

ივ.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელწიფო უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

თინათინ ბუთხუზი

**შებრუნებულ მიცელებში წყლის ნანოწვეთების სტრუქტურული
ცვლილებების შესწავლა**

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

წარდგენილი დისერტაციის

ა ვ ტ ო რ ე ფ ე რ ა ტ ი

თბილისი

2015

სამუშაო შესრულებულია ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტის ფიზიკური და ანალიზური ქიმიის მიმართულებაზე

სამეცნიერო ხელმძღვანელი:
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
ასოცირებული პროფესორი

მარინა რუხაძე

რეცენზენტები:

სოხუმის უნივერსიტეტის პროფესორი

ზურაბ ფაჩულია

აგრარული უნივერსიტეტის პროფესორი

რამაზ ქაცარავა

დაცვა შედგება 2015 წლის 27 ნოემბერს, თსუ ზუსტი და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტის ქიმიის დეპარტამენტის სადისერტაციო საბჭოს სხდომაზე,

სადისერტაციო საბჭოს თავმჯდომარე:

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
პროფესორი, საქართველოს
მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი

შოთა სამსონია

აქტუალობა. შებრუნებული მიცელები იზოლირებული, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებებით გარემოცული წყლის წვეთებია, რომლებიც ბიოლოგიურ სისტემებში ჩაჭერილი წყლის დუბლირების საშუალებას იძლევა. შებრუნებული მიცელები ქმნიან უჯრედში ნორმალური მემბრანული სტრუქტურის მსგავს სურათს. ამის გამო შებრუნებულ მიცელებში მიმდინარე ბიოლოგიური პროცესები კარგად იმეორებს მათ მიმდინარეობას მემბრანულ გარემოში. წყლის სტრუქტურა რთულია, თუმცა განსაკუთრებული სირთულით გამოირჩევა ნანომეტრის რიგის ღრმულებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურა. შებრუნებული მიცელური სისტემა შეიძლება განვიხილოთ, როგორც რთულ ბიოლოგიურ წყლის ღრმულებსა და მყარ გარემოში კედლის ფორმებს შორის საშუალოდ სისტემა. ისინი მსგავსია ბიოაგრეგატებში, კერძოდ მემბრანებში და მიტოქონდრიულ მატრიცაში არსებული წყლის ჯიბეების, სადაც წყალი არაა თავის მოცულობით მდგომარეობაში, არამედ ჩაჭერილია მცირე ღრმულებში, რომელთა ზომა და კედლის ბუნება განსაზღვრავს წყლის ორგანიზაციის სახეს. მიუხედავად ინტენსიური კვლევებისა, შებრუნებული მიცელების მრავალი თვისება ჯერჯერობით რჩება კვლევის საგნად, მაგ. წყლის სტრუქტურა ფაზათაშორის ზედაპირთან, წყლის აქტიურობა და შინაგანი pH წყლის ნანოგალებში. ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ბუნების გარდა, მიკროემულსიების ძირითად მახასიათებლებზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს წყლის ფაზაში კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონური და არაიონური დანამატების თანაობა. აღნიშნული დანამატები გავლენას ახდენს როგორც შებრუნებული მიცელების წყლის გულის სტრუქტურაზე, ასევე მიკროემულსიური სისტემის სოლუბილიზაციის უნარზე. გამომდინარე აქედან, განსაკუთრებული აქტუალობით გამოირჩევა კვლევები, რომლებიც ეძღვნება შებრუნებული მიცელების გულში მყოფი წყლის თვისებების შესწავლას.

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა შეგვესწავლა იონური და არაიონური დანამატების გავლენა ანიონური ტიპის ნატრიუმის დიეთილჰექსილ სულფოსუქცინატის (AOT) და არაიონური ტიპის ტეტრაეთილენგლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის Brij-30 შებრუნებულ მიცელებში წყლის წვეთების სტრუქტურაზე ინფრაწითელი და ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდებით.

სამეცნიერო სიახლე. ჩატარებული კვლევა განეკუთვნება ფუნდამენტური კვლევების კატეგორიას. შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემოზე კოსმოტროპული და ქაოტროპული დანამატების გავლენის შესწავლის შედეგად გამოვლინდა ის კანონზომიერებები, რომლებიც განსაზღვრავს წყლის სტრუქტურას, როცა ის ჩაჭერილია ნანომეტრების რიგის ღრმულებში. კვლევებმა საშუალება მოგვცა შეგვეფასებინა კოსმოტროპული და ქაოტროპული ბუნების იონების და არაიონური დანამატების გავლენა წყლის სტრუქტურაზე წყალი/ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება ფაზათა შორის ზედაპირთან ანუ იონურ ცენტრთან.

ნაშრომის თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობა. შედეგები სასარგებლო იქნება ბიოსისტემებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის, ბიომემბრანების მოდელირების, მემბრანული ტრანსპორტის, სოლუბილიზაციის, უჯრედში წამლების და გენების ტრანსპორტის სფეროში მიმდინარე კვლევებისთვის. შედეგები ასევე მნიშვნელოვანია მიკროემულსიების, როგორც კოლოიდური ქიმიის ერთ-ერთი უნიკალური სისტემის შესწავლის საქმეში.

