

Ключевые слова: фазовые переходы, жидкокристаллические эмульсии, смачивание, мезофаза, трехкомпонентные системы.

Keywords: *phase transitions, liquid crystal emulsion, wetting, mesophase ternary system.*

Введение

В настоящее время актуальным направлением в медицине и косметологии является изучение лиотропных жидкокристаллических эмульсий. Уже доказана их перспективность в качестве средства для трансдермальной доставки полезных веществ. Так, например, в работе [5] изучено влияние жидкокристаллической структуры эмульсий на трансдермальную доставку гидрохинона, салициловой и диоевой кислот. Показано, что эмульгаторы с жидкокристаллической структурой усиливают проникновение в кожу активных ингредиентов, за исключением салициловой кислоты.

Наиболее важным типом неионных ПАВ, стабилизирующих эмульсии типа «масло в воде» и формирующих ламеллярные жидкие кристаллы (ЖК) в непрерывной фазе эмульсионной системы являются этоксилированные алифатические спирты. Они используются в составе жидких и порошкообразных моющих средств и широко применяются в промышленности. Кроме того, благодаря своей термодинамической устойчивости, биоразлагаемости, возможности сольubilизации биологически активных веществ данные ПАВ могут получить широкое применение в области медицины и косметологии.

При исследовании жидкокристаллических эмульсионных систем важную роль играет фазовый переход жидкие кристаллы – изотропная жидкость, так как при разрушении надмолекулярной организации лиотропных ЖК (ЛЖК) происходит высвобождение транспортируемых полезных веществ из мезофазы [6]. Для изучения фазового поведения ЖК широко применяется метод дифференциальной ска-

нирующей калориметрии (ДСК), однако он имеет ограничения в случае ЛЖК. Так, например, для системы, проявляющей лиотропный полиморфизм, фазовый переход $H_{ex} \rightarrow L$ методом ДСК не определяется [7]. Метод измерения краевого угла смачивания является чувствительным методом к фазовым переходам ЖК систем. Этот метод наиболее приемлем при исследовании фазовых переходов в косметических и фармацевтических системах, так как позволяет в полной мере изучить адгезионные свойства материала, с которым взаимодействует косметическая система. От характера смачивания во многом зависит качество поверхности раздела «адгезив-субстрат». На микроскопическом уровне на основании значений краевых углов можно судить о химическом и физическом состоянии нано- и микроскопических областей вблизи зоны трехфазного контакта [8]. Однако ранее этот метод не применялся для нахождения температурного интервала фазового перехода в жидкокристаллических эмульсионных системах.

В предыдущих работах нашей группы было предложено использовать этот метод для комплексного изучения фазовых переходов в лиотропных ЖК, на основе неионного ПАВ монододецилового эфира тетраэтиленгликоля, Gd(III) и воды [9]. Целью данной работы было получение жидкокристаллических эмульсионных систем на основе монододецилового эфира тетраэтиленгликоля, воды и вазелинового масла и исследование их фазового поведения методом краевого угла смачивания.

Объекты исследования - системы на основе монододецилового эфира тетраэтиленгликоля $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4H$ (далее $C_{12}EO_4$) («Aldrich»), являющегося мицеллообразующим в водной среде неионогенным поверхностно-активным веществом (НПАВ), вазелинового медицинского масла (ГОСТ 3164-78) и бидистиллированной воды.

Синтез	тройных	систем
C ₁₂ EO ₄ /H ₂ O/вазелиновое	масло	(состава
40%/50%/10%; 40%/40%/20%;	50%/30%/20% мас.,	

соответственно) проводился в мягких условиях: расчетная навеска ПАВ растворялась в воде, нагретой до температуры 30°C, затем в данную систему вводилось вазелиновое масло, также нагретое до 30°C. При перемешивании в ультразвуковой мешалке при частоте 40 КГц в течение 8 часов при температуре $T=30^{\circ}\text{C}$.

Идентификация образующихся лиомезофаз проводилась с помощью метода поляризационной оптической микроскопии на микроскопе Olimpus BX51 с видеокамерой и высокоточной терморегулируемой системой «Linkam».

Краевой угол смачивания ЛЖК системами определяли на приборе Kruss Easy Drop DSA 20E с системой автодозирования методом сидящей капли. В качестве подложки использовался политетрафторэтилен (ПТФЭ) в виде листов из фторпласта-4 марки П (ТУ 95 2467-93). Следует отметить, что в ряде публикаций в области исследования поверхностных явлений политетрафторэтилен позиционируется как наиболее низкоэнергетическая поверхность [24,25]. В работе использовались только свежеочищенные поверхности. Капля эмульсионной системы наносилась на поверхность ПТФЭ в термостатируемой ячейке при температуре 25°C, затем температура увеличивалась до 65-70°C. Точность определения угла смачивания $\pm 0,1^{\circ}$.

Результаты и обсуждение

Смеси ПАВ/вода/масло имеют достаточно сложные фазовые равновесия, в них часто образуются жидкокристаллические фазы, которые не всегда легко отличить от микроэмульсий [10].

