

УДК 541.182.64:543.42.062

ОСОБЕННОСТИ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ТОЛУОЛУ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

М.В. Потешнова, Н.М. Задымова

(кафедра коллоидной химии, zadymova@colloid.chem.msu.ru;
poteshnova@colloid.chem.msu.ru)

Рефрактометрическим и УФ-спектрофотометрическим методами исследована равновесная солюбилизация толуола и октана в водных мицеллярных системах ПАВ разных классов (додецилсульфат натрия, цетилпиридиний хлорид, Твин-80, Неонол АФ 9-12). Проанализированы специфические особенности солюбилизующего действия оксиэтилированных НПАВ по отношению к толуолу. Обнаружено модифицирующее действие солюбилизата (толуола) на мицеллы Твин-80 в водной среде, приводящее в условиях равновесия к образованию микроэмульсии 1 типа по классификации Винзора. Путем сочетания различных методов определения солюбилизации и способов насыщения мицеллярных систем солюбилизатом показана применимость рефрактометрического метода для определения солюбилизационной емкости микроэмульсионных систем на основе оксиэтилированных НПАВ по отношению к толуолу.

В настоящее время разработка коллоидно-химических основ применения экологически безопасных ультрамикрорегетерогенных дисперсий ПАВ для очистки природных объектов от токсичных олеофильных загрязнений является весьма актуальной задачей. Особый интерес представляют экологически безопасные, биоразлагаемые неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ), которые вследствие сравнительно низких значений критических концентраций мицеллообразования (ККМ) являются более эффективными солюбилизаторами в разбавленных растворах, чем ионогенные поверхностно-активные вещества (ИПАВ).

В литературе обсуждается использование мицеллярных растворов НПАВ при очистке сточных вод, регенерации угольных сорбентов [1, 2], отмывании грунтов, загрязненных твердыми гидрофобными веществами [3, 4]. Композиции на основе НПАВ, образующие микроэмульсии при контакте с органическими жидкостями, оказались эффективнее мицеллярных растворов НПАВ при удалении жидких гидрофобных загрязнений (нефть, бензины, растворители) из объектов окружающей среды (водоносные горизонты, грунты [5, 6], поверхность моря [7]) вследствие более высокой солюбилизационной емкости микроэмульсий.

Проблема удаления токсичных примесей жидких ароматических соединений приобретает особое значение, поскольку их истинная растворимость в воде превышает предельную допустимую концентрацию (ПДК) на несколько порядков. Применение солюбилизации жидких ароматических соединений водными растворами НПАВ при решении экологических проблем обсуждается в целом ряде работ [8–12]. Так, для водных растворов ряда оксиэтилированных производных додецилового спирта [10] и нонилфенола [11] была исследована солюбилизационная емкость мицелл (СЕМ) НПАВ по отношению к производным бензола. Показано [10, 11], что зависимость СЕМ от значений гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) НПАВ имеет максимум. Авторы полагают, что экстремальный характер зависимости является результатом двух противоположных тенденций: а) уменьшение СЕМ с увеличением ГЛБ, обусловленное уменьшением объема ядра мицеллы, и б) увеличение СЕМ вследствие специфических взаимодействий между оксиэтильными звеньями полярной части НПАВ и молекулами углеводорода. Однако по поводу полученных результатов были сделаны критические замечания [12]. Оказалось, что при насыщении водных растворов НПАВ жидкими углеводородами по

методикам, описанным в работах [10, 11], водная фаза сильно обедняется молекулами НПАВ, что приводит к искажению значений СЕМ. Учет понижения концентрации НПАВ в водной фазе приводит к исчезновению максимума на зависимости СЕМ от ГЛБ и постепенному уменьшению значений СЕМ с ростом ГЛБ [12], при этом подчеркивается необходимость экспериментального подбора оптимального соотношения объемов углеводорода и раствора ПАВ при насыщении раствора ПАВ углеводородом для получения истинных значений СЕМ. Таким образом, данные по равновесной солюбилизации производных бензола в водных растворах НПАВ весьма противоречивы.

Цель данной работы состояла в исследовании специфики солюбилизирующего действия мицеллярных водных растворов НПАВ по сравнению с ИПАВ в отношении токсичного ароматического углеводорода (толуола) в равновесных условиях. Выбранные нами для исследования НПАВ имеют близкие значения ГЛБ.