ნაშრომის აპრობაცია

სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი დებულებები წარმოდგენილი იქნა ქვემოთ ჩამოთვლილ საერთაშორისო კონფერენციებზე ზეპირი მოხსენებებისა და თეზისების სახით:

- 15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists, 24-29 May, Mainz, Germany

Investigation of influence of nonionic additives on the water structure confined in AOT and Brij-30 reverse micelles (სასტენდო მოხსენება, თეზისი)

- Third International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials, 1-4 September, Tbilisi, Georgia

Study of Influence of Ionic and Nonionic Additives on the Structural Changes of Water Nanocages Confined in the AOT Reverse Micelles (ზეპირი მოხსენება, თეზისი)

- 14th European Student Colloid Conference, 10-13 June, Potsdam – Golm, Germany

Study of influence of nonionic additives to AOT reverse microemulsions by IR spectroscopy. (ზეპირი მოხსენება, თეზისი)

- 26th Conference of European Colloid and Interface Society, 2-7 September, Malmo, Sweden

Infrared Study of Structural Changes of water Encapsulated in AOT Reverse Micelle (სასტენდო მოხსენება, თეზისი)

პუბლიკაციები

1. Butkhuzi T., Chaladze R., Lominadze N., Rukhadze M., Gvaramia M., Kurtanidze M., Bezarashvili G., Sigua K. Study of influence of ionic additives to AOT reverse microemulsions by liquid chromatography, IR and UV-visible spectroscopy. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects 2014, vol. 442, pages 98-104
2. Butkhuzi T., Kurtanidze M., Chaladze R., Gvaramia M., Rukhadze M., Bezarashvili G., Sigua K., Pradhan P.: Investigation of influence of nonionic additives on structural changes of water droplets encapsulated in AOT reverse micelles by instrumental methods. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects 2014, vol. 460, pages 123-129
3. Butkhuzi T.B., Kurtanidze M.K., Rukhadze M.D.: Study of influence of ionic additives on the structural changes of water nanocages confined in AOT reverse micelles. High-performance polymers for engineering based composites. In production Pub.Date December 2015. <http://www.appleacademicpress.com/title.php?id=9781771881197>
4. Butkhuzi T., Sigua K., Rukhadze M.: Investigation of influence of some ionic additives on the water structure confined in Brij-30 reverse micelles by IR and NMR spectroscopy. Georgia Chemical Journal, 2015, 15 (1), 78-81

ნაშრომის სტრუქტურა და მოცულობა

სადისერტაციო ნაშრომი წარმოდგენილია 105 ნაბეჭდ გვერდზე. მოიცავს 3 სურათს, 46 ნახაზს და 10 ცხრილს. ციტირებული ლიტერატურის სია მოიცავს 161 წყაროს. დისერტაცია მოიცავს შესავალს, შედგება სამი თავისაგან: ლიტერატურის მიმოხილვა, ექსპერიმენტული ნაწილი და მიღებული შედეგები, ბოლოს წარმოდგენილია დასკვნები და ბიბლიოგრაფია.

ნაშრომის ძირითადი შინაარსი

შესავალში წარმოადგენილია თემის აქტუალობის დასაბუთება, განსაზღვრულია კვლევის მიზანი, გამოკვეთილია ნაშრომის სამეცნიერო სიახლე და თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობა.

თავი 1

ლიტერატურის მიმოხილვა

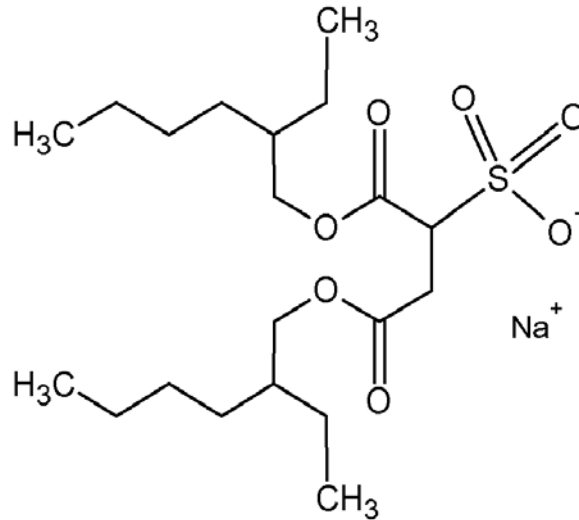
პირველ თავში მიმოხილულია მიკროემულსიების ზოგადი დახასიათება, მათი სტრუქტურა და გამოყენების ძირითადი სფეროები; შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა, ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურა და მასზე ჰოფმაისტერის იონების მოქმედების ეფექტი. დახასიათებულია კვლევის ობიექტები და კვლევის მეთოდები. დეტალურად განხილულია შებრუნებული მიცელების კვლევის ინფრაწითელი და ბირვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდები. ასევე მიმოხილულია კვლევის სხვა მეთოდებიც, როგორც არის სინათლის დინამიური განზნევა, მცირე კუთხეების ნეიტრონული განზნევის და მცირე კუთხეების X-სხივების განზნევის მეთოდები, კონდუქტომეტრული მეთოდი და ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიული მეთოდი.

თავი 2

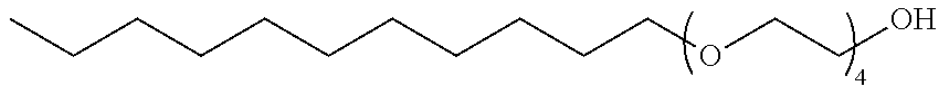
ექსპერიმენტული ნაწილი

მეორე თავში განხილულია გამოყენებული აპარატურა და მასალები. შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის გამოკვლევისთვის შერჩეული იყო განსხვავებული ბუნების ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები, კერძოდ მიკროემულსიები მზადდებოდა ანიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის (Aerosol-OT, AOT) და პოლიოქსიეთილენ (4) ლაურილის ეთერის საფუძველზე. გამხსნელად გამოყენებული იყო ჰექსანი.

ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატი - (Sigma-Aldrich, USA),
 მოლეკულური ფორმულა - $C_{20}H_{37}NaO_7S$; მოლური მასა $M=444.56$ გ/მოლი.



პოლიოქსიეთილენ (4) ლაურილის ეთერი (პოლიეთილენგლიკოლ დოდეცილის ეთერი) - კომერციული სახელწოდება Brij-30 (Sigma-Aldrich, USA).
 მოლეკულური ფორმულა - $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$; მოლური მასა - $M=362$ გ/მოლი



Brij 30

დანამატები: დანამატები მზადდებოდა გამოხდილ წყალში, საჭირო მოლური კონცენტრაციით.

წყალი/ზან მოლური თანაფარდობა გამოითვლება ფორმულით:

$$W = \frac{[H_2O]}{[ზან]}$$

W-ს მისაღებად წყალი ან დანამატების წყალხსნარები ემატებოდა მიკროპიპეტით შესაბამისი რაოდენობით.

ნატრიუმის ფთორიდი - NaF (M=42 გ/მოლი)

კალიუმის იოდიდი - KI (M=166 გ/მოლი)

ნატრიუმის აცეტატი - CH₃COONa (M=82 გ/მოლი)

კალიუმის პერქლორატი - KClO₄ (M=138.5 გ/მოლი)

გლუკოზა - C₆H₁₂O₆ (M=180 გ/მოლი)

შარდოვანა - CO(NH₂)₂ (M=60 გ/მოლი)

ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული კვლევები ჩატარებული იყო Specord-75 ტიპის ინფრაწითელ სპექტროფოტომეტრზე, რომელიც ავტომატურად არეგულირებს საკვლევ ხსნარში ინფრაწითელი სპექტრის გავლას 4000-400 სმ⁻¹ დიაპაზონში და Varian 660-IR FTIR სპექტრომეტრზე. ინფრაწითელ სპექტრებს ვილებდით ნატრიუმის ქლორიდის კიუვეტაში, სისქით 0.093 სმ. ყველა სპექტრი იწერებოდა წყალი/ზან-ის სხვადასხვა თანაფარდობაზე 4000-400 სმ⁻¹ დიაპაზონში ოთახის ტემპერატურაზე. სოლუბილიზირებული წყლის მიკროსტრუქტურის შესწავლის მიზნით O-H ბმის დაგრძელების ვიბრაციული შთანთქმის სპექტრი 3800 – 3000 სმ⁻¹ უბანში იმლებოდა გაუსის სამ ქვეპიკად. მრუდების მორგება ხდებოდა Origin 6.5 გამოყენებით. გაუსის მრუდების მორგება ხდებოდა მონტე კარლოს მეთოდის გამოყენებით.

ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული კვლევები ჩატარდა ამერიკის შეერთებულ შტატებში, ნიუ-იორკის საქალაქო უნივერსიტეტის საქალაქო კოლეჯში.

ყველა გაზომვა ჩატარდა Aligent Mercury 300 ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსულ (NMR) მაღალი გარჩევითობის 300 MHz სპექტრომეტრზე. გამხსნელად გამოყენებული იყო ჰექსანი. ქიმიური წანაცვლების გაზომვებისათვის შინაგან სტანდარტად გამოიყენებოდა ტეტრამეთილსილანი (TMS). გაზომვის წინ სპექტრომეტრის ჩაკეტვა ხდებოდა D₂O-ს სიხშირეზე.

თავი 3

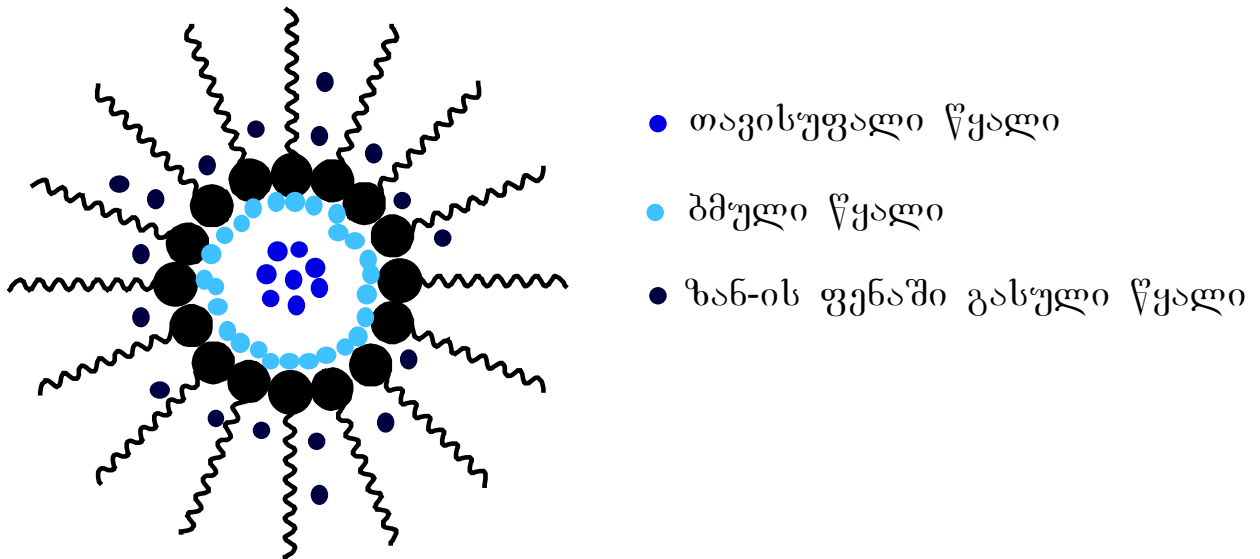
შედეგები და განსჯა

მესამე თავში განხილულია ექსპერიმენტის შედეგები.