В качестве неполярного компонента было выбрано вазелиновое масло, используемое в косметологии и медицине, т.к. оно не оказывает отрицательного влияния на жизненно важные органы, не обладает эмбриотическим, мутагенным и канцерогенным действием, а также кумуляцией, т.е. способностью накапливаться в организме человека, и полностью выводится из него.

Ранее в работе [11] было выявлено, что используемое нами неионогенное ПАВ (НПАВ) обладает хорошей смачивающей способностью. В связи с этим для предотвращения растекания капли и выявления фазового перехода в полученных системах эксперимент проводили на поверхности политетрафторэтилена (ПТФЭ) – полимера, имеющего гидрофобную природу.

На рисунке 1 представлена зависимость краевого угла смачивания ПТФЭ исследуемыми системами от времени при 25°C. Из графика видно, что чем выше содержание C_{12}EO_4 в системе, тем быстрее устанавливается равновесие и, наоборот, увеличение содержания вазелинового масла в системе приводит к более резкому падению краевого угла.

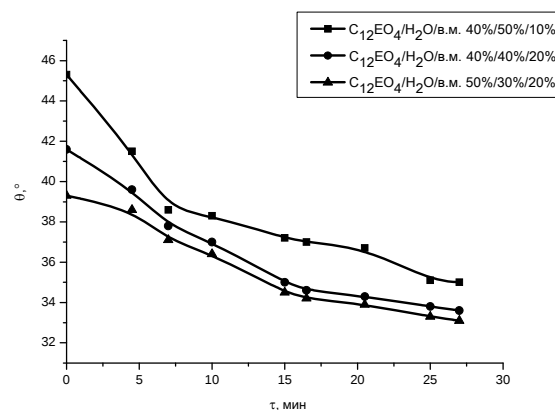


Рис. 1 – Зависимость краевого угла смачивания политетрафторэтилена от времени при 25°C для систем $\text{C}_{12}\text{EO}_4/\text{H}_2\text{O}$ /вазелиновое масло: (1) 40%/50%/10%, (2) 40%/40%/20%, (3) 50%/30%/20%

Для выявления особенностей поведения лиомезофаз на границе раздела твердое тело – ЛЖК система мы исследовали смачивание поверхности ПТФЭ жидкими кристаллами, варьируя состав компонентов. Процессы смачивания твердой поверхности лиомезофазами подчиняются тем же закономерностям, что и изотропные фазы [9].

В ходе работы были получены зависимости краевого угла смачивания жидкокристаллических эмульсионных систем при увеличении температуры. Наблюдалось скачкообразное изменение краевого угла в области фазового перехода и его постепенное уменьшение со временем. Поэтому была введена поправка на растекание капли ЖК системы. Для этого проводилось измерение угла смачивания со временем при фиксированной температуре. Затем находили разницу углов, измеренных с изменением и без изменения температуры. Полученные значения откладывали на графике (рис. 2). Ширина пика на рисунке 2 соответствуют температурному интервалу фазового перехода лиотропный жидкий кристалл – изотропная жидкость. Скачкообразное изменение контактного угла смачивания в области фазовых переходов, вероятно, вызвано разрушением надмолекулярной организации [9].

Жидкокристаллические свойства синтезированных лиотропных систем также изучались классическим методом исследования мезогенных соединений – методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ). При наблюдении в поляризованном свете было обнаружено, что все полученные системы формируют мезофазу одного типа. На рис. 3 представлена текстура образца тройной системы $\text{C}_{12}\text{EO}_4/\text{H}_2\text{O}$ /вазелиновое масло 50%/30%/20%. Такая текстура – мальтийский крест, характерна для ламеллярной организации амфифильных молекул в мезофазе [12].

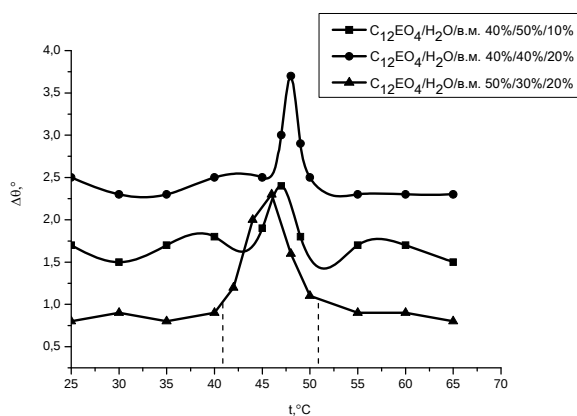


Рис. 2 – Зависимость контактного угла от температуры для систем $C_{12}EO_4/H_2O$ /вазелиновое масло: (1) 40%/50%/10%, (2) 40%/40%/20%, (3) 50%/30%/20% на политетрафторэтилене, где θ_1° – значение краевого угла смачивания при изменении температуры; θ° – значение краевого угла смачивания при 25°C

При нагревании полученной системы $C_{12}EO_4/H_2O$ /вазелиновое масло 50%/30%/20% до температуры 45°C начинается фазовый переход, при 47°C система полностью переходит в изотропное состояние. При охлаждении системы до температуры фазового перехода наблюдается образование ЖК текстуры в масляной фазе. Вероятно, это связано с тем, что при введении НПАВ в двухфазную систему, состоящую из масла и воды, НПАВ переходит в нижнюю водную фазу при низких температурах, но при повышении температуры переходит в верхнюю фазу масла. При этом не только уменьшается растворимость поверхностно-активного вещества в воде с увеличением температуры, но и увеличивается его растворимость в масле [13]. Данное поведение характерно для всех полученных систем.

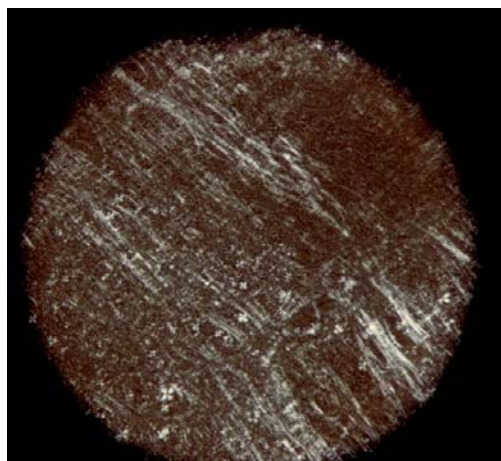


Рис. 3 – Ламеллярная текстура лиомезофазы $C_{12}EO_4/H_2O$ /вазелиновое масло 50%/30%/20% (увеличение $\times 100$)

В таблице 1 представлены данные по нахождению температуры фазового перехода двумя методами. Значения температуры, определенной методом смачивания, коррелируют с данными, полученными

методом ПОМ, что подтверждает возможность использования метода измерения краевого угла смачивания для идентификации фазовых переходов в ЖК системах.

Таблица 1 – Температуры фазовых переходов ЛЖК систем, определенные методом поляризационной оптической микроскопии и контактного угла

№	ЛЖК система	Т _{ф.п.} , °C	
		Метод ПОМ	Метод контактного угла
1	$C_{12}EO_4/H_2O$ /вазелиновое масло 40%/50%/10%	45-47	46-49
2	$C_{12}EO_4/H_2O$ /вазелиновое масло 40%/40%/20%	47-48	46-50
3	$C_{12}EO_4/H_2O$ /вазелиновое масло 50%/30%/20%	45-47	41-51

С учетом предпереходных явлений в ЖК системах можно сделать вывод, что метод смачивания позволяет получить более реальную и объективную информацию, чем визуальный метод ПОМ.

Таким образом, были получены жидкокристаллические эмульсионные системы на основе монододецилового эфира тетраэтиленгликоля, воды и вазелинового масла. Комплексом методов изучено их ЖК поведение, определены тип и температурный интервал существования лиомезофазы в системах $C_{12}EO_4/H_2O$ /вазелиновое масло (50%/30%/20%, 40%/40%/20%, 40%/50%/10%). Показано, что метод смачивания применим для идентификации фазовых переходов в жидкокристаллических эмульсиях.

Литература

1. T. Engels, W. Rybinski, *Journal of materials chemistry*, **8**(6). - P. 1313 – 1320 (1998).
2. Галеева А.И., Русакова Е.Ю., Ситдикова К.И., Богданова С.А., Галяметдинов Ю.Г., *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, **2**, С. 76 (2012).
3. Heinz-S. Kitzerow, *Liquid Crystals*, **16**, P.1-31 (1994).
4. Усольцева, Н.В. *Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура*, Иваново: ИГУ, 1994, 220 с.
5. A. Otto, J.W. Wiechers, C.L. Kelly, J.C. Dederen, J. Hadgraft, J. Plessis, *Skin Pharmacol Physiol*, **23**, 5, 273–282 (2010).
6. Kim Y., Shiyankovskii S.V., Lavrentovich O.D., *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1**, P. 34 (2013).
7. Selivanova N.M., Galeeva A.I., Galyametdinov Y.G., Gubay-dullin A.T., Lobkov V.S., *Journal of Physical Chemistry B: Biophysical Chemistry, Biomaterials, Liquids and Soft Matter*, **2**, С. 735 (2012).
8. Bogdanova Yu.G., Dolzhikova V.D., Alentiev A.Yu., Karzov I.M., *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies*, **2**, P. 272 (2012).
9. Галева А. И., Русакова Е. Ю., Шихобалова О. А., Селиванова Н. М., Галяметдинов Ю. Г., *Вестник Казан. технол. ун-та*, **18**, С. 305 (2011).

10. Матвеев В.Н., Дровецкий Б.Ю., Кирсанов Е.А., *Коллоид. журн.*, **6**, С. 60 (1993).
11. Н.В. Саутина, С.А. Богданова, В.П. Барабанов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **2**, С. 77-83 (2009).

12. Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess H.W., Vill V., *Handbook of liquid crystals*, Weinheim: Wiley-VCH, 1998, 567 p.
13. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007, 528 p.

© **Н. В. Саутина** – канд. хим. наук, асс. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ; **К. И. Ситдикова** – магистрант той же кафедры; **Ю. Г. Галяметдинов** – д-р хим. наук, зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.