно инициировать добавлением к везикулярной системе другого мицеллообразующего ПАВ или гидротропа, изменением температуры, рН, ионной силы раствора. Возможно также существование структур, промежуточных между мицеллами и везикулами, таких как фрагменты бислоев, дискообразные мицеллы, перфорированные везикулы. Такие большие по размеру агрегаты могут быть зафиксированы с помощью крио-ТЕМ метода

Кроме того, возможны взаимные переходы агрегатов из одной формы в другую. Так агрегаты, состоящие из анионного джеммини-ПАВ (двухцепочечного ПАВ) и катионного одноцепочечного ПАВ, обратимо превращаются из сферических мицелл в длинные червеподобные, а затем в везикулы, и наоборот, при определенном соотношения между компонентами смеси (рис. 1.4) [27].

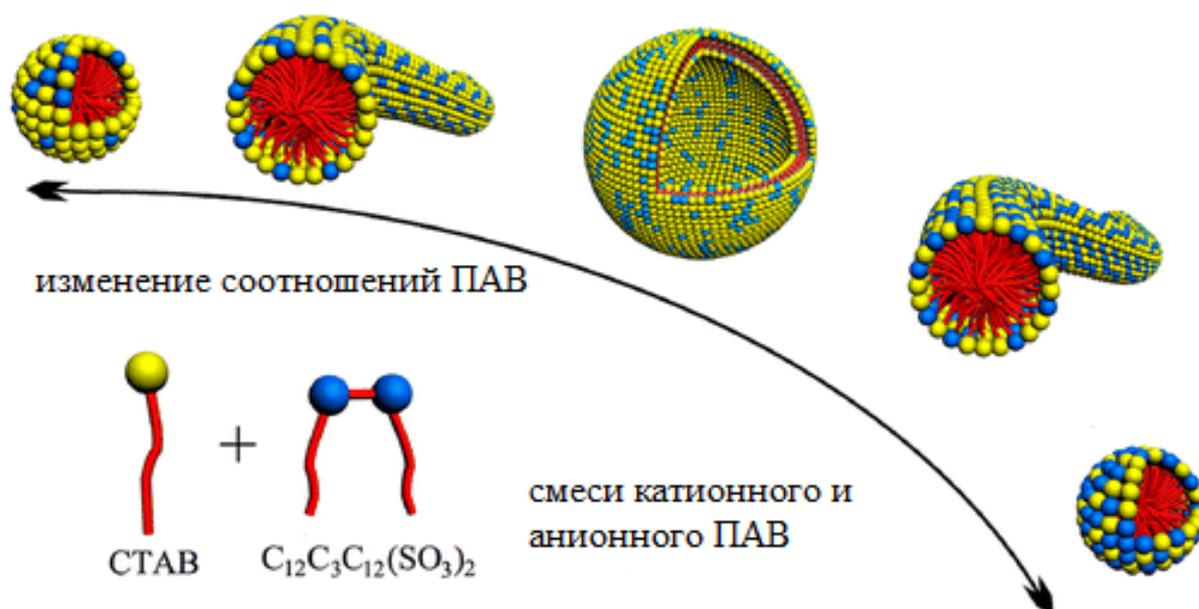


Рис. 1.3. Взаимопревращение форм агрегатов в смесях анионных и катионных ПАВ [27]

Из работ последних лет, в которых изучена агрегация в системах, включающих амфотерные ПАВ, а также взаимные переходы различных типов агрегатов можно упомянуть следующие.

Авторами работы [28] синтезированы ациламиопробил-карбоксиветаины на основе стеариновой, изостеариновой, а также ненасыщенных С18 кислот с одной, двумя и тремя двойными связями, изучено мицеллообразование этих ПАВ, очищенных от хлорида натрия. Методом малоуглового рассеивания нейтронов обнаружены гибкие, вытянутые (worm-like) мицеллы в водных растворах ПАВ бетаинового типа на основе олеиновой кислоты. При переходе к ПАВ на основе линолевой и линоленовой кислоты, т.е. с увеличением степени ненасыщенности возрастает растворимость в воде и форма мицелл изменяется от червеобразных до стержнеобразных.

Влияние хлорида натрия на поведение ПАВ бетаинового типа в растворах описано в работе [29]. Если добавление неорганических солей к катионным и анионным ПАВ приводит к снижению ККМ, то в случае кокаמידопропилбетаинов наоборот наблюдается увеличение ККМ.

Работа [30] посвящена изучению коллоидно-химических свойств бинарных смесей КАПБ с додецилсульфатом натрия и кинетики адсорбция смеси. В работе [31] изучено влияние семи неорганических солей на ККМ амфотерного додецилдиаминосульфата в водном растворе. Выявлено, что в изученном интервале концентрации солей ККМ линейно уменьшается, что объясняется эффектом высаливания гидрофобной части молекулы. Кроме высаливания вклад могут давать электростатические взаимодействия заряженных концевых групп и гидратирование неорганических ионов в процессе мицеллообразования. Кроме того, влияние оказывает тип соли. Расчетные данные энергии Гиббса процесса свидетельствуют, что процесс самопроизвольный и добавление солей благоприятствует его протеканию.

Изучены морфология и наноструктурные характеристики модельной мицеллярной жидкой системы, содержащие червеобразные (worm-like) мицеллы эруциламидопропилбетаина [32]. Обычные соли мало влияют на локальную структуру длинных мицелл, но приводят к образованию фрактальных сеток. Добавление же малых количеств небольших органических молекул, таких как фенол, может вызвать неожиданные фазовые превращения. При смешении с другими ПАВ образуются самые разные самоорганизующиеся структуры, от сфер до эллипсоидов, ламеллярных слоев и везикул, что дает возможность получения композиций с необходимыми специфическими наноструктурными характеристиками.

Сообщается [33] об образовании вязкоупругих водных систем при низкой концентрации ПАВ бетаинового типа эруциламидопропилкарбокибетаина, причем для загущения не требуется добавление солей. Кримо-ТЭМ методом и методом малоуглового рассеивания нейтронов обнаружены гигантские червеобразные мицеллы в водных растворах при комнатной температуре, что объясняет реологические свойства таких растворов, в частности образование гелей. Утверждается, что необычное реологическое (гелеподобное) поведение мицелл изученного цвиттер-ионного ПАВ при низкой температуре является результатом очень большого

времени разрушения мицелл, что в свою очередь, по-видимому, обусловлено очень длинным «хвостом» ПАВ.

Изучены коллоидно-химические свойства (ККМ, поверхностное натяжение) смесей цвиттер-ионного ПАВ *N*-(*n*-додецил-2-аминоэтанол)-глицина и додецилсульфата натрия при различном мольном соотношении компонентов [34]. С использованием комплекса экспериментальных методов (динамическое светорассеяние, ТЭМ, конфокальная флуоресцентная микроскопия) обнаружено образование бислойных везикул в разбавленных растворах при мольной доле додецилсульфата $X_1 \leq 0.17$ и pH 7–9. Везикулы трансформируются в мелкие мицеллы при понижении pH раствора и повышении общей концентрации смеси ПАВ. Однако при увеличении содержания NaDDS везикулы трансформируются в червеобразные мицеллы. Структурные переходы коррелируют с вязкостью бинарных смесей.

1.3 Поведение ионогенных ПАВ в смешанных растворителях

Большая часть работ посвящена катионным ПАВ в смешанных растворителях.

Авторы [35] изучали влияние этилового и пропилового спиртов на мицеллообразование алкилсульфата натрия $C_{14}H_{29}OSO_3Na$ в водных растворах с использованием зондовой флуоресцентной спектроскопии и кондуктометрии. Установлено, что добавление спиртов в раствор (до 10-15% об.) снижает ККМ ПАВ, образуются смешанные мицеллы сферической формы, размер которых и соответственно число агрегации меньше, чем в отсутствие спирта. При этом показано, что в свободной энергии мицеллообразования $C_{14}H_{29}OSO_3Na$ в смешанном растворителе (вода–спирт) преобладает энтальпийный фактор.

В работе [36] исследовано мицеллообразование цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ) в воде и системе вода–этанол при различном содержании спирта (от 0 до 100 об. %), использован метод тушения флуоресценции. Выявлено увеличение значения ККМ с ростом

объемной доли спирта. Авторы объясняют эту закономерность тем, что этанол способствует разрушению структуры мицелл. Показано, что изменением концентрации этанола в растворителе можно регулировать распределение мицелл по размерам.

В работе [37] также изучено поведение ЦТАБ в водном и водно-спиртовом растворе. Методом диссипативной динамики частиц смоделирована агрегация ЦТАБ и показано, что длинноцепочечный радикал ЦТАБ взаимодействует сильнее с этанолом, чем с водой. Этот подход позволил объяснить увеличение ККМ в этиловом спирте по сравнению с водой, т.е. меньшую склонность ЦТАБ к мицеллообразованию в этаноле, чем в воде.

Поведение ЦТАБ в воде с добавлением этанола и этиленгликоля изучено в работе [38]. Авторы объясняют действие спиртов распределением между мицеллами и окружающим их растворителем, образованием смешанных мицелл, включающих ПАВ и спирт. Молекулы спиртов, располагаются на поверхности мицелла/раствор, способствуют уменьшению отталкивания между заряженными концевыми полярными группами ПАВ. С другой стороны, уменьшаются гидрофобные взаимодействия между углеводородными радикалами ПАВ, поэтому склонность к агрегации уменьшается. Кроме того, этанол и этиленгликоль способствуют деструктурированию воды, поэтому энтропийный фактор, способствующий агрегации, становится не таким выраженным по сравнению водным раствором ПАВ без добавления спиртов. В результате ККМ возрастает.

Термодинамическое моделирование агрегации ЦТАБ в смешанном растворителе этанол–вода выполнено авторами работы [39]. Показано, что ККМ и числа агрегации ЦТАБ в смешанном растворителе можно рассчитать в соответствии термодинамической моделью Нагараяна, причем расчётные значения согласуются с экспериментальными данными. Выявлено, что с увеличением содержания этанола ККМ значительно возрастает, а числа агрегации уменьшаются (например, в чистой воде – 60, а в 80%-ном спирте –

примерно 10). Рассчитанные значения энергии Гиббса процесса агрегации показали, что присутствие этанола значительно влияет на свободную энергию переноса гидрофобных углеводородных радикалов ПАВ в мицеллы, а также на поверхностную энергию границы ядро–растворитель и на энергию ионного взаимодействия концевых полярных групп.

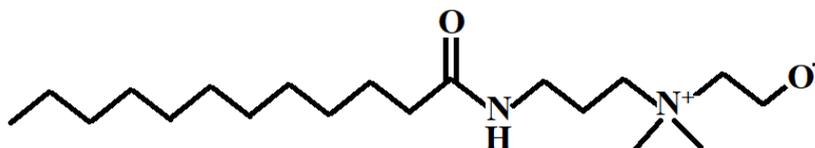
В работе [40] с использованием кондуктометрического метода исследовано поведение додецилпиридинийхлорида в водно–спиртовых растворах при различном соотношении этанол – вода. Установлено, что с увеличением содержания спирта и ростом температуры увеличивается ККМ, а также диссоциация мицелл.

Работа [41] посвящена исследованию термодинамики мицеллообразования алкилтриметиламонийбромидов, бромидов докозилэтоксидиметиламмония и докозилбензилдиметиламмония в водных и водно-спиртовых растворах. По данным статического светорассеяния рассчитаны термодинамические функции процесса мицеллообразования. Авторы делают вывод, что доминирующим является энтальпийный фактор, процесс экзотермический. Энтропийный фактор отрицателен и увеличивается с ростом содержания воды в системе. Установлена критическая концентрация воды в растворителе, при котором преобладание энтальпийного вклада сменяется преобладанием энтропийного.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

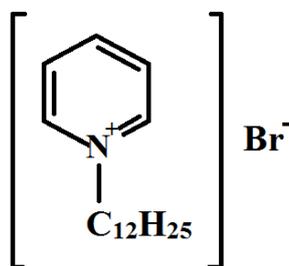
В работе изучали амфотерное ПАВ кокаמידопропилкарбоксибетанин (КАПБ), соединение формулы I.



(I)

Оно широко применяется в составах жидких моющих средств в качестве дерматологически мягкого компонента в смесях с другими ПАВ. Использован образец КАПБ производства Zschimmer&Schwarz Italiana без дополнительной очистки. Он представлял собой вязкий концентрированный водный раствор, практически бесцветный. По результатам предварительно проведенного анализа содержание основного компонента составило 49,3%. В продукте содержится также хлорид натрия (~17,8%) и технологические примеси.