Объекты исследования

Были исследованы следующие НПАВ: сорбитан бис(полиоксиэтилен)-моноолеат (Твин-80) (фирма *Ferak*), число оксиэтильных групп 20, ККМ = $1 \cdot 10^{-5}$ М [13], ГЛБ = 13,5; оксиэтилированный паранонилфенол (Неонол АФ 9-12), синтезированный в ВНИИПАВ (г. Белгород, ТУ 38.123825-87), число оксиэтильных групп 12, ККМ = $1,24 \cdot 10^{-4}$ М, ГЛБ = 14,1.

На равновесной изотерме поверхностного натяжения для растворов Неонола АФ 9-12 в воде на границе с воздухом при 293 К минимум в области ККМ не наблюдается. Значения ГЛБ рассчитывали по формуле [14] $ГЛБ = EO/5$, где EO – весовой процент этиленоксидных звеньев в молекуле НПАВ. Твин-80 относится к классу малотоксичных и биоразлагаемых НПАВ, применяется в фармацевтической и пищевой промышленности. В качестве ИПАВ использовали аниоактивный додецилсульфат натрия (ДДСНа) фирмы *Serva* (ККМ = $8,5 \cdot 10^{-3}$ М); катиоактивный цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) фирмы *ТСI* (ККМ = $2,0 \cdot 10^{-3}$ М). Использованные ПАВ дополнительной очистке не подвергались, степень их чистоты составляла не менее 98%.

В качестве солюбилизаторов были использованы токсичный ароматический углеводород – толуол, собственная растворимость в воде которого (S_w) превышает ПДК на три порядка ($S_w = 6,8 \cdot 10^{-3}$ М [15]; ПДК в воде = $5,4 \cdot 10^{-6}$ М [16]). Для сравнения использовали насыщенный углеводород – октан. Углеводороды марки «х.ч.» (для спектроскопии) перегоняли, степень очистки определяли методом ГЖХ. Перегонный толуол хранили в эксикаторе с NaOH во избежание его насыщения парами воды. Для приготовления водных растворов ПАВ использовали трижды дистиллированную воду.

Экспериментальная часть

Солюбилизацию углеводородов растворами ПАВ исследовали двумя методами: рефрактометрическим и УФ-спектрофотометрическим.

Рефрактометрический метод, предложенный и разработанный А.И. Юрженко [17], основан на том, что с введением углеводорода в раствор ПАВ показатель преломления раствора обычно возрастает вплоть до насыщения его углеводородом и затем становится постоянным (рис. 1, кривая 1). В работах С.С. Воюцкого [18, 19] было показано, что растворимость жидкости может быть определена на основе правила аддитивности удельной рефракции (при условии что для жидкостей выполняется требование аддитивности объемов) по значениям показателей преломления исходного раствора ПАВ, раствора ПАВ, насыщенного углеводородом, и жидкого углеводорода. Показатели преломления (n_D) измеряли на термостатируемом рефрактометре ИРФ-23 с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$.

Спектрофотометрические измерения в УФ-области спектра ($\lambda = 200\text{--}280$ нм) проводили на двухлучевом спектрофотометре *UV-2401PC* фирмы *Shimadzu*, использовали кварцевые кюветы толщиной 1 см. В случае исследованных систем, где наблюдалась опалесценция, мешающая прямому определению концентрации толуола в растворе НПАВ, добавляли изопропанол (83 об.%), что приводило, с одной стороны, к исчезновению опалесценции, а с другой – препятствовало выделению толуола в отдельную фазу. Спектры снимали относительно смеси изопропанол – водный раствор ПАВ. Предварительно для значений длин волн 256; 262,5 и 269 нм были построены калибровочные зависимости относительной оптической плотности (D) от концентрации толуола в смеси изопропанола (83 об.%) и водного раствора Твин-80 (17 об.%).

Во избежание ошибок, обусловленных эмульгированием солюбилирата, были использованы разные способы насыщения водных растворов ПАВ углеводородом.

1. *Осторожное перемешивание при оптимальном дозировании солюбилирата.* В колбы с притертыми пробками и раствором ПАВ прибавляли заранее определенное количество углеводорода, чуть превышающее необходимое для достижения равновесия. Во избежание испарения углеводорода шлифы парафинировали. Перемешивание осуществлялось медленными вращательными движениями в течение 30–40 мин. После достижения равновесия (~18 ч) определяли коэффициент преломления водной фазы.

