

Введение Жидкокристаллические структуры находят применение в различных областях науки [1-3]. Интерес к лиотропным жидкокристаллическим структурам, возникающим в растворах дифильных молекул, связан, главным образом, с биологическими приложениями. Уже давно было замечено, что молекулярная организация тканей живых организмов многих внутриклеточных органелл, например, митохондрий, хлоропластов, близка к структуре жидких кристаллов, образующих ламеллярную фазу [4]. 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 диевой 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 солюбилизации 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 сканирующей калориметрии (ДСК), однако он имеет ограничения в случае ЛЖК. Так, например, для системы, проявляющей лиотропный полиморфизм, фазовый переход $N_{ex} \rightarrow L$ 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. Экспериментальная часть

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 $C_{12}EO_4/H_2O/$ 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 $T=30^\circ$. Идентификация образующихся лиомезофаз проводилась с помощью метода поляризационной оптической микроскопии на микроскопе Olympus 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 свежеччищенные 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 C12E04 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 C12E04/H2O/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 C12E04/H2O/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 C12E04/H2O/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^0 – значение краевого угла смачивания при 25°C При нагревании полученной системы C12E04/H2O/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, НПВВ 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 C12EO4/H2O/вазелиновое масло 50%/30%/20% (увеличение x100) 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 Тф.п., °С Метод ПОМ Метод контактного угла 1

ЛЖК система	Тф.п., °С	Метод ПОМ	Метод контактного угла
C12EO4/H2O/вазелиновое масло 40%/50%/10%	45-47	46-49	2
C12EO4/H2O/вазелиновое масло 40%/40%/20%	47-48	46-50	3
C12EO4/H2O/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 C12EO4/H2O/вазелиновое масло (50%/30%/20%, 40%/40%/20%, 40%/50%/10%). Показано, что метод смачивания применим для идентификации фазовых переходов в жидкокристаллических эмульсиях.