ნატრიუმის დიეთილჰექსილ სულფოსუქცინატის (AOT) საფუძველზე მომზადებული წყალი-ზეთში მიკროემულსიების სტრუქტურის შესწავლა

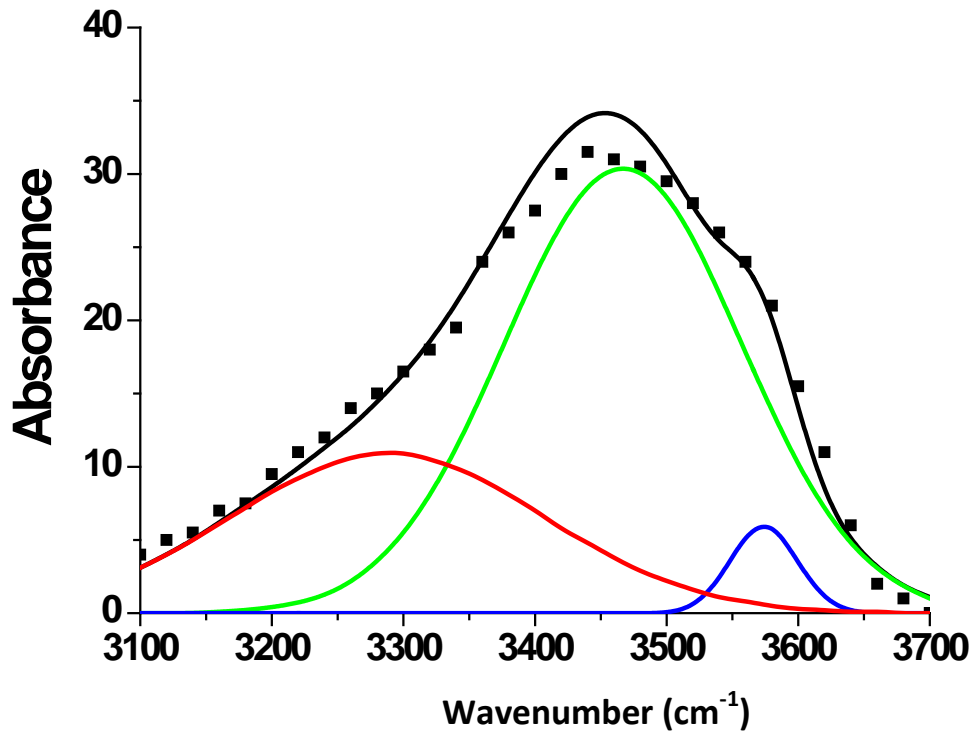
ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით სისტემის გამოკვლევის მიზნით სპექტრის ჩაწერას ვაწარმოებდით სრულ დიაპაზონში $4000-400 \text{ სმ}^{-1}$. წყალი/ზეთში შებრუნებულ მიცელებში სოლუბილიზირებული წყლის სტრუქტურის შესწავლის მიზნით და მიცელის გულში ბმული და თავისუფალი წყლის ფრაქციების გამოსავლენად შევარჩიეთ O-H ბმის გაჭიმვის (დაგრძელების) უბანი. AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში სპექტრის ამ უბანში გამოკვლევა ჩატარდა როგორც W-ს ფუნქცია. O-H ბმის ვიბრაციული შთანთქმის სპექტრი $3800-3000 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში დაიშალა სამ ქვეპიკად გაუსის მორგებადობის პროგრამით.

ბმული წყლის მოლეკულების (წყალი, რომელიც დაკავშირებულია ზან-ის მოლეკულების თავურ ჯგუფებთან) ვიბრაციული მახასიათებლები განსხვავდება როგორც ზან-ის ფენაში გასული წყლის მოლეკულებისაგან (წყალი, რომელიც არის ზან-ის ალკილის ჯაჭვებს შორის), ასევე თავისუფალი წყლის მოლეკულებისაგან (წყალი, რომელიც განლაგებულია მიცელის ცენტრში).

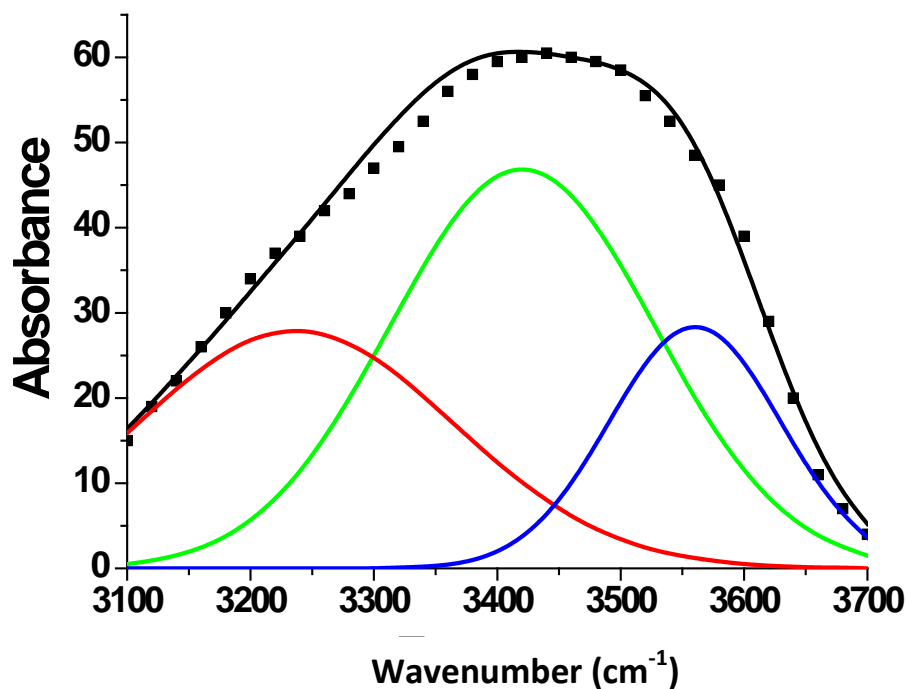


ნახ. 1. შებრუნებულ მიცელაში თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის განაწილების სქემა.