2. *Непосредственный контакт двух фаз без перемешивания (в закрытой бюретке).* Пробы водной фазы отбирали через кран, расположенный в нижней части бюретки. Система достигала равновесия в течение нескольких месяцев.

3. *Непосредственный контакт двух фаз и очень осторожное перемешивание только водной фазы с помощью магнитной мешалки.* Водную фазу отбирали специальной пипеткой с загнутым кверху кончиком, чтобы в пробу не попала органическая фаза.

4. *Через газовую фазу в приборе Мак-Бена* [20], представляющем собой две колбы, соединенные П-образной стеклянной трубкой, в одной из которых находился раствор ПАВ, а в другой – солюбилират. Шлифы парафинировали.

Таблица 1

Определение содержания толуола ($S_{\text{тол}}$) в водных растворах Твин-80 различных концентраций, насыщенных разными способами (1–4), рефрактометрическим (реф) и УФ-спектрофотометрическим (УФ) методами

$C_{\text{Твин 80}}$, М	Метод определения	$S_{\text{тол}}$, М			
		1	2	3	4
$3,0 \cdot 10^{-3}$	Рефр.	$2,9 \cdot 10^{-2}$		$2,6 \cdot 10^{-2}$	
	УФ			$2,9 \cdot 10^{-2}$	
$5,0 \cdot 10^{-3}$	Рефр.	$4,2 \cdot 10^{-2}$		$3,9 \cdot 10^{-2}$	
	УФ			$4,1 \cdot 10^{-2}$	
$7,0 \cdot 10^{-3}$	Рефр.	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$
	УФ		$6,3 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$

Примечание. 1 – при дозировании оптимального количества углеводорода и перемешивании обеих фаз, 2 – при непосредственном контакте фаз и очень осторожном перемешивании только водной фазы, 3 – при непосредственном контакте фаз без перемешивания, 4 – в приборе Мак-Бена через газовую фазу.

Показано, что независимо от способа насыщения водные растворы НПАВ, содержащие равновесное количество ароматического солюбилизата, опалесцируют в отличие от растворов ИПАВ. Полученные нами рефрактометрическим и УФ-спектрофотометрическим методами значения солюбилизации толуола ($S_{\text{тол}}$) для водных растворов Твин-80, насыщенных различными способами, представлены в табл. 1. При насыщении водных растворов Твин-80 толуолом без перемешивания (способы 3, 4 в табл. 1) оба метода дают значения $S_{\text{тол}}$, совпадающие в пределах ошибки эксперимента. Однако для тех способов насыщения раствора ПАВ, где используется механическое перемешивание, метод УФ-спектрофотометрии дает завышенные результаты по сравнению с рефрактометрией (способ 2 в табл. 1), что может быть обусловлено частичным эмульгированием толуола, сопровождающим процесс коллоидного растворения углеводорода. Образование эмульсии углеводорода в растворе ПАВ не мешает определению солюбилизации углеводородов рефрактометрическим методом, так как капли эмульсии не влияют на

показатель преломления, вызывая лишь рассеяние света [17]. Используемая нами методика для УФ-спектрофотометрии, позволяет определить весь поглощенный раствором ПАВ толуол (солюбилизированный и эмульгированный). В табл. 1 показано, что значения $S_{\text{тол}}$ при рефрактометрическом методе определения практически не зависят от способа насыщения и поэтому в данном случае любой из этих способов может быть использован. Это также свидетельствует о том, что система находится в равновесном состоянии. В дальнейшем систематические исследования солюбилизованных систем, в том числе и опалесцирующих, проводили рефрактометрическим методом, приготавливая образцы по способу 1.

Следует отметить, что насыщение водного раствора Неонола АФ 9-12 толуолом по методикам 2 и 3 приводит к образованию сливок (эмульсии) на границе раздела фаз и к уменьшению концентрации ПАВ в водной среде. Именно этим обстоятельством объясняется нетипичный вид зависимости n_D от объема добавленного толуола в раствор Неонола АФ 9-12 (рис. 1, кривая 2). Поэтому при определении равновесного содержания толуола в растворах Неонола АФ 9-12 рефрактометрическим методом было особенно важно не только определить количество толуола, необходимое для достижения равновесия, но и не передозировать это количество, что привело бы к уменьшению концентрации ПАВ в растворе и, соответственно, к заниженным значениям $S_{\text{тол}}$.