Второе ПАВ – катионное, додецилпиридиний бромид (ДДПБ) – соединение формулы II. Его коллоидно-химические свойства описаны достаточно подробно. Его брали для сравнения.



(II)

Использован реактив марки «ч», его дополнительно дважды перекристаллизовали из смеси этанол – этилацетат, которые были взяты в объемном соотношении 1:5, как описано ранее в [42]. Чистота ПАВ была подтверждена отсутствием минимума на изотерме поверхностного натяжения [43,44].

Далее изучали поведение этих ПАВ в водных и водно-спиртовых растворах, а также в присутствии электролитов (KBr, HCl, NaOH).

2.2 Методы исследования

2.2.1 Построение изотерм поверхностного натяжения

Измеряли поверхностное натяжение растворов кокаמידопропил-карбоксібетаина КАПБ с помощью метода отрыва кольца на тензиометре Kruss. В качестве растворителя использовали дважды дистиллированную воду либо смеси дважды дистиллированной воды с этиловым спиртом при объемной доле последнего 5, 10, 15 и 20 %.

При изучении влияния электролитов растворы готовили на фоне бромида калия с концентрациями 0,05; 0,1; 0,2 моль/дм³, а также соляной кислоты и гидроксида натрия, получая растворы с разными значениями pH. Перед приготовлением растворов контролировали поверхностное натяжение дважды дистиллированной воды (72,5 мН/м).

Массу ПАВ для приготовления раствора рассчитывали так, чтобы концентрация в 4-5 раз превышала ожидаемое значение ККМ. Для КАПБ при расчете учитывали содержание основного вещества. Навеску ПАВ, взятую на аналитических весах (до 0,0001г) в стаканчик на 50 мл, растворяли в небольшом количестве воды или смешанного растворителя, переносили количественно в мерную колбу на 50 см³, доводили до метки и осторожно перемешивали. Последовательным разбавлением в 2 раза получали серию растворов. Измерения поверхностного натяжения осуществляли при комнатной температуре (22±0,5°C).

Затем по изотермам поверхностного натяжения определили значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) КАПБ, и рассчитали максимальную адсорбцию на поверхности раствора известным способом по уравнению Гиббса (2.1)

$$\Gamma_m = - \frac{d\sigma}{RTd\ln C} \quad (2.1)$$

где Γ_m – максимальная адсорбция, моль/дм³;

C – равновесная концентрация ПАВ, моль/дм³;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;

T – температура, К;

σ – поверхностное натяжение.

Соответственно площадку, приходящуюся на молекулу на поверхности раствора, рассчитали по формуле:

$$S_o = \frac{1}{\Gamma_m N_A} \quad (2.2)$$

2.2.2 Определение гидродинамического диаметра частиц методом динамического светорассеяния

Гидродинамический диаметр агрегатов (мицелл) в растворах КАПБ и ДДПБ измеряли с помощью анализатора Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments) с лазерным источником излучения (He-Ne, 633 нм, 4mW). Сущность метода заключается в том, что на образец раствора, помещенного в кювету, падает свет, который рассеивается на частицах дисперсной фазы. В приборе установлен датчик, который под углом 173° регистрирует интенсивность рассеянного света в зависимости от времени. Изменение интенсивности во времени обусловлено броуновским движением частиц. Прибор снабжен программным обеспечением, которое позволяет определить коэффициент диффузии D на основании полученных данных о светорассеянии. Далее с использованием D по уравнению Эйнштейна-Смолуховского рассчитывается средний гидродинамический диаметр сферических агрегатов.. На дисплей выводятся данные в виде таблицы,

включающей значения параметров, в том числе коэффициента диффузии. Результат расчета размера агрегатов представляется в виде кривых распределения частиц по размеру.

Для проведения измерений растворы ПАВ готовили так же, как и для измерения поверхностного натяжения. Чистую стеклянную кювету, предназначенную для измерений, перед внесением раствора промывали перегнанным ацетоном. Для удаления из раствора частиц, способных вносить вклад в интенсивность рассеянного света (пыль и пузырьки воздуха), фильтровали раствор из шприца через микрофильтр с размером пор 0,45 мкм в кювету.

2.2.3 Расчет фактора формы мицелл

Прибор Zeta-sizerNanoZS снабжен программным обеспечением, которое по данным динамического светорассеяния вычисляет коэффициент диффузии частиц дисперсной фазы и по уравнению Эйнштейна-Смолуховского рассчитывает гидродинамический диаметр. Это диаметр сферической частицы, соответствующей измеренному коэффициенту диффузии. Реальные агрегаты могут иметь и другую форму.

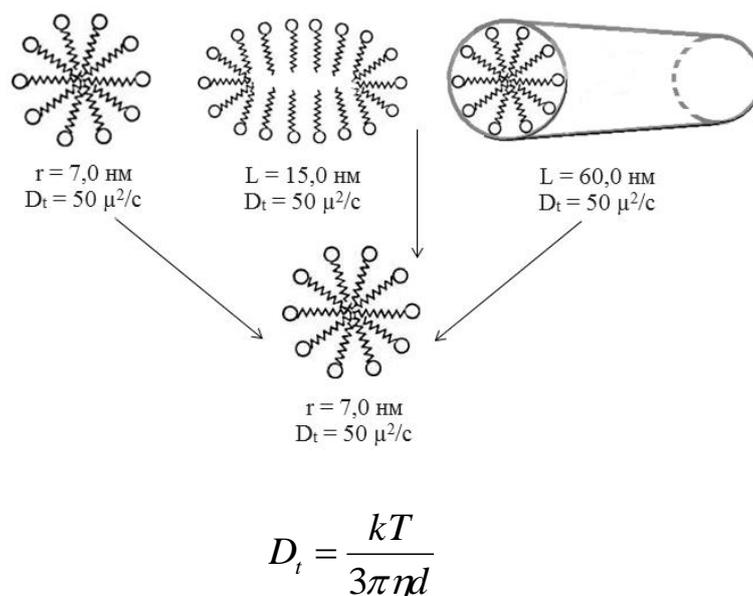


Рис.2.1 Пояснение к вычислению гидродинамического диаметра

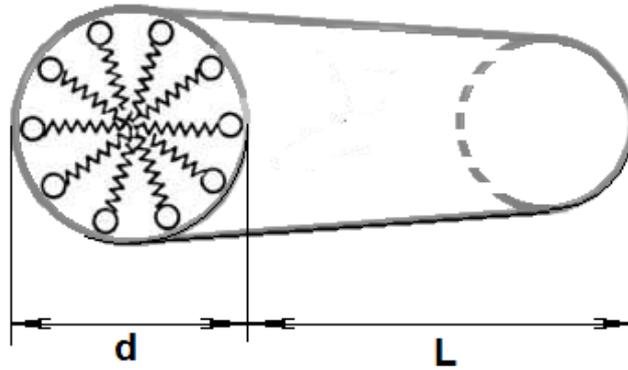


Рис. 2.2. Модель цилиндрической мицеллы

Для оценки формы мицелл использовали расчет фактора формы. В случае ассимметричных цилиндрических мицелл уравнение Эйнштейна-Смолуховского приводится к следующему виду [45].

$$D_t = \frac{kT}{3\pi\eta L} (\ln 2p - \gamma_t) \quad (2.4)$$

В этом уравнении

$$\gamma_t = 0,373 - 0,57(1/p) \quad (2.5)$$

p – фактор формы, т.е. отношение длины к диаметру цилиндра (рис. 2.2). В качестве диаметра цилиндра берут удвоенную длину молекулы либо иона ПАВ.

$$p \equiv \frac{L}{d} \quad (2.6)$$

В этих уравнениях:

D_t – поступательный коэффициент диффузии, м/с²;

k – постоянная Больцмана;

η – вязкость, мПа·с;

T – температура, К;

L – длина цилиндра, м;

d – диаметр цилиндра, м.

Поступательный коэффициент диффузии определялся методом светорассеяния и выводился в таблице данных на дисплее.

Длину молекул ПАВ вычисляли с помощью пакета программ ChemOffice [46]. В исходное уравнение подставляли значения вязкости растворителя, температуры, измеренного коэффициента диффузии и приводили к такому виду для амфотерного и катионного ПАВ. Далее решали уравнения численным методом.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Изотермы поверхностного натяжения растворов КАПБ

На первом этапе получали изотермы поверхностного натяжения для растворов амфотерного КАПБ. Для катионного ДДПБ изотермы были получены и описаны ранее и здесь не обсуждаются.

На рис. 3.1 показаны изотермы поверхностного натяжения растворов КАПБ в воде в присутствии электролита KBr.

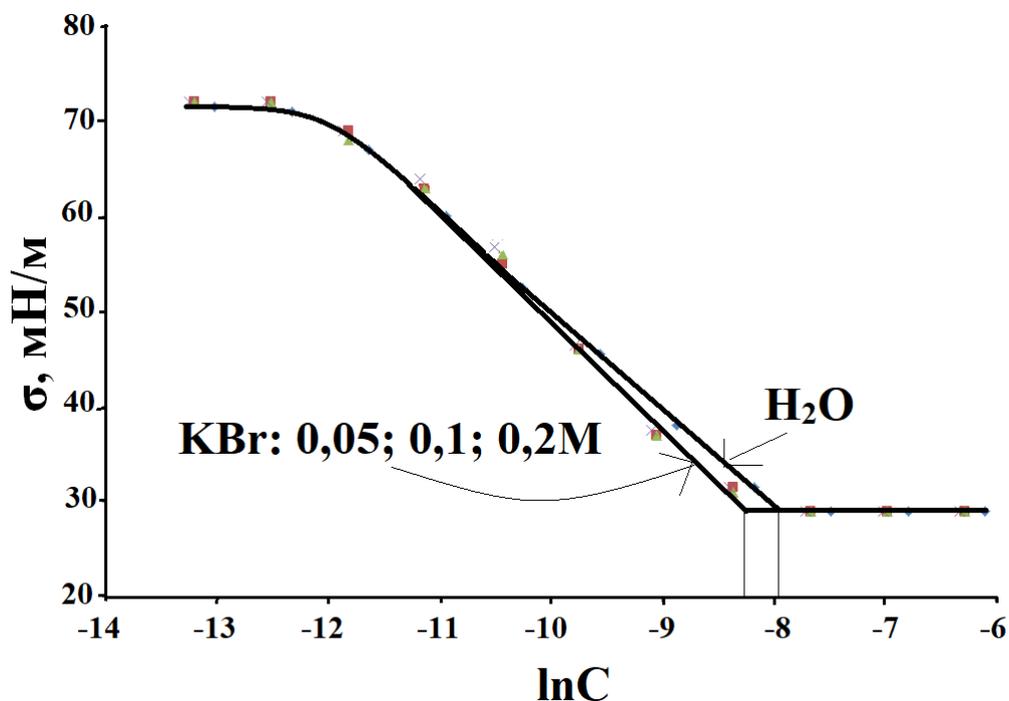


Рис.3.1. Изотермы поверхностного натяжения растворов КАПБ в воде в присутствии электролита KBr при 22°C

По изотерме для раствора КАПБ в воде хорошо определяется значение ККМ, равное $3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. При добавлении электролита (KBr) изотермы почти не изменяются. ККМ снижается очень незначительно. В этом амфотерное ПАВ существенно отличается от катионных или анионных. Известно, что в присутствии электролита изотермы поверхностного натяжения заметно смещаются в область более низких концентраций, наклон

изотерм на участке перед ККМ также изменяется (увеличивается). Поэтому если образец ПАВ содержит примеси неорганических солей, изотерма поверхностного натяжения может давать искаженное значение ККМ.

Таблица 3.1.

Значения ККМ КАПБ, максимальной адсорбции и площадки, приходящейся на молекулу в поверхностном слое в воде в присутствии KBr ($t=22^{\circ}\text{C}$)

C_{KBr} , моль/дм ³	$C_{\text{ККМ}} \cdot 10^4$, моль/дм ³	$\Gamma_m \cdot 10^6$, моль/м ²	S_o , нм ²
0	3,6	4,3	0,39
0,05	2,6	5,6	0,30
0,1	2,6	5,6	0,30
0,2	2,7	5,6	0,30

В случае амфотерного ПАВ электролит практически не влияет на положение изотерм поверхностного натяжения. В присутствии KBr ККМ снижается очень незначительно и составляет $2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Максимальная адсорбция в присутствии электролита немного повышается (см. таблицу), возможно, из-за эффекта высаливания, и площадка, приходящаяся на молекулу на поверхности раствора немного уменьшается – от 0,39 до 0,3 нм².

Можно предположить, что в кислой среде возможно протонирование карбоксильной группы амфотерного ПАВ, что может повлиять на адсорбцию и мицеллообразование. Поэтому получили изотермы для растворов КАПБ на фоне кислоты HCl и для сравнения при добавлении щелочи NaOH (рис. 3.2). Значения ККМ и характеристики адсорбционного слоя даны в таблице 3.2. Существенных изменений максимальной адсорбции не выявлено, влияние HCl и NaOH аналогично влиянию KBr: максимальная адсорбция в присутствии электролита немного повышается и площадка на молекулу на поверхности раствора немного уменьшается. ККМ немного снижается как в присутствии кислоты, так и щелочи. Можно отметить, что ККМ уменьшается

в присутствии HCl немного сильнее (до $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³), чем в присутствии KBr при той же концентрации ($2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³).

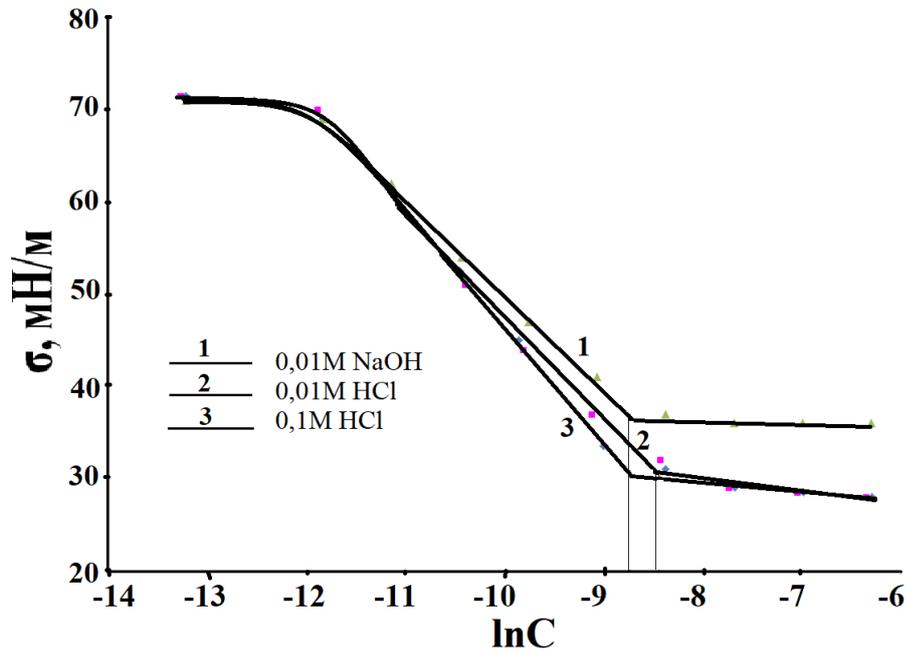


Рис.3.2. Изотермы поверхностного натяжения КАПБ в присутствии HCl и NaOH (22°C)

Таблица 3.2.

Значения ККМ КАПБ, максимальной адсорбции и площадки, приходящейся на молекулу в поверхностном слое, в воде в присутствии кислоты и щелочи (t=22°C)

$C_{\text{эл-тов}}, \text{моль/дм}^3$		$C_{\text{ККМ}} \cdot 10^4, \text{моль/дм}^3$	$\Gamma_m \cdot 10^6, \text{моль/м}^2$	$S_o, \text{нм}^2$
H₂O	0	3,6	4,3	0,39
HCl	0,01	2,0	4,5	0,37
	0,1	1,5	5,2	0,32
NaOH	0,01	1,5	4,4	0,38

Далее рассматривали влияние добавления этанола. Изотермы поверхностного натяжения водно-спиртовых растворов КАПБ при различном объемном содержании спирта в растворителе показаны на рис. 3.3. При использовании смешанного растворителя начальный участок изотерм лежит

тем ниже, чем больше содержание спирта. Аналогичная закономерность была выявлена ранее и для ДДПБ.

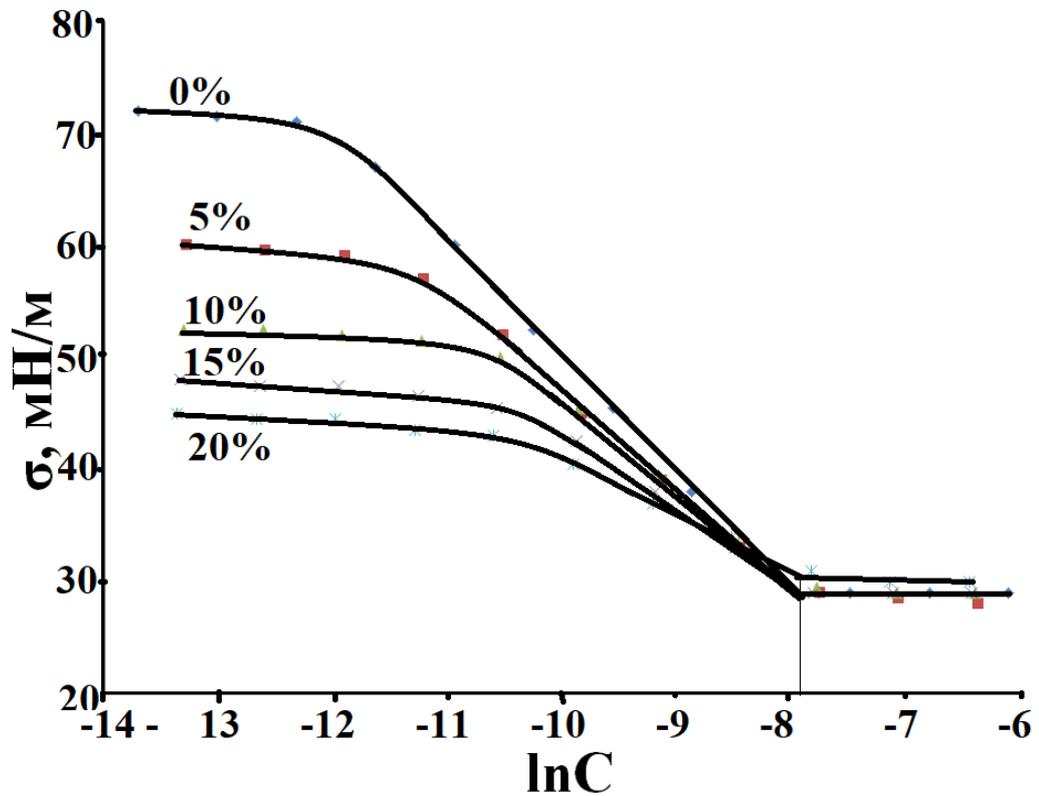


Рис.3.3. Изотермы поверхностного натяжения КАПБ в смешанном растворителе вода-этанол (22°С)

Таблица 3.3.

Значения ККМ КАПБ, максимальной адсорбции и площадки на молекулу в поверхностном слое в смешанном растворителе вода-этанол (22°С)

% об.этанола	$C_{\text{ККМ}} \cdot 10^4$, моль/дм ³	$\Gamma_m \cdot 10^6$, моль/м ²	S_o , нм ²
0	3,6	4,3	0,39
5	3,6	3,7	0,45
10	3,6	3,5	0,47
15	3,6	2,8	0,59
20	3,6	1,9	0,87

Максимальная адсорбция снижается, что обусловлено увеличением растворимости гидрофобного «хвоста» ПАВ в присутствии спирта. Соответственно увеличивается площадь на молекулу в поверхностном слое. Однако значение ККМ практически не изменяется ($3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³).

3.2 Размер и форма мицелл

На следующем этапе определяли размер агрегатов ПАВ (мицелл) в растворах при концентрациях выше ККМ.

При попытке определить размер мицелл ДДПБ в водном растворе методом светорассеяния удалось зафиксировать наличие агрегатов при достаточно высокой концентрации ПАВ $4,4 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ (4 ККМ). Однако рассчитанное значение оказалось слишком маленьким – 1,3 нм, что меньше даже длины иона додецилпиридиния. Следует отметить, что в литературе встречаются данные о размере мицелл ПАВ только в присутствии электролита. Поэтому далее провели измерение на фоне бромида калия при различной концентрации. На рис. 3.4 в качестве примера показаны кривые распределения мицелл ДДПБ по размерам в присутствии KBr (остальные кривые распределения по размерам даны в приложении).

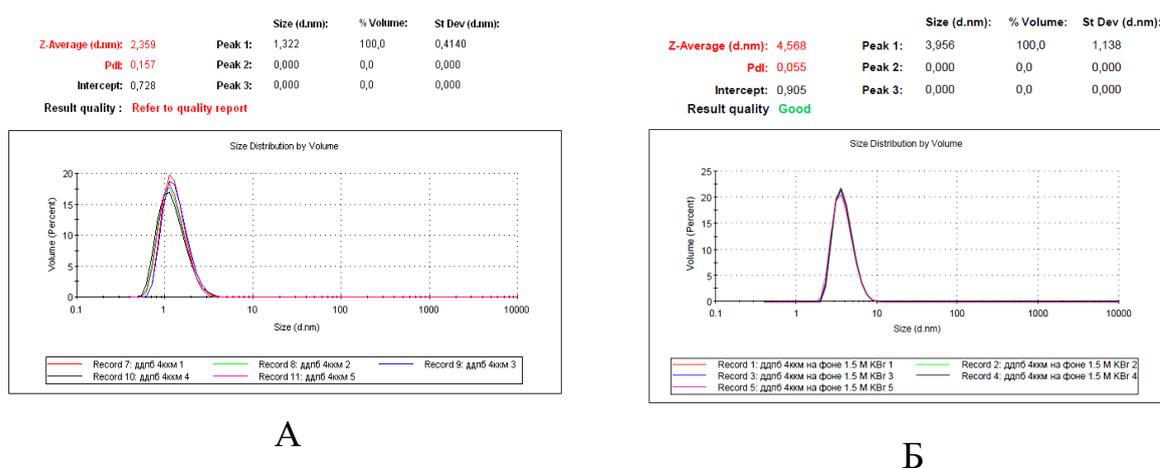


Рис.3.4. Распределение мицелл по размеру ДДПБ в водном (А) и присутствии электролита 1,5 моль/дм³ KBr (Б)

Полученные значения гидродинамического диаметра хорошо согласуются с литературными данными. Следует отметить, что при высокой концентрации добавленного электролита по сравнению с концентрацией катионного ПАВ мицеллы находятся практически в неионизованной форме, т.е. не заряжены.

Для оценки формы мицелл рассчитали фактор формы. Длину иона додецилпиридиния вычисляли с помощью пакета программ ChemOffice, она составила 1,8 нм.

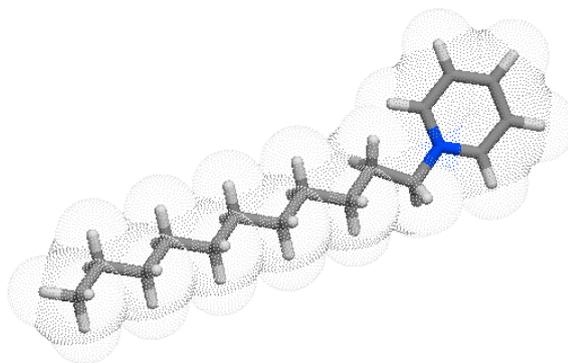


Рис.3.5. Модель иона додецилпиридиния

Следует отметить, что полученные значения диаметра мицелл около 3,9 нм вполне согласуются с длиной амфифильного иона. Можно ожидать, что мицеллы ДДПБ сферические.

Для расчета фактора формы в исходное уравнение (2.4) подставили значения вязкости растворителя, температуры, привели к следующему виду для катионного ПАВ:

$$0,7370 \cdot 10^{10} D = \frac{1}{p} \left(\ln 2p - 0,373 + \frac{0,57}{p} \right) \quad (3.1)$$

Решить это уравнение легко, например, используя программу Excel. Для этого его привели к виду:

$$F(p) = \frac{1}{p} \left(\ln 2p - 0,373 + \frac{0,57}{p} \right) - 0,737 \cdot 10^{10} D = 0 \quad (3.2)$$

Подставляли коэффициент диффузии из экспериментальных данных, задавали различные значения p , вычисляли $F(p)$ и затем подбирали значение p , при котором $F(p)$ равна 0.

Гидродинамический диаметр, коэффициент диффузии и фактор формы мицелл ДДПБ в водном и водно-спиртовом растворе приведены в таблицах 3.4 и 3.5.

Таблица 3.4.

Размер и форма мицелл ДДПБ в водном растворе

$C_{\text{КВГ}}$, моль/дм ³	d_n , нм	D_t , мкм/с ²	P
0	?	?	?
0,5	3,69	108,4	1,2
1	3,86	107,6	1,2
1,5	3,96	107,8	1,2
2	3,8	106,0	1,3

Таблица 3.5.

Размер и форма мицелл ДДПБ в водно-спиртовом растворе

$C_{\text{КВГ}}$, моль/дм ³	d_n , нм	D_t , мкм/с	P
0	?	?	?
0,5	4,49	89,9	1,9
1	4,73	91,4	1,8

Фактор формы близок к 1, т.е. мицеллы сферические, что согласуется с общепринятыми представлениями. В водно-спиртовом растворе ситуация аналогичная. Немного увеличивается размер мицелл. По-видимому, это обусловлено увеличением растворимости в присутствии этанола. Возможно, мицеллы «разрыхляются», в них включаются и молекулы спирта.

Далее определяли размер и форму агрегатов амфотерного ПАВ аналогичным способом.

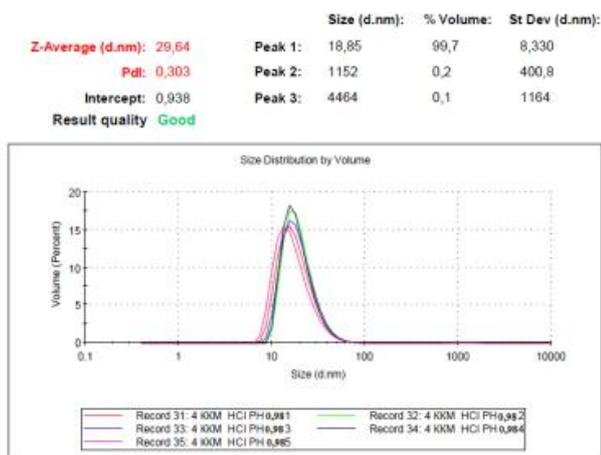


Рис. 3.6. Распределение мицелл КАПБ по размеру в водном растворе в присутствии HCl при pH 1,0

На рис.3.6 показано распределение мицелл по размерам в водном растворе при концентрации КАПБ $18 \cdot 10^{-4}$ моль/л (= 5 ККМ) в присутствии HCl (другие кривые распределения даны в приложении). Гидродинамический диаметр при этих условиях 18,9 нм, что значительно больше, чем в случае катионного ДДПБ. Следует отметить, что измерения удастся осуществить и при отсутствии добавленного электролита, в отличие от ДДПБ. Все полученные значения размера мицелл приведены ниже в таблицах вместе с фактором формы.

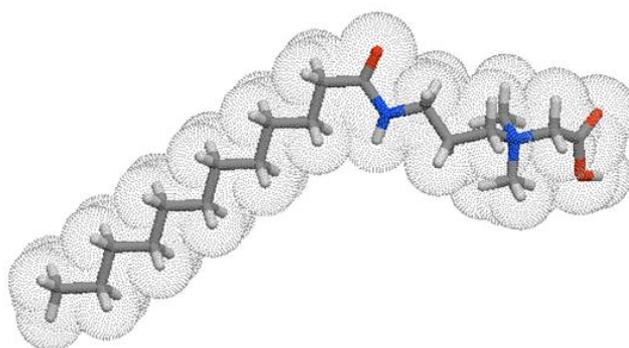


Рис. 3.7. Модель амфотерного ПАВ КАПБ

Длина молекул КАПБ, рассчитанная с использованием ChemOffice, составляет 2,27 нм. С учетом этого значения уравнения для расчета фактора формы выглядит следующим образом:

$$9294 \cdot 10^{10} D = \frac{1}{p} \left(\ln 2p - 0,373 + \frac{0,57}{p} \right) \quad (3.4)$$

$$F(p) = \frac{1}{p} \left(\ln 2p - 0,373 + \frac{0,57}{p} \right) - 0,9294 \cdot 10^{10} D = 0 \quad (3.5)$$

В таблице 3.6 показаны значения гидродинамического диаметра, коэффициента диффузии и фактора формы агрегатов КАПБ в водном растворе при различных значениях рН.

Таблица 3.6.

Размер и форма мицелл КАПБ в водном растворе при разных значениях рН

рН	d_H , нм	D_t , мкм/с ²	P
1,0	18,9	21,8	15,2
2,6	11,3	25,5	12,0
3,0	16,7	21,3	15,7
4,3	15,2	16,5	22,5
5,9	8,9	28,8	10,0
9,6	6,0	20,2	16,9
11,3	6,3	19,1	18,4

Расчетный фактор формы значительно больше 1. Это означает, что мицеллы КАПБ ассимметричные, вытянутые.

Далее аналогичные измерения и расчеты провели для водно-спиртовых растворов амфотерного ПАВ при различных объемных соотношениях вода–этанол и при различных концентрациях ПАВ (выше ККМ). На рис. 3.8 для примера показаны результаты измерений для раствора КАПБ в воде и в смеси вода/этанол при объемной доле спирта 10%. Результаты измерений и расчета – в таблице 3.7.

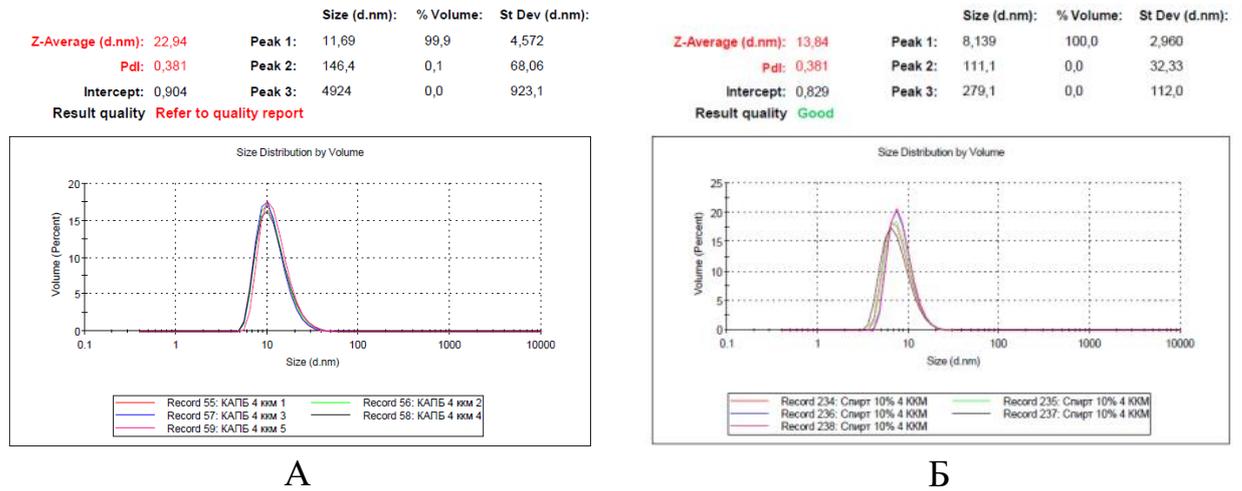


Рис. 3.8. Распределение мицелл КАПБ по размеру в водном (А) и в водно-спиртовом (90:10 по объему) растворе (Б) при концентрации КПАБ $18 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Таблица 3.7.

Размер мицелл КАПБ (d) и фактор формы (p) в водно-спиртовом растворе

		$d_{H, \text{нм}} (p)$			
Концентрация КАПБ, моль/дм ³		$9 \cdot 10^{-4}$	$13,5 \cdot 10^{-4}$	$18 \cdot 10^{-4}$	$22,5 \cdot 10^{-4}$
% об. этанола	0	14,5 (19,4)	13,7 (15,1)	11,7 (14,2)	10,6 (11,0)
	5	14,1(22,7)	13,2 (24,4)	11,7 (16,6)	10,3 (14,4)
	10	10,0 (55,7)	9,1 (30,0)	8,1 (14,7)	7,1 (16,8)
	15	7,1 (85,5)	6,3 (22,0)	5,7 (12,1)	5,5 (9,6)
	20	5,5 (194,0)	5,0 (24,8)	4,5 (26,4)	4,5 (12,1)

Мицеллы в водно-спиртовых растворах также являются асимметричными. Фактор формы выше в смешанном растворителе, т.е. мицеллы более вытянутые. При концентрации ПАВ 2,5 ККМ (т.е. $0,9$ ммоль/дм³) с увеличением содержания спирта четко прослеживается увеличение асимметричности мицелл. При остальных концентрациях закономерность не прослеживается, но во всех случаях мицеллы являются сильно вытянутыми.

Далее, чтобы провести сравнение с образованием мицелл катионным ПАВ ДДПБ, провели измерения и расчеты для растворов амфотерного КАПБ в присутствии КВг. Результаты показаны ниже.

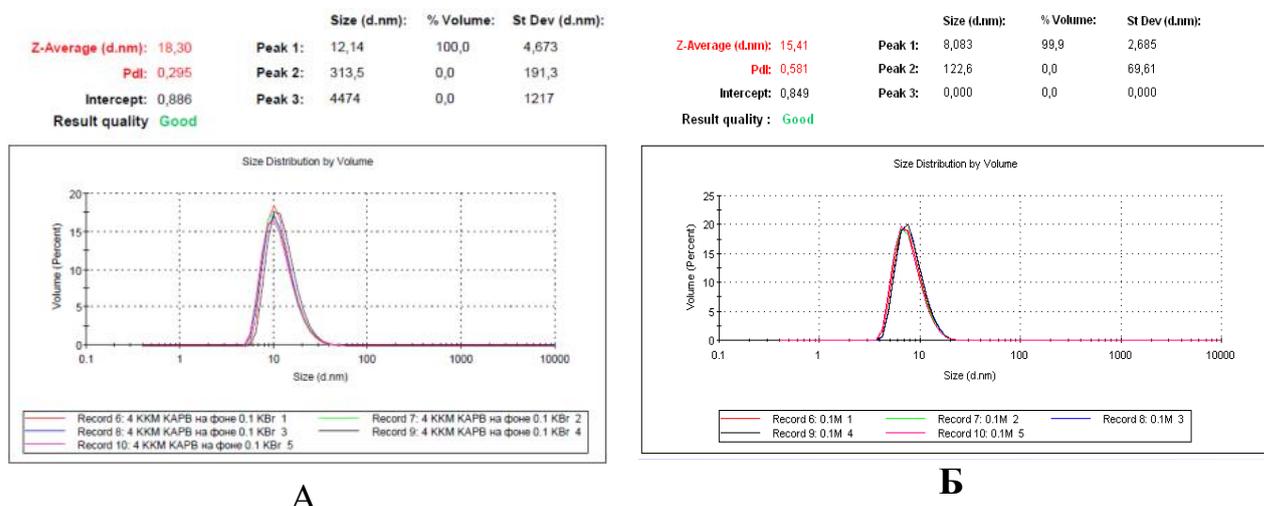


Рис. 3.9. Распределение мицелл КАПБ по размеру в водном (А) и в водно-спиртовом растворе (Б) в присутствии электролита 0,1 моль/дм³КВг

Таблица 3.8.
Размер мицелл КАПБ (d) и фактор формы (p) в водно-спиртовом растворе в присутствии КВг

		Содержание этанола (% об.)		
		0	10	20
		d _H , нм (p)	d _H , нм (p)	d _H , нм (p)
C _{КВг} МОЛЬ/ ДМ ³	0	11,7 (14,2)	8,1 (14,7)	4,5 (26,4)
	0,05	12,8 (11,6)	8,3 (19,2)	4,9 (4,6)
	0,1	12,1 (10,9)	8,1 (15,8)	4,9 (5,4)
	0,2	11,2 (12,1)	7,2 (16,9)	4,5 (6,0)
	0,5	9,3 (14,7)	6,6 (33)	4,6 (6,6)

При добавлении электролита KBr в водном растворе (без спирта) гидродинамический диаметр несколько уменьшается при высокой концентрации KBr (0,5 моль/дм³). Мицеллы остаются асимметричными, в присутствии KBr единой закономерности изменения формы не прослеживается.

В целом выявленная склонность КАПБ к образованию вытянутых асимметричных мицелл объясняет известную повышенную вязкость их растворов.

ВЫВОДЫ

1. По данным поверхностного натяжения водных и водно-спиртовых растворов амфотерного ПАВ кокаמידопропилкарбоксибетаина определены значения критической концентрации мицеллообразования, максимальной адсорбции и площадки на молекулу в поверхностном слое. Установлено, что увеличение содержания этанола приводит к уменьшению максимальной адсорбции и увеличению площади на молекулу в поверхностном слое, но не влияет на значение ККМ. В отличие от катионных и анионных ПАВ введение соли (KBr) не влияет заметно на изотермы поверхностного натяжения.
2. Показано, что в отличие от катионного ПАВ (додецилпиридиний бромида), возможно измерение размера мицелл методом динамического светорассеяния в растворах амфотерного кокаמידопропилкарбоксибетаина без добавления избытка электролита.
3. С использованием данных светорассеяния на основании расчета фактора формы установлено, что додецилпиридинийбромид в водных и водно-спиртовых растворах при концентрации (4ККМ) в присутствии KBr образует мицеллы, близкие к сферическим.
4. Кокаמידопропилкарбоксибетаин в водных растворах в широком интервале pH, в водно-спиртовых растворах, а также в присутствии соли (KBr) образует ассимметричные мицеллы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
2. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / Перевод с англ. канд. хим. наук Л.П. Зайченко. СПб.: Профессия, 2004. 240 с.
3. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.
4. Fainerman V.B., Mobius D., Miller R. Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications (Stud. Interface Sci., 13) /Ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. 635 p.
5. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. / Под ред. М.Ю. Плетнева. М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. 768 с.
6. Walde P. Surfactant assemblies and their possible roles for the origin(s) of life // *Origins of Life and Evolution of Biospheres*. 2006. V.36. P.109–150.
7. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого: Учебник для вузов.– 2-е изд., испр. и доп.–СПб: Химиздат, 2001. 784 с.
8. Lomax E.G. Amphoteric Surfactants Second Edition. V.59. New York: Surfactant Science Series, 1996. 440 p
9. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980. 598 с.
10. Compendium of Chemical Terminology. Gold Book. Version 2.3.3 2014-02-24. <https://www.goldbook.iupac.org/pdf/goldbook.pdf>.
11. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed. New York: John Wiley, 2004. 444 p.
12. Mixed surfactant systems. 2nd Edn, Revised and Expanded (Surf. Sci. Ser. V. 124) Ed. M. Abe, J. Scamehorn F. New York: Marcel Dekker, 2005.831 p.

13. Zana R. Introduction to Surfactants and Surfactant Self-Assemblies/Dynamics of Surfactant Self-Assemblies. Micelles, Microemulsions, Vesicles, and Lyotropic Phases// Surf.Sci. Ser. V. 125. CRC Press Taylor & Francis Group, 2005. P.1–35.
14. Русанов А.И. Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.
15. Zana R. Critical micellization concentration of surfactants in aqueous solution and free energy of micellization // Langmuir.1996.V.12. №5. P.1208–1211.
16. Shimizu S., Pires P.A.R., El Seoud O.A. Thermodynamics of micellization of benzyl(2-acylaminoethyl)dimethylammonium chloride surfactants in aqueous solutions: a conductivity and titration calorimetry study // Langmuir. 2004.V.20. №22. P. 9551–9559.
17. Stodghill S.P., Smith A.E., O’Haver J.H. Thermodynamics of micellization and adsorption of three alkyltrimethylammonium bromides using isothermal titration calorimetry // Langmuir. 2004. V.20. №26. P. 11387–11392.
18. Brattacharya S., Haldar J. Thermodynamics of micellization on multiheaded single-chain cationic surfactants // Langmuir. 2004. V.20. №19. P.7940–7947.
19. Kolesnikova E.N., Glukhareva N.A., Zelentsova Ye.S. Thermodynamics of micellization of anionic surfactants with intermediate polar group// In: XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007):Abstract. - Suzdal, 2007. - V. II. P.475.
20. Колесникова Е.Н., Глухарева Н.А. Мицеллообразование в растворах анионных ПАВ с двумя ионогенными группами // Коллоид. журн. 2008. Т.70. №2. С. 207–211.
21. Holland P.M., Rubingh D.N. Nonideal multicomponent mixed micelle model // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 11. P.1984 – 1190.

22. Maeda H. Electrostatic contribution to the stability and the synergism of ionic/nonionic mixed micelles in salt solutions // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 19. P. 6043-6051.
23. Motomura K., Yamanaka M., Aratono M. Thermodynamic consideration of the mixed micelle of surfactants // *Colloid Polym. Sci.* 1984. V. 262. № 12. P. 948–955.]
24. Sharma K.S., Patil S.R., Rakshit A.K., Glenn K., Doiron M., Palepu R.M., Hassan P.A. Self-aggregation of a cationic-nonionic surfactants mixture in aqueous media: tensiometric, conductometric, density, light scattering, potentiometric, and fluorometric studies // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V.108. № 34. P. 12804–12812.
25. Прохорова Г.В., Глухарева Н.А. Мицеллообразование в водных растворах смесей ПАВ, включающих алкилполиглюкозиды // *КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ*. 2011. Т.73. № 6. С. 842-846.
26. Тихова А.А. Коллоидно-химические эффекты в процессе окислительной деструкции неионогенных поверхностно-активных веществ в водных растворах. Дисс. на соиск....канд.хим.наук. Москва, 2015.–114 с.]
27. Lin Y., Han X., Cheng X., Huang J., Liang D., Yu C. pH-Regulated Molecular Self-Assemblies in a Cationic–Anionic Surfactant System: From a “1–2” Surfactant Pair to a “1–1” Surfactant Pair// *Langmuir*. 2008. V. 24 №24. P.13918–13924.
28. Kelleppan V. T., Moore J. E. *et al.* Self-Assembly of Long-Chain Betaine Surfactants: Effect of Tailgroup Structure on Wormlike Micelle Formation // *Langmuir*. 2018. V. 34. №3. P.970–977.
29. Staszak K., Wiczorek D., Michocka K. Effect of sodium chloride on the surface and wetting properties of aqueous solutions of cocamidopropyl betaine // *J. Surfact. Deterg.* 2014. V. 18. P. 321–328.
30. Danov K.D., Kralchevska S.D. *et al.* Mixed solutions of anionic and zwitterionic surfactant (betaine): surface-tension isotherms, adsorption, and relaxation kinetics // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 5445–5453.

31. Zhao Hua Ren. Mechanism of the Salt Effect on Micellization of an Aminosulfonate Amphoteric Surfactant // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V.54. № 40. P. 9683-9688.
32. McCoy T.M., Valiakhmetova A. et al. Structural Evolution of Wormlike Micellar Fluids Formed by Erucyl Amidopropyl Betaine with Oil, Salts, and Surfactants // *Langmuir*. 2016. V 32. №47. P.12423–12433.
33. Rakesh Kumar, Gokul C. Kalur et al. Wormlike Micelles of a C22-Tailed Zwitterionic Betaine Surfactant: From Viscoelastic Solutions to Elastic Gels // *Langmuir*. 2007. V. 23. № 26. P.12849–12856.
34. Sampad Ghosh, Dibyendu Khatua, Joykrishna Dey. Interaction Between Zwitterionic and Anionic Surfactants: Spontaneous Formation of Zwitterionic Vesicles // *Langmuir*. 2011. V. 27. №9. P. 5184–5192.
35. Шилова С. В., Третьякова А. Я., Барабанов В. П. Термодинамика мицеллообразования в водно-спиртовых растворах тетрадецилсульфата натрия // *ЖФХ*. 2016. Т. 90. № 1. С. 59–63.
36. Li W., Han Y.-C., Zhang J.-L., Wang B.-G. Effect of ethanol on the aggregation properties of cetyltrimethylammonium bromide surfactant // *Colloid Journal*. 2005. V. 67. N. 2. P. 159–163.
37. Li W., Zhang M., Zhang J., Han Y. Self-assembly of cetyltrimethylammonium bromide in ethanol-water mixtures // *Front. Chem*. 2006. V.4. P. 438–442.
38. Akbas H., Kartal Ç. Conductometric studies of hexadecyltrimethylammonium bromide in aqueous solutions of ethanol and ethylene glycol // *Colloid Journal*. 2006. V. 68. N. 2. P. 125–130.
39. Li W., Han Y.-C., Zhang J.-L., Wang L.-X., Song J. Thermodynamic modeling of ctab aggregation in water–ethanol mixed solvents // *Colloid Journal*. 2006. V. 68. №. 3. P. 304–310.
40. Akbas H., Çi dem Batıgöç. Micellization of dodecylpyridinium chloride in water–ethanol solutions // *Coll. Journal*. 2008. V. 70. N. 2. P. 127–133.

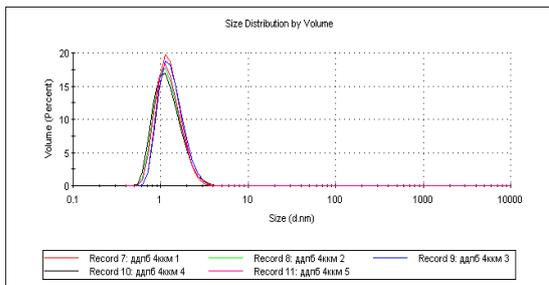
41. Zhao J., Dong W., Xu X. The thermodynamics of long-tail surfactant aggregation driven by water addition in ethanol // *Front. Chem.* 2006. V.4. P. 438–442
42. Alehyen S., Bensejjay F., El Achouri M., Perez L., Infante M.R. Study of the Interaction Between Methyl Orange and Mono and Bis-Quaternary Ammonium Surfactants // *J. Surfact. Deterg.* 2010. V.13. № 2. P.225 – 231.
43. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под. ред. М.Ю. Плетнева. М.: ООО Фирма Кламель, 2002. 768 с.
44. Абдулин Н.Г., Балабанова Е.А., Левичева С.А. Изотерма поверхностного натяжения водных растворов додецилпиридинийбромида // *Журн. прикл. химии.* 1994. Т.67. Вып. 10. С.1656 – 1659.
45. D.F. Nicoli, John G. Ellas, Don Eden // *The Journal of Physical Chemistry, Transient electric birefringence study of CTAB micelles. Implications for rodlike growth* // 1981. V. 85. No. 20. P. 2866-2869.
46. K. Matsuoka, A. Yonekawa, M. Ishii, C. Honda, K. Endo, Y. Moroi, Y. Abe, T. Tamura // *Colloid Polym Sci* (2006) 285:323-330.

Распределение агрегатов по размеру в растворах ПАВ

1. ДДПБ в водном (А) и водно-спиртовом (Б) растворе 0,5 моль/дм³КВr (А)

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 2,359	Peak 1: 1,322	100,0	0,4140
Pdl: 0,157	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,728	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

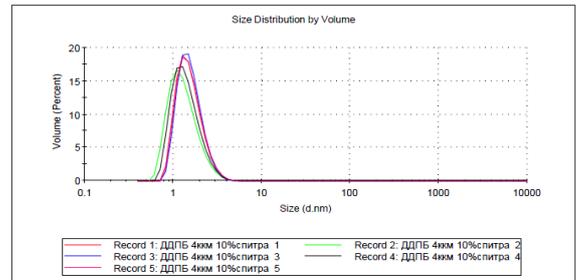
Result quality : Refer to quality report



А

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 1,894	Peak 1: 1,574	100,0	0,5394
Pdl: 0,135	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,693	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Good

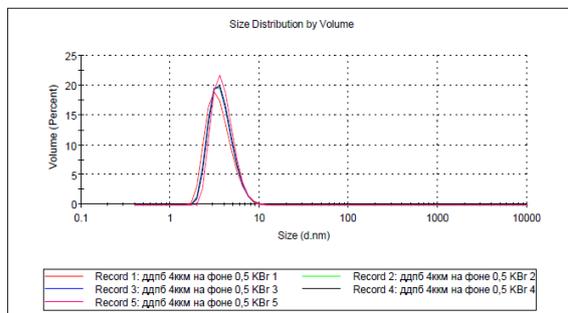


Б

2. ДДПБ в воде в присутствии электролита КВr при его концентрациях, моль/дм³: А – 0,5; Б – 1; В – 1,5; Г – 2.

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 4,543	Peak 1: 3,686	100,0	1,266
Pdl: 0,109	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,907	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

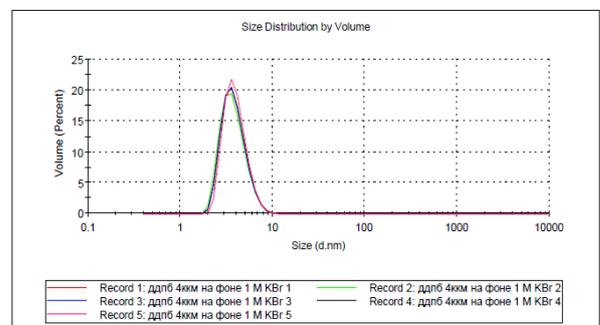
Result quality Good



А

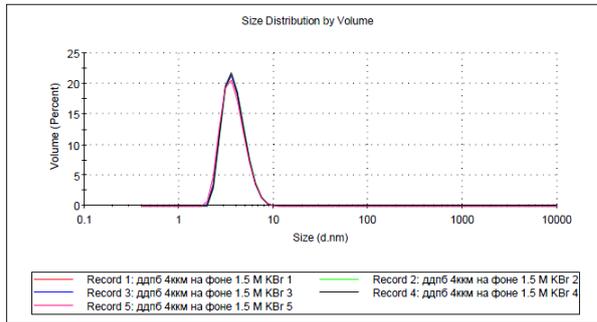
	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 4,579	Peak 1: 3,858	100,0	1,220
Pdl: 0,089	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,908	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Good



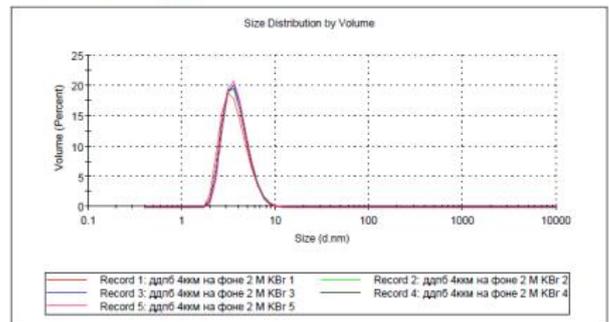
Б

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 4,568	Peak 1: 3,956	100,0	1,138
Pdl: 0,055	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,905	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Good			



В

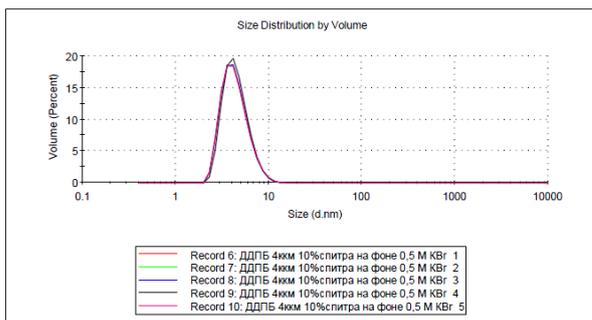
	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 4,719	Peak 1: 3,813	100,0	1,331
Pdl: 0,121	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,900	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Good			



Г

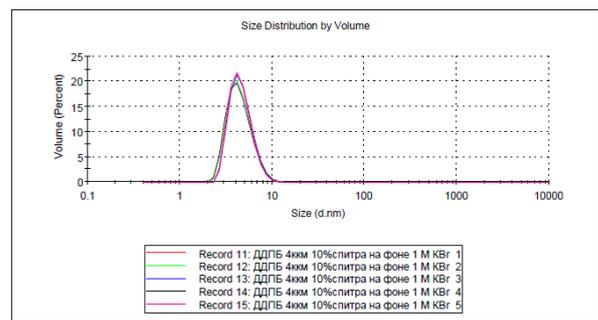
3. ДДПБ в смешанном растворителе вода-этанол (10% об.этанола) в присутствии KBr, моль/дм³: А – 0,5; Б – 1

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 5,483	Peak 1: 4,487	100,0	1,524
Pdl: 0,110	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,905	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Good			



А

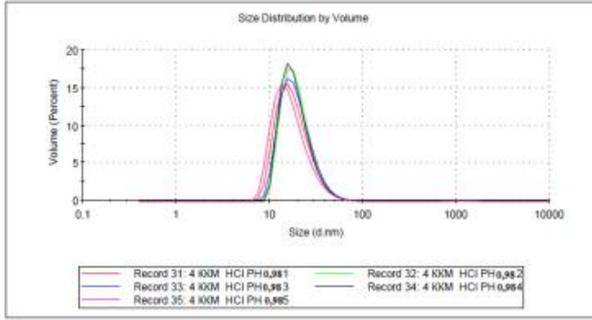
	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 5,414	Peak 1: 4,728	100,0	1,346
Pdl: 0,060	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,900	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Good			



Б

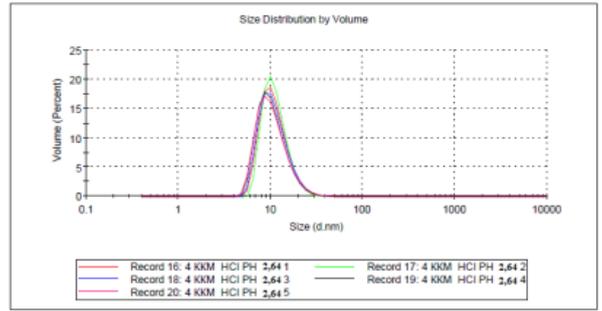
4. КАПБ в водном растворе в присутствии электролитов HCl и NaOH с рН: 1,0 (А); 2,6 (Б); 3,0 (В); 4,3 (Г); 5,9 (Д), 9,6 (Е); 11,3 (Ж).

Z-Average (d.nm): 29,64 **Peak 1:** 18,85 99,7 8,330
Pdl: 0,303 **Peak 2:** 1152 0,2 400,8
Intercept: 0,938 **Peak 3:** 4464 0,1 1164
Result quality Good



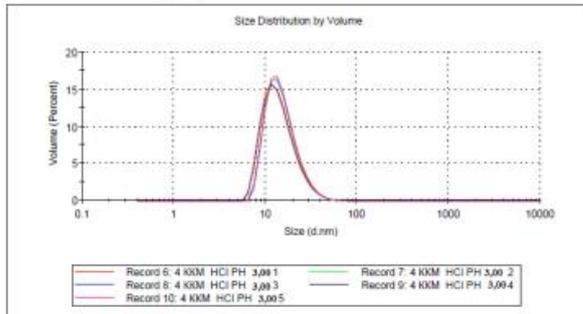
A

Z-Average (d.nm): 19,52 **Peak 1:** 11,32 99,9 4,023
Pdl: 0,373 **Peak 2:** 125,2 0,1 67,51
Intercept: 0,885 **Peak 3:** 0,000 0,0 0,000
Result quality Good



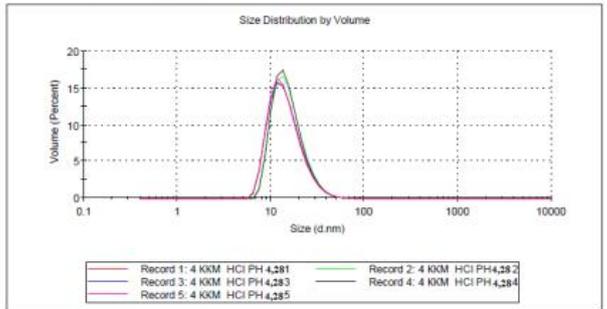
B

Z-Average (d.nm): 21,58 **Peak 1:** 14,67 100,0 6,583
Pdl: 0,188 **Peak 2:** 0,000 0,0 0,000
Intercept: 0,897 **Peak 3:** 0,000 0,0 0,000
Result quality Good



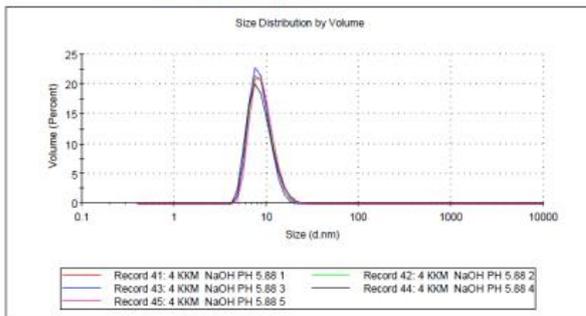
C

Z-Average (d.nm): 22,54 **Peak 1:** 15,26 100,0 6,746
Pdl: 0,213 **Peak 2:** 4750 0,0 1025
Intercept: 0,908 **Peak 3:** 0,000 0,0 0,000
Result quality Good



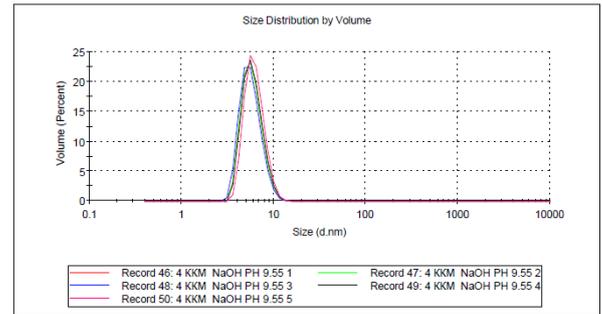
D

Z-Average (d.nm): 22,09 **Peak 1:** 8,845 100,0 2,521
Pdl: 0,222 **Peak 2:** 132,5 0,0 58,53
Intercept: 0,868 **Peak 3:** 5321 0,0 701,6
Result quality Refer to quality report



E

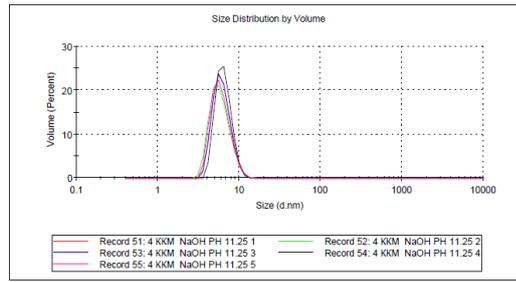
Z-Average (d.nm): 22,72 **Peak 1:** 5,972 100,0 1,527
Pdl: 0,403 **Peak 2:** 157,6 0,0 62,97
Intercept: 0,778 **Peak 3:** 0,000 0,0 0,000
Result quality Refer to quality report



F

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 24,60	Peak 1: 6,273	100,0	1,581
Pdl: 0,516	Peak 2: 151,7	0,0	63,21
Intercept: 0,810	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Refer to quality report



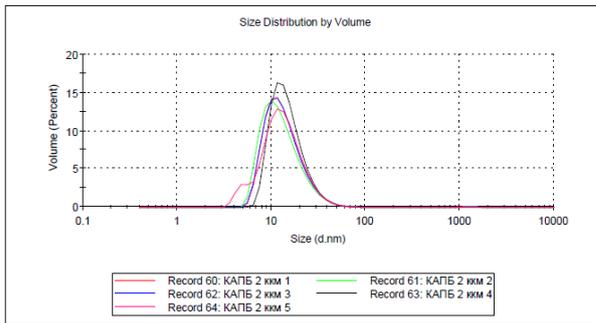
Ж

5. КАПБ в водно-спиртовом растворе при концентрации КПАБ, моль/дм³:
 $9 \cdot 10^{-4}$ (А); $13,5 \cdot 10^{-4}$ (Б); $18 \cdot 10^{-4}$ (В); $22,5 \cdot 10^{-4}$ (Г).

0% об.этанола

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 26,52	Peak 1: 14,52	99,8	7,501
Pdl: 0,329	Peak 2: 1177	0,2	473,1
Intercept: 0,866	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

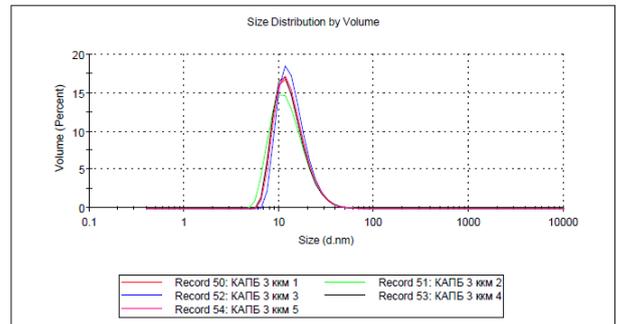
Result quality Good



А

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 22,94	Peak 1: 13,78	99,9	5,692
Pdl: 0,336	Peak 2: 284,6	0,0	132,8
Intercept: 0,891	Peak 3: 4829	0,0	979,7

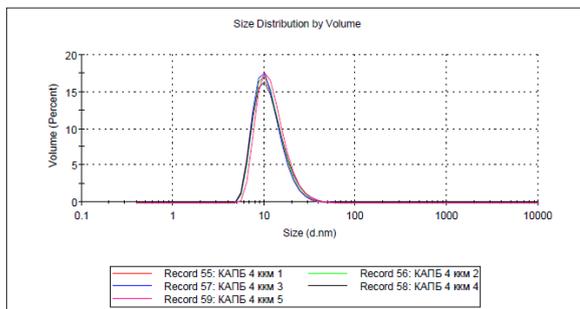
Result quality Good



Б

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 22,94	Peak 1: 11,69	99,9	4,572
Pdl: 0,381	Peak 2: 146,4	0,1	68,06
Intercept: 0,904	Peak 3: 4924	0,0	923,1

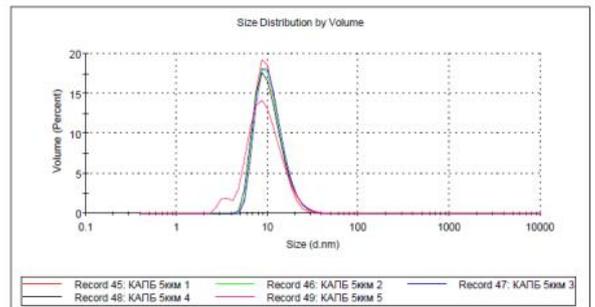
Result quality Refer to quality report



В

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 21,15	Peak 1: 10,60	99,9	3,540
Pdl: 0,295	Peak 2: 190,2	0,0	79,19
Intercept: 0,903	Peak 3: 5229	0,0	752,8

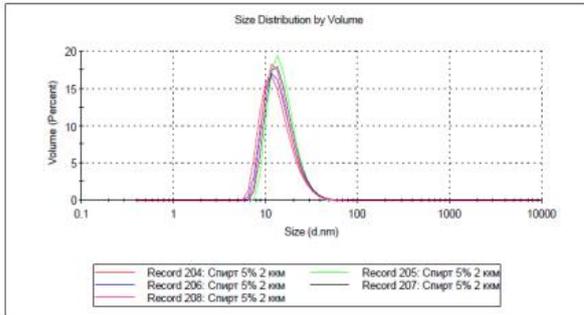
Result quality Refer to quality report



Г

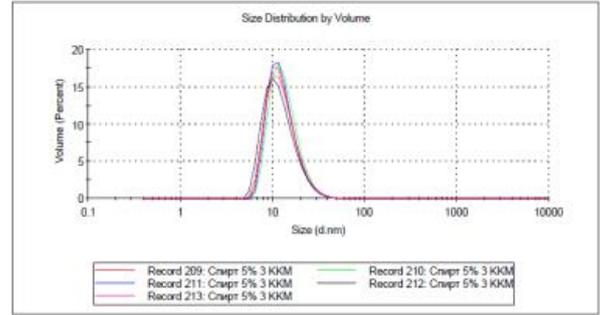
5% об.ЭТАНОЛА

		Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 24,19	Peak 1: 14,06	14,06	99,9	6,133
Pdl: 0,340	Peak 2: 382,2	382,2	0,1	200,0
Intercept: 0,851	Peak 3: 4787	4787	0,0	1010
Result quality Good				



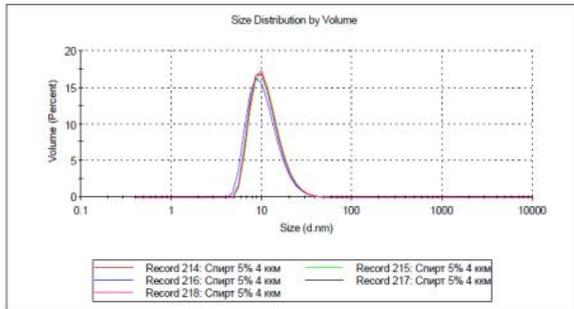
A

		Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 24,70	Peak 1: 13,15	13,15	100,0	6,897
Pdl: 0,466	Peak 2: 5111	5111	0,0	818,7
Intercept: 0,895	Peak 3: 0,000	0,000	0,0	0,000
Result quality Good				



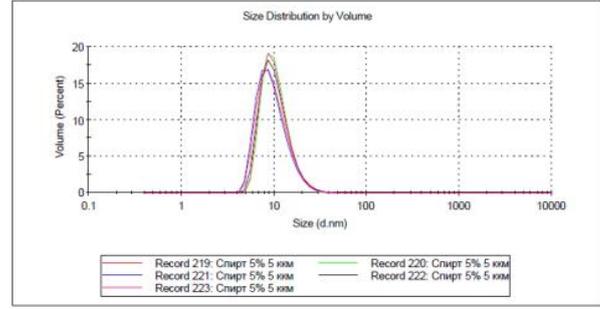
Б

		Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 18,89	Peak 1: 11,72	11,72	100,0	4,699
Pdl: 0,336	Peak 2: 301,8	301,8	0,0	177,8
Intercept: 0,875	Peak 3: 0,000	0,000	0,0	0,000
Result quality Good				



В

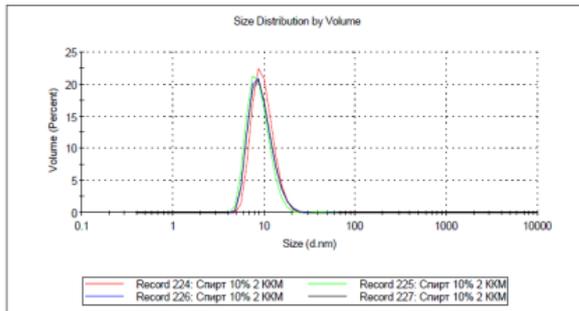
		Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 18,13	Peak 1: 10,32	10,32	99,9	4,279
Pdl: 0,442	Peak 2: 610,1	610,1	0,1	327,7
Intercept: 0,875	Peak 3: 0,000	0,000	0,0	0,000
Result quality Good				



Г

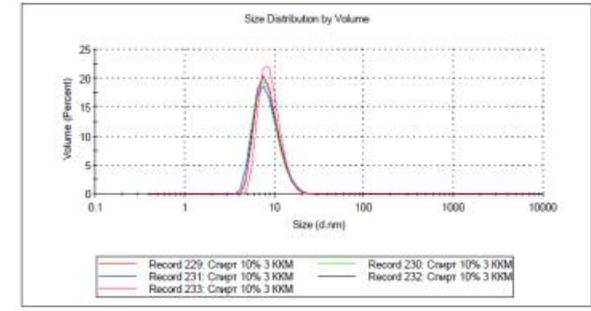
10% об.ЭТАНОЛА

		Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 36,40	Peak 1: 10,02	10,02	99,8	2,751
Pdl: 0,457	Peak 2: 121,0	121,0	0,2	81,53
Intercept: 0,823	Peak 3: 5012	5012	0,0	873,8
Result quality Refer to quality report				



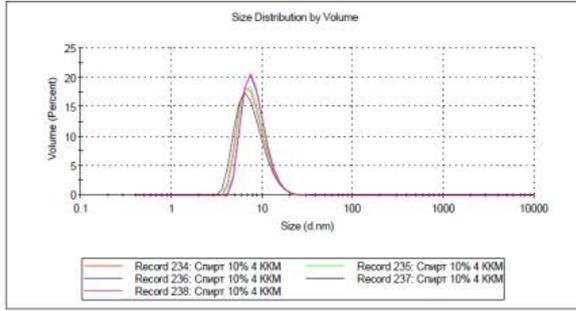
A

		Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 17,47	Peak 1: 9,083	9,083	99,9	2,467
Pdl: 0,678	Peak 2: 176,3	176,3	0,1	80,09
Intercept: 0,823	Peak 3: 0,000	0,000	0,0	0,000
Result quality Good				



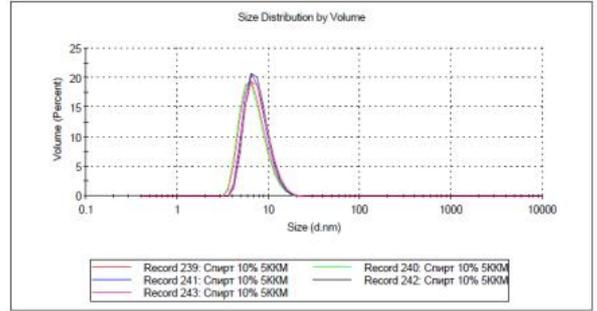
Б

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 13,84	Peak 1: 8,139	100,0	2,960
Pdl: 0,381	Peak 2: 111,1	0,0	32,33
Intercept: 0,829	Peak 3: 279,1	0,0	112,0
Result quality Good			



В

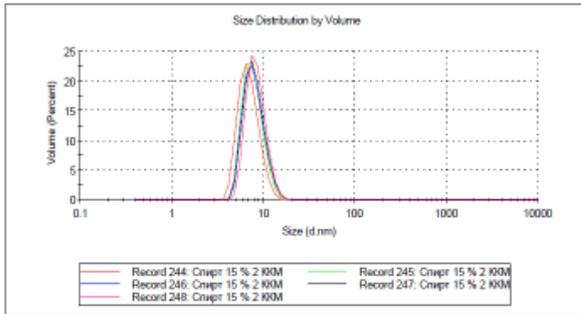
	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 14,09	Peak 1: 7,127	100,0	2,331
Pdl: 0,555	Peak 2: 104,8	0,0	33,43
Intercept: 0,826	Peak 3: 330,3	0,0	168,5
Result quality Good			



Г

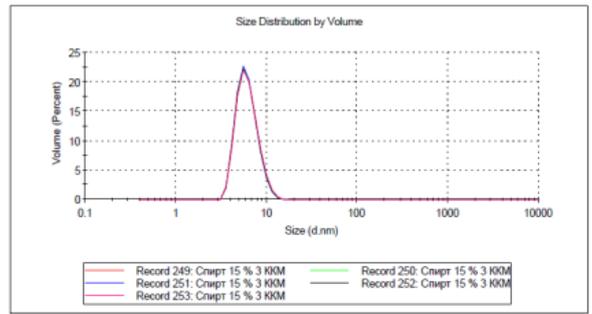
15% об.этанола

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 63,85	Peak 1: 7,112	100,0	1,873
Pdl: 0,372	Peak 2: 177,8	0,0	70,49
Intercept: 0,702	Peak 3: 5405	0,0	663,8
Result quality Refer to quality report			



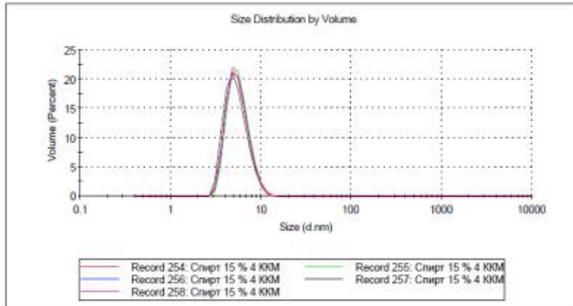
А

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 11,17	Peak 1: 6,290	100,0	1,710
Pdl: 0,644	Peak 2: 252,4	0,0	139,8
Intercept: 0,730	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Good			



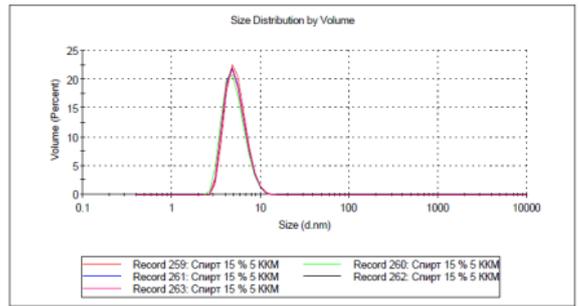
Б

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 22,43	Peak 1: 5,656	100,0	1,526
Pdl: 0,195	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,760	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Refer to quality report			



В

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 9,555	Peak 1: 5,451	100,0	1,447
Pdl: 0,469	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,784	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Refer to quality report			

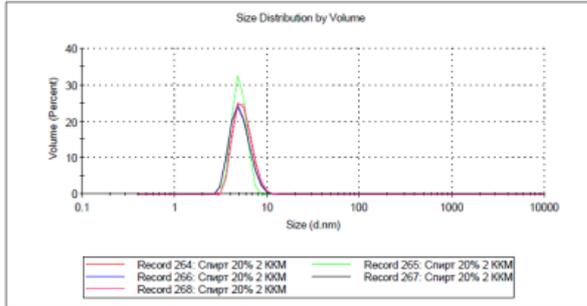


Г

20% об.эанола

Z-Average (d.nm): 49,61		Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Pdl: 0,415	Peak 1: 141,6	0,0	74,29	
Intercept: 0,645	Peak 2: 5,526	100,0	1,286	
	Peak 3: 5083	0,0	831,4	

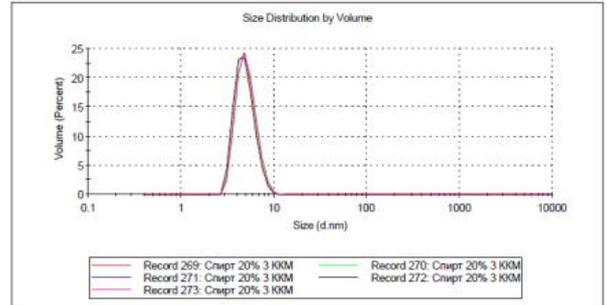
Result quality **Refer to quality report**



А

Z-Average (d.nm): 38,43		Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Pdl: 0,301	Peak 1: 5,016	100,0	1,199	
Intercept: 0,686	Peak 2: 110,1	0,0	40,71	
	Peak 3: 0,000	0,0	0,000	

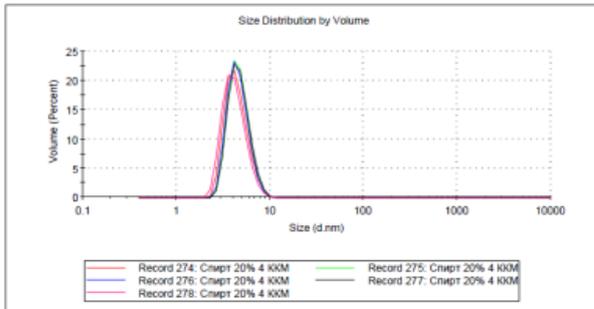
Result quality **Refer to quality report**



Б

Z-Average (d.nm): 16,02		Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Pdl: 0,287	Peak 1: 4,496	100,0	1,263	
Intercept: 0,682	Peak 2: 0,000	0,0	0,000	
	Peak 3: 0,000	0,0	0,000	

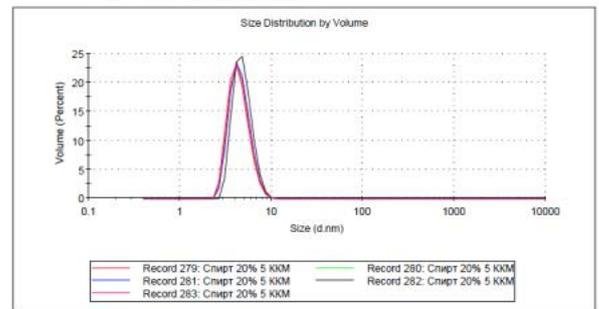
Result quality **Refer to quality report**



В

Z-Average (d.nm): 10,61		Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Pdl: 0,558	Peak 1: 4,486	100,0	1,164	
Intercept: 0,735	Peak 2: 0,000	0,0	0,000	
	Peak 3: 0,000	0,0	0,000	

Result quality **Refer to quality report**



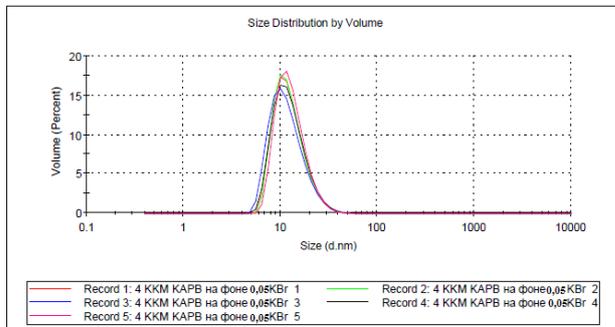
Г

6. КАПБ в водном и водно-спиртовом растворе в присутствии электролита КВг, моль/дм³: 0,05 (А); 0,1 (Б); 0,2 (В); 0,5 (Г).

0% об.эанола

Z-Average (d.nm): 18,46		Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Pdl: 0,287	Peak 1: 12,81	99,9	5,022	
Intercept: 0,905	Peak 2: 1235	0,1	417,8	
	Peak 3: 4290	0,0	1197	

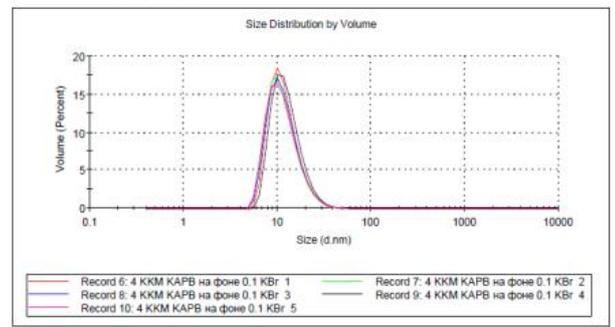
Result quality **Good**



А

Z-Average (d.nm): 18,30		Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Pdl: 0,295	Peak 1: 12,14	100,0	4,673	
Intercept: 0,886	Peak 2: 313,5	0,0	191,3	
	Peak 3: 4474	0,0	1217	

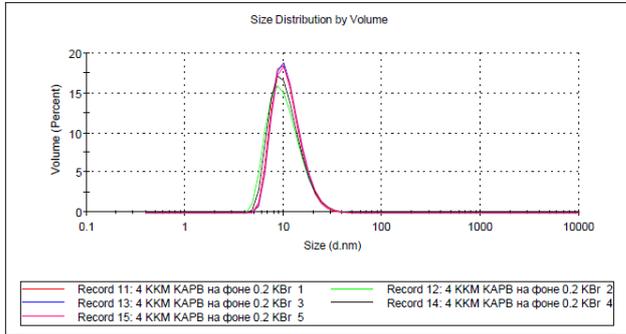
Result quality **Good**



Б

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 19,77	Peak 1: 11,21	99,9	3,994
Pdl: 0,458	Peak 2: 115,0	0,1	54,77
Intercept: 0,878	Peak 3: 5147	0,0	799,0

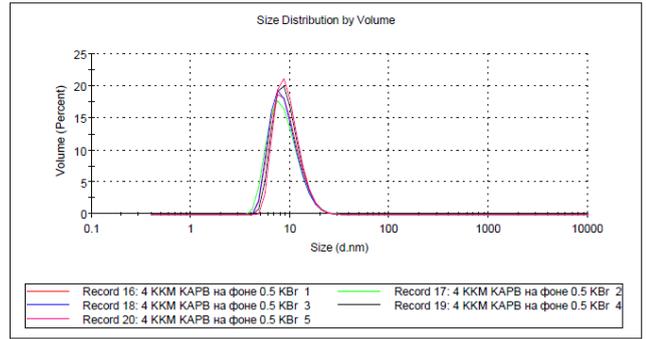
Result quality Good



В

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 31,42	Peak 1: 9,254	99,9	3,157
Pdl: 0,357	Peak 2: 122,0	0,1	54,11
Intercept: 0,874	Peak 3: 5373	0,0	679,8

Result quality Refer to quality report

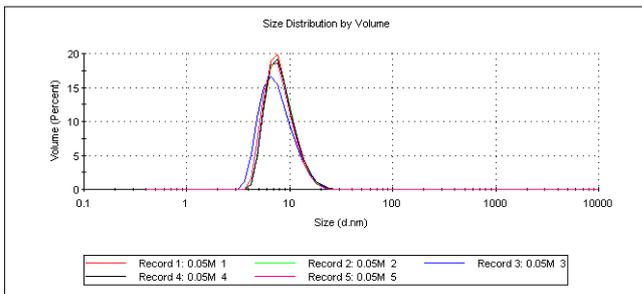


Г

10% об.ЭТАНОЛА

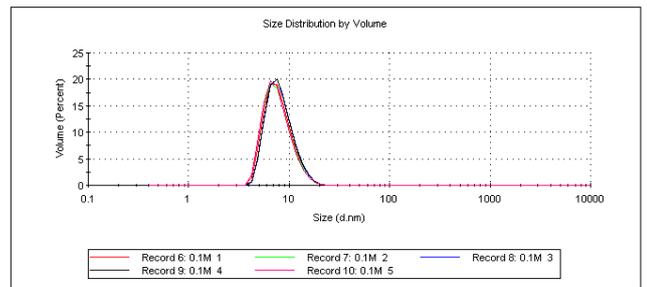
	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 16,19	Peak 1: 8,310	99,9	2,705
Pdl: 0,573	Peak 2: 136,9	0,1	107,2
Intercept: 0,861	Peak 3: 1166	0,0	446,7

Result quality : Good



	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 15,41	Peak 1: 8,083	99,9	2,685
Pdl: 0,581	Peak 2: 122,6	0,0	69,61
Intercept: 0,849	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

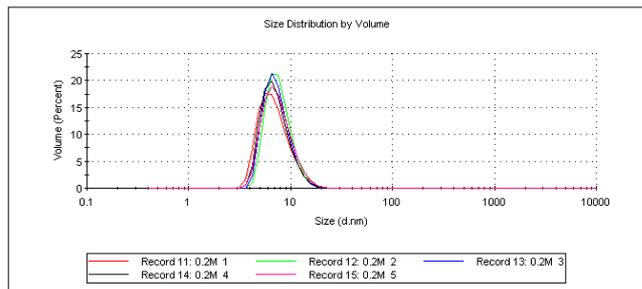
Result quality : Good



А

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 15,84	Peak 1: 7,153	100,0	2,641
Pdl: 0,656	Peak 2: 137,4	0,0	83,40
Intercept: 0,847	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

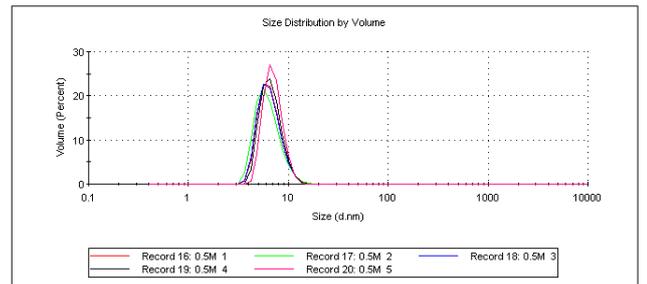
Result quality : Good



В

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 27,45	Peak 1: 6,615	99,9	1,748
Pdl: 0,988	Peak 2: 125,9	0,1	59,45
Intercept: 0,847	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

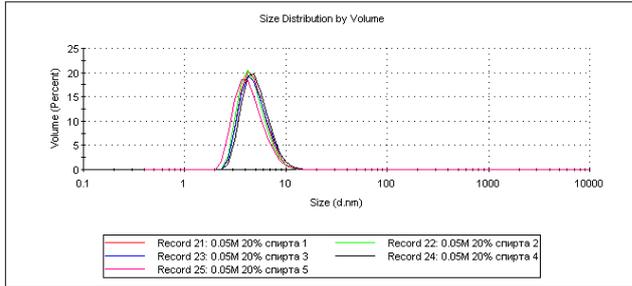
Result quality : Refer to quality report



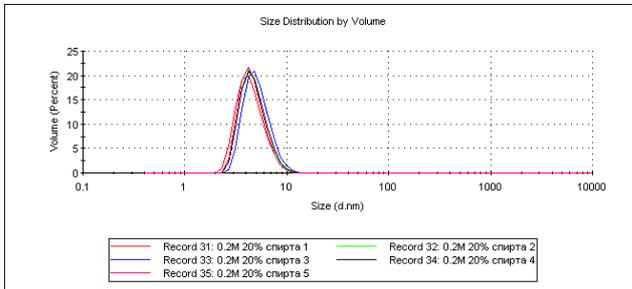
Г

20% об.ЭТАНОЛА

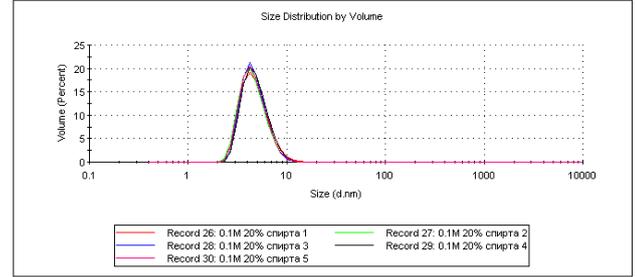
	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 4,932	Peak 1: 4,925	100,0	1,521
Pdl: 0,350	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,585	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : **Refer to quality report****A**

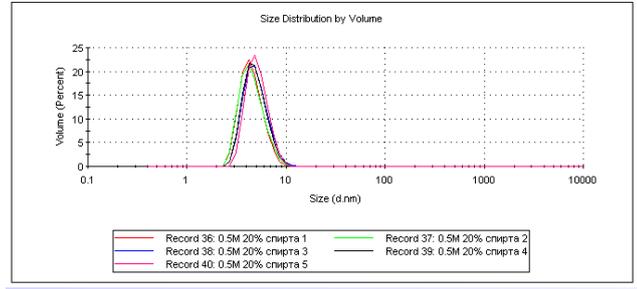
	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 4,991	Peak 1: 4,511	100,0	1,397
Pdl: 0,241	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,543	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : **Refer to quality report****B**

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 4,854	Peak 1: 4,852	100,0	1,628
Pdl: 0,323	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,583	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : **Refer to quality report****Б**

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 4,456	Peak 1: 4,573	100,0	1,230
Pdl: 0,239	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,549	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : **Refer to quality report****Г**