პირველ ეტაპზე შესწავლილი იყო მიკროემულსიები მომზადებული სუფთა წყლის, კოსმოტროპული ნატრიუმის აცეტატის 0.05 M წყალხსნარის და ქაოტროპული კალიუმის პერქლორატის 0.05 M წყალხსნარის საფუძველზე (ნახ.2-3). ამ სისტემებში $W=1$. ცვლილებების გამოვლენა ყველაზე მეტად მოსალოდნელია წყლის დაბალი შემცველობის დროს.



ნახ. 2. წყალი/AOT/ჰექსანი შეზღუდული მიცელური სისტემის ($W=1$) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.



ნახ. 3. 0.05 M ნატრიუმის აცეტატი/AOT/ჰექსანი შებრუნებული მიცელური სისტემის ($W=1$) სპექტრი ინფრაწითელ უბანში, დაშლილი გაუსის სამ ქვეპიკად. წითელი მრუდი შეესაბამება თავისუფალი წყლის, მწვანე - ბმული წყლის, ლურჯი - ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებს. წერტილებით აღნიშნულია ექსპერიმენტით მიღებული მრუდი. მთლიანი ხაზი შეესაბამება წყლის სამი სხვადასხვა ფრაქციის ჯამს.

ბმული, თავისუფალი და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციების გამოთვლა მოხდა შემდეგნაირად: თითოეული ფრაქციის ფართობის შეფარდებით ჯამური პიკის ფართობთან.

შედეგები გვიჩვენებს, რომ როცა $W=1$, სუფთა წყალში ბმული წყლის რაოდენობა დაახლოებით 2-ჯერ აღემატება თავისუფალი წყლის რაოდენობას. ხოლო ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა უმნიშვნელოა. სისტემაში იონური კოსმოტროპული და ქაოტროპული დანამატების შეტანით იცვლება სხვადასხვა ტიპის წყლის ფრაქციების შემცველობა. კერძოდ, მნიშვნელოვნად იზრდება თავისუფალი და ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა სისტემის ქაოტროპული კალიუმის პერქლორატით მოდიფიცირების შემთხვევაში, ვიდრე სუფთა წყლის შემცველ სისტემაში. თუმცა, მცირდება ბმული წყლის რაოდენობა, რაც შეიძლება აიხსნას იმით, რომ პერქლორატ-იონები, ჰიდრატირდებიან რა უმნიშვნელოდ,

განლაგდებიან წყალი/ზანი ზედაპირთან ახლოს, შედეგად მცირდება ბმული წყლის ფრაქცია.

ნატრიუმის აცეტატის დანამატის შემთხვევაში ასევე იზრდება ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა, თუმცა უფრო მცირედ, ვიდრე პერქლორატ-იონის შემთხვევაში. გარდა ამისა, აცეტატ-იონით მოდიფიცირებულ სისტემაში ბმული წყლის რაოდენობა დაახლოებით 3-ჯერ აღემატება ბმული წყლის რაოდენობას პერქლორატ-იონის შემთხვევაში, რაც შეესაბამება აცეტატ-იონის კოსმოტროპულ ბუნებას. კერძოდ, აცეტატ-იონები ძლიერი ჰიდრატული გარსის გამო განლაგებულია მიცელის გულში და ნაკლებად არიან პერიფერიულ უბნებში.

$W=4$ -ზე მიიღება სრულიად განსხვავებული სურათი. წყლის რაოდენობის გაზრდით აცეტატ- და პერქლორატ-იონების განსხვავებული ეფექტი აღარ ვლინდება. ბმული და თავისუფალი წყლის შემცველობა დაახლოებით ერთნაირი ხდება. ზან-ის ფენაში გასული წყლის შემცველობა მცირდება.

იონური დანამატების გავლენის შესწავლის მიზნით გამოვიყენეთ ასევე კალიუმის იოდიდისა და ნატრიუმის ფთორიდის $0.05 M$ წყალხსნარები. ამ ნივთიერებების გავლენა შევისწავლეთ ასევე W -ს ორ სხვადასხვა მნიშვნელობაზე.

შედეგები აჩვენებს (ცხრილი 1), რომ კოსმოტროპული ფთორიდ-იონის დანამატის შემთხვევაში 3-ჯერ იზრდება თავისუფალი წყლის წილი, ვიდრე ქაოტროპული იოდიდ-იონის შემთხვევაში, ხოლო ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა ორჯერ აღემატება კალიუმის იოდიდის დანამატის თანაობისას, ვიდრე ნატრიუმის ფთორიდით მოდიფიცირებული შებრუნებული მიცელების შემთხვევაში. რაც შეეხება ზან-ის ფენაში გასულ წყალს, ორივე დანამატის შემთხვევაში ის აღემატება W -ს იგივე მნიშვნელობაზე სუფთა წყლის დამატებისას შესაბამისი წყლის ფრაქციის პროცენტულ შემცველობას.

იგივე სისტემების ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდით შესწავლისას მიღებული შედეგებით დადგინდა, რომ წყლის დაბალი შემცველობის პირობებში ($W=1$) წყლის პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა გადაწეულია მაღალი სიხშირის ველისკენ, რაც მიუთითებს მასში წყალბადური ბმების ნაკლები რაოდენობით არსებობას. წყლის რაოდენობის შემდგომი ზრდით ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა მიიწევს დაბალი სიხშირის ველისკენ, რაც ადასტურებს წყალში წყალბადური ბმების რაოდენობის მკვეთრ ზრდას.

ცხრილი 1. თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციების პროცენტული განაწილება AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილ წყალში, სუფთა წყლის, 0.05 M ნატრიუმის ფთორიდისა და 0.05 M კალიუმის იოდიდის თანაობისას.

შებრუნებული მიცელური სისტემა W=1	წყლის ფრაქციის პროცენტული შემცველობა(%)		
	თავისუფალი	ბმული	ზან-ის ფენაში გასული
წყალი/AOT/ჰექსანი	31	65	4
0.05 M ნატრიუმის ფთორიდი/AOT/ჰექსანი	63	11	26
0.05 M კალიუმის იოდიდი/AOT/ჰექსანი	19	24	57

ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიით (NMR) მიღებული შედეგების საფუძველზე შევეცადეთ აგვეხსნა ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდით მიღებული მონაცემები.

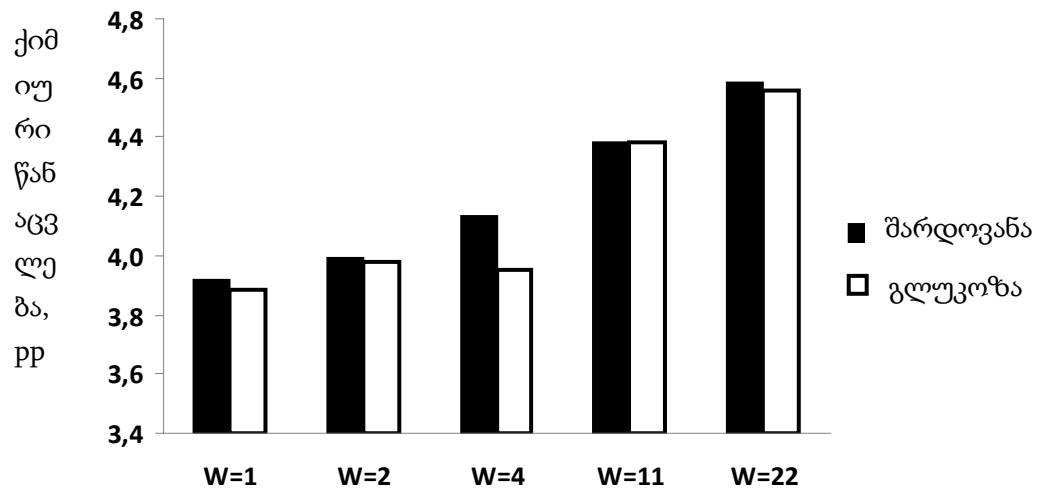
განვიხილოთ კალიუმის იოდიდის და ნატრიუმის ფთორიდის დანამატების შემთხვევა. ნატრიუმის ფთორიდის დანამატის არსებობის შემთხვევაში წყლის ერთი და იგივე შემცველობაზე (W=1) წყლის პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა უფრო მაღალია, ვიდრე კალიუმის იოდიდის შემთხვევაში (ნახ.25). აღნიშნული უკავშირდება მიცელის გულში თავისუფალი წყლის ფრაქციის მაღალ შემცველობას ფთორიდ-იონის შემთხვევაში. რაც უფრო მაღალია თავისუფალი წყლის რაოდენობა და ძლიერია მოლეკულებს შორის წყალბადური ბმის ურთიერთქმედება, პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა მეტად არის გადაწეული ველის დაბალი სიხშირისკენ, ანუ ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა δ , ppm იღებს უფრო მაღალ რიცხვით მნიშვნელობას. ხოლო იოდიდ-იონის შემთხვევაში ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა შედარებით დაბალია, რაც ბმული წყლის ფრაქციის მაღალი შემცველობით შეიძლება აიხსნას.

არაიონური დანამატების გავლენის გამოკვლევის მიზნით შესწავლილი იყო მიკროემულსიები, რომელებიც მზადდებოდა კოსმოტროპული გლუკოზის 0.05 M წყალხსნარის და ქაოტროპული შარდოვანას 0.05 M წყალხსნარის საფუძველზე. შესწავლილი იყო წყლის შემცველობის ორი მნიშვნელობა, სადაც წყალი/ზან-ის მოლური თანაფარდობა იყო W=1 და W=4. წყლის შემცველობის დაბალი მნიშვნელობის შერჩევა ექსპერიმენტისთვის განპირობებულია იმით, რომ წყლის შემცველობის შემდგომი ზრდით იზრდება მიცელების ზომები და დამატებული წყალი ძირითადად განთავსდება მიცელის გულში თავისუფალი წყლის სახით და საკმაო მანძილით არის დაშორებული ზან-ის ზედაპირს.

თავისუფალი წყლის ფრაქციის პროცენტული რაოდენობა წყლის შემცველობის ორივე მნიშვნელობაზე ($W=1$ და 4), აღემატება ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის პროცენტულ შემცველობას ქაოტროპული შარდოვანას გამოყენების შემთხვევაში. თუ შევადარებთ თავისუფალი წყლის ფრაქციის პროცენტულ შემცველობას გლუკოზის და შარდოვანას შემთხვევაში, როცა $W=1$ განსხვავება არ არის მნიშვნელოვანი და აღწევს 10% -ს. თუმცა, ამ შემთხვევაში ეს განსხვავება აუცილებლად უნდა იქნას მიღებული მხედველობაში, გამომდინარე იქიდან, რომ სისტემაში $W=1$ -ის მნიშვნელობით წყალი ძირითადად უნდა იყოს ბმულ მდგომარეობაში და თავისუფალი წყლის ფრაქციის გაზრდა 10% -ით მიაჩნდება შარდოვანას, როგორც ქაოტროპული მოქმედების ნივთიერების სპეციფიკურ გავლენას. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, ასეთი მცირე რაოდენობით წყლის შემცველობის დროს შებრუნებული მიცელის გულში, ნებისმიერი ცვლილება მხედველობაშია მისაღები.

წყლის შემცველობის ზრდით ($W=4$) თავისუფალი წყლის მნიშვნელობა იგივე რჩება გლუკოზის დანამატის შემთხვევაში, თუმცა იზრდება შარდოვანას შემთხვევაში.

შესწავლილ მიკროემულსიებში (გლუკოზის და შარდოვანას თანაობისას) ბირთულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიით გამოვლინდა, რომ წყლის შემცველობის ზრდით, პროტონის ქიმიური წანაცვლება გადაინაცვლებს დაბალი სიხშირისკენ, თუმცა ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობები უფრო მაღალია შარდოვანას შემთხვევაში, ვიდრე წყლის შესაბამის შემცველობაზე გლუკოზის შემთხვევაში (ნახ. 4).



ნახ. 4. პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობები შარდოვანას ■ და გლუკოზის □ დანამატის არსებობისას.

ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობების დაბალი მაჩვენებელი გლუკოზის დანამატის შემთხვევაში, განსხვავებით შარდოვანასგან, შესაძლოა აიხსნას ზან-ის ფენაში გასული წყლის მნიშვნელოვანი რაოდენობის არსებობით.

ტეტრაეთილენგლიკოლ მონო დოდეცილის ეთერის (Brij-30) საფუძველზე მომზადებული წყალი-ზეთში მიკროემულსიის სტრუქტურის შესწავლა

იონურ დანამატებად გამოვიყენეთ კოსმოტროპული ნატრიუმის ფთორიდი და ქაოტროპული კალიუმის იოდიდი. განსხვავებით არაიონური დანამატებისგან, იონური დანამატების შემთხვევაში, როცა $W=1$ -ს გამოვლინდა მკვეთრი ცვლილებები თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციების პროცენტულ შემცველობებს შორის (ცხრილი 2).

ცხრილი 2. თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციების პროცენტული განაწილება Brij-30-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილ წყალში, სუფთა წყლის, 0.05 M ნატრიუმის ფთორიდისა და 0.05 M კალიუმის იოდიდის თანაობისას.

შებრუნებული მიცელური სისტემა $W=1$	წყლის ფრაქციის პროცენტული შემცველობა		
	თავისუფალი	ბმული	ზან-ის ფენაში გასული
წყალი/Brij-30/ჰექსანი	46	47	7
0.05 M ნატრიუმის ფთორიდი/Brij-30/ჰექსანი	37	31	32
0.05 M კალიუმის იოდიდი/Brij-30/ჰექსანი	68	13	19

როგორც ცხრილიდან ჩანს, ნატრიუმის ფთორიდის დანამატის შემთხვევაში თავისუფალი წყლის რაოდენობა მცირდება, ხოლო საკმაოდ იზრდება კალიუმის იოდიდის შემთხვევაში. ორივე დანამატის შემთხვევაში მცირდება ბმული წყლის რაოდენობა სუფთა წყალთან შედარებით და იზრდება ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა. კალიუმის იოდიდის დანამატის თანაობისას საკმაოდ მაღალია თავისუფალი წყლის რაოდენობა, რაც შეიძლება აიხსნას იმით, რომ იოდიდი-იონის დიდი რადიუსის გამო ისინი განთავსდება ზან/წყალი ზედაპირთან, ზღუდავს რა წყლის მოლეკულების დაკავშირებას ზან-ის თავურ ჯგუფებთან და შედეგად იზრდება თავისუფალი წყლის ფრაქცია შებრუნებულ მიცელაში. ხოლო მცირე ზომის

ფთორიდ-იონი ნაკლებად უშლის ხელს წყლის მოლეკულების დაკავშირებას ზან-ის თავურ ჯგუფებთან და დაახლოებით თანაბრად ნაწილდება სამივე მდგომარეობაში მყოფი წყალი.

უნდა აღინიშნოს, რომ იოდიდ- და ფთორიდ-იონების გავლენა Brij-30-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურაზე განსხვავდება AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში მყოფი წყლის სტრუქტურისაგან იგივე იონების თანაობისას. აღნიშნული განსხვავება შეიძლება აიხსნას ზან-ების AOT-ის და Brij-30-ის თავური ჯგუფების განსხვავებული ბუნებით და იონური ნივთიერებების განსხვავებული ურთიერთქმედებით ზან-ის პოლარულ თავურ ჯგუფებთან.

იგივე სისტემების შესწავლისას ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიით შესაძლებელი გახდა ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით მიღებული შედეგების დადასტურება.

როგორც აღმოჩნდა, ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა სისტემაში ნატრიუმის ფთორიდის დამატებისას არის უფრო ნაკლები, ვიდრე კალიუმის იოდიდის დანამატისას, რაც შესაძლებელია აიხსნას იმით, რომ $W=1$ -იან სისტემაში კალიუმის იოდიდის დანამატისას მაღალია თავისუფალი წყლის შემცველობა, რაც განაპირობებს ქიმიური წანაცვლების გადაწევას დაბალი სიხშირის ველისკენ და მეტად უახლოვდება მოცულობითი წყლის მნიშვნელობას. ხოლო ნატრიუმის ფთორიდის დანამატის შემთხვევაში კი ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობები უფრო ნაკლებად გადაინაცვლებს დაბალი სიხშირის ველისკენ, რაც მასში ბმული წყლის შემცველობის ზრდაზე მიუთითებს.

არაიონურ კოსმოტროპულ და ქაოტროპულ დანამატებად შერჩეული იყო გლუკოზა და შარდოვანა. შესწავლა მოხდა W -ს ორ მნიშვნელობაზე $W=1$ და $W=4$. დადგინდა, რომ თავისუფალი წყლის შემცველობა ერთნაირია ყველა სისტემაში. სავარაუდოა, რომ არაიონური დანამატების გავლენა არაიონური ზან-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურაზე საკმაოდ სუსტია. ეს შედეგები დადასტურდა ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიის მეთოდის გამოყენებით. დადგინდა, რომ გლუკოზას და შარდოვანას დანამატს არ შეაქვს ცვლილებები ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობებში. მიღებული შედეგები ადასტურებს ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით მიღებულ მონაცემებს.

დასკვნები

- ინფრაწითელი და ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდებით შესწავლილია AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურაზე კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონების გავლენა. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული კვლევის მიხედვით იოდიდ-იონის დანამატის შემთხვევაში ნატრიუმის ბის(ეთილჰექსილ) სულფოსუფცინატის შებრუნებული მიკროემულსიების წყლის ჯიბეებში თავისუფალი წყლის რაოდენობა ბევრად მცირეა (19 %), ვიდრე ფთორიდ-იონის თანაობისას (63 %). ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული გაზომვების თანახმად წყალი/ზან ერთნაირი თანაფარდობისას ($W=1$) ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა ფთორიდ-იონის თანაობისას ($\delta=3.925$) აჭარბებს იოდიდ-იონის დანამატის შემთხვევაში მიღებულ შედეგს ($\delta=3.890$). აღნიშნული მიუთითებს სისტემაში მეტი რაოდენობით თავისუფალი წყლის არსებობაზე და ადასტურებს ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით მიღებულ შედეგებს.
- ინფრაწითელი და ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდებით შესწავლილია AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურაზე არაიონური კოსმოტროპული და ქაოტროპული დანამატების გავლენა. W -ის ზრდით 1-დან 22-მდე წყლის პროტონულ-მაგნიტური რეზონანსის ქიმიური წანაცვლება გადაინაცვლებს დაბალი სიხშირისკენ. ამასთან ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობები ქაოტროპული შარდოვანას თანაობისას უფრო მაღალია, ვიდრე კოსმოტროპული გლუკოზის დანამატის შემთხვევაში W -ს გამოკვლეულ დიაპაზონში. აქედან გამომდინარე, შარდოვანა ხელს უწყობს შებრუნებულ მიკროემულსიებში თავისუფალი წყლის ფორმირებას, მაგრამ გლუკოზა ზან-ის ფენაში გასული წყლის წარმოქმნას აძლიერებს, რაც დადასტურებულია OH ბმის ვიბრაციული შთანთქმის სპექტრის მონტე კარლოს მეთოდით თავისუფალი, ბმული და ზან-ის ფენაში გასული წყლის ფრაქციებად დაშლით $3000-3800 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში.
- არაიონური დანამატები (გლუკოზა და შარდოვანა) არ ახდენენ მკვეთრ გავლენას ტეტრაეტილენ გლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სხვადასხვა ფრაქციის თანაფარდობაზე. წყლის შემცველობის დაბალ მნიშვნელობაზე თავისუფალი წყლის რაოდენობა დაახლოებით ერთნაირია როგორც კოსმოტროპული გლუკოზის, ასევე ქაოტროპული შარდოვანას თანაობისას. ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიით მიღებულმა შედეგებმაც აჩვენა წყლის სხვადასხვა შემცველობაზე პროტონის ქიმიური წანაცვლების ერთნაირი მნიშვნელობები განსხვავებული ბუნების არაიონური დანამატების გავლენით.

- არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ტეტრაეთილენ გლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის შებრუნებული მიკროემულსიების წყლის გულში იონური დანამატების შეტანის შედეგად გამოვლინდა, რომ იოდიდ-იონის გავლენით თავისუფალი წყლის ფრაქციის შემცველობა არის მაღალი (68 %), ვიდრე ფთორიდ-იონის შემთხვევაში (31 %), რაც კარგ კორელაციაშია ქიმიური წანაცვლების შესაბამის მნიშვნელობებთან იგივე სისტემაში, კერძოდ $\delta=4.053$ იოდიდ-იონების თანაობისას და აჭარბებს ფთორიდ-იონების დანამატისას მიღებულ მნიშვნელობას ($\delta=3.973$).
- შედეგები სასარგებლო იქნება ნანოდრმულებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის, კერძოდ, ბიოსისტემებში სოლუბილიზირებული წყლის სტრუქტურის კვლევის სფეროში, წყალი/ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება ფაზათაშორის ზედაპირთან ანუ იონურ ცენტრებთან წყლის სტრუქტურის დადგენის საქმეში. შედეგები მნიშვნელოვანია მიკროემულსიების, როგორც კოლოიდური ქიმიის ერთ-ერთი მეტად საინტერესო სისტემის შეცნობისათვის.