Для определения размеров мицелл в водных растворах ПАВ методом квазиупругого рассеяния лазерного света использовали гониометр рассеянного света «ALV-5» фирмы «ALV» (Германия) с He-Ne-лазером в качестве источника (мощность 25 мВт, $\lambda = 633$ нм). Обеспыливание исследуемых растворов ПАВ осуществляли фильтрованием непосредственно в измерительную ячейку через мембранные фильтры «Millipore» с размером пор 0,22 мкм с использованием одноразовых игл и шприцов. Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света измеряли при помощи 72-канального коррелометра «Фотокорр-М». Обработку результатов измерений проводили методом кумулянтов [21] и методом регуляризации по Тихонову, описанному в работе [22].

Обсуждение результатов

Результаты проведенных нами систематических исследований равновесной солюбилизации (S) толуола и октана в водных растворах исследованных ионогенных и неионогенных ПАВ представлены на рис. 2. Для ДДСНа в присутствии толуола значение ККМ, найденное из равновесной изотермы солюбилизации $S(C_{\text{ПАВ}})$, составило $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ М (рис 2, кривая 5). Это значение занижено по сравнению с ККМ чистого водного раствора данного ПАВ, что обусловлено промотированием процесса мицеллообразования в присутствии гидрофобных добавок [23]. Однако присутствие толуола не оказывает влияния на значение ККМ ЦПХ (рис. 2, кривая 4). При концентрации ПАВ выше ККМ наблюдается линейное возрастание количества солюбилизованного углеводорода с увеличением концентрации ПАВ (рис. 2), что свидетельствует, по видимому, о неизменности формы самоорганизованных

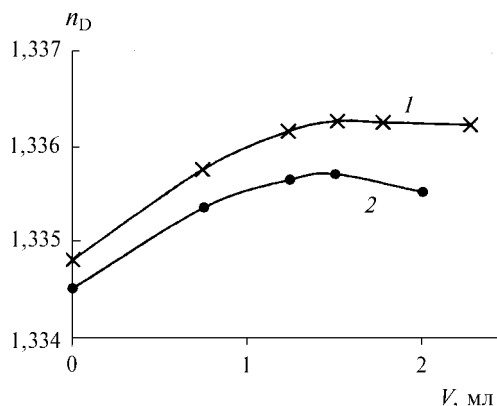


Рис. 1. Зависимость показателя преломления (n_D) от объема толуола, добавленного к 100 мл водного раствора НПАВ: Твин-80 ($C = 0,01$ М) – кривая 1, Неонол АФ 9-12 ($C = 0,0115$ М) – кривая 2

Таблица 2

Значения равновесной солюбилизационной емкости мицелл ПАВ (СЕМ) в водной среде при 25°

ПАВ	Солюбилизат	СЕМ, моль/моль
ДДСNa	толуол	0,5
ЦПХ	толуол	1,3
Олеат натрия	октан	0,5*
Твин-80	октан	0,6
Твин-80	толуол	7,7*
Твин-80 в боратном буфере	толуол	6,0
Неонол АФ 9-12	толуол	4,7*

Примечания. *Значения СЕМ определены при 20°. Значение СЕМ для олеата натрия по отношению к октану рассчитано нами по результатам работ [26, 27]. СЕМ выражена в молях солюбилизата, приходящихся на 1 моль мицеллярного ПАВ.

Таблица 3

Значения среднего гидродинамического радиуса (R_h) частиц в солюбилизированных системах на основе Твин-80, содержащих различное количество толуола ($C_{\text{тол}}$, моль тол/моль мицПАВ), при 20°

$C_{\text{тол}}$, моль/моль	0	2,1	5,0	7,7
R_h , нм	4,8	6,7	8,0	11,2

ансамблей молекул ПАВ в исследованном интервале концентраций [24]. Численные коэффициенты линейных уравнений, описывающих зависимости $S(C_{\text{пав}})$ при $C_{\text{пав}} > \text{ККМ}$, были определены с помощью метода наименьших квадратов. Значения коэффициентов корреляции были не ниже 0,96. Тангенс угла наклона линейного участка изотермы $S(C_{\text{пав}})$ определяет солюбилизационную емкость мицелл ПАВ, т. е. количество молей углеводорода, приходящееся на один моль мицеллярного ПАВ [24, 25]. Полученные нами значения СЕМ для исследованных систем представлены в табл. 2. В этой же таблице приведено значение СЕМ для олеата натрия по отношению к октану в водной среде, рассчитанное нами по данным работ [26, 27].

Из табл. 2 видно, что при солюбилизации октана значения СЕМ ионогенного олеата натрия и неионогенного Твин-80, молекулы которых имеют одинаковую гидрофобную часть, меньше единицы и приблизительно равны. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что предельные углеводороды, и в частности октан, локализуются в углеводородных ядрах мицелл независимо от природы ПАВ, что хорошо согласуется с результатами других авторов [14].

Видно (табл. 2), что для ЦПХ значение СЕМ по отношению к толуолу выше, чем для ДДСNa, что обусловлено, по-видимому, расположением ароматического солюбилизата не только в углеводородном ядре, но и в периферийной части мицеллы [14], а именно, в слое

Штерна положительно заряженных мицелл, вследствие электростатического взаимодействия с π -электронами ароматического солюбилизата.

Из табл. 2 также видно, что, во-первых, при солюбилизации толуола значения СЕМ для исследованных НПАВ аномально высоки (заметно >1) по сравнению с ИПАВ, а во-вторых, значения солюбилизационной емкости мицелл в растворах Твин-80 на порядок больше для толуола, чем для октана. Кроме того, для водных растворов НПАВ, насыщенных толуолом, наблюдалась опалесценция. По всей видимости, исследуемые системы на основе НПАВ относятся к микроэмульсиям.

Для проверки этой гипотезы методом квазиупругого светорассеяния были исследованы размеры частиц в солюбилизированных системах на основе Твин-80, содержащих разное количество толуола (табл. 3). Средний гидродинамический радиус мицелл Твин-80 без солюбилизата составил 4,8 нм. Из табл. 3 видно, что по мере насыщения водного раствора Твин-80 толуолом мицеллы Твин-80 постепенно увеличиваются до размеров, соответствующих размеру капель микроэмульсии (11,2 нм). Следовательно, исследованные системы, содержащие равновесное количество толуола, действительно представляют собой микроэмульсии**.

Нами показано, что насыщение водных растворов Твин-80 толуолом при непосредственном контакте фаз без перемешивания до достижения состояния равновесия приводило к образованию двухфазной системы, состоящей из олеофильной прозрачной фазы (толуол) и водной опалесцирующей микроэмульсионной фазы, что позволяет отнести исследованные системы к микроэмульсиям 1 типа по классификации Винзора [28].

Из табл. 2 следует, что для исследованных НПАВ, обладающих близкими значениями ГЛБ, наблюдается аддитив-

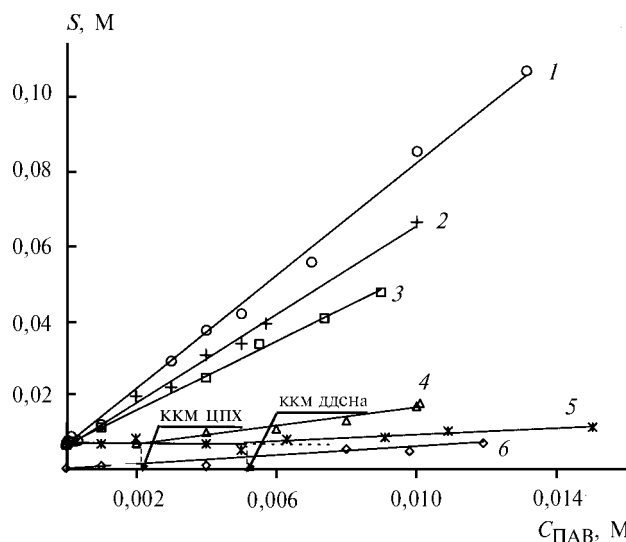
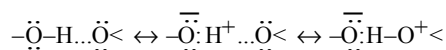


Рис. 2. Равновесные изотермы солюбилизации толуола и октана в водных растворах ПАВ, полученные рефрактометрическим методом: 1 – Твин-80 – толуол (20°); 2 – Твин-80 – толуол, боратный буфер (25°); 3 – Неонол АФ 9-12 – толуол (20°); 4 – ЦПХ – толуол (25°); 5 – ДДСNa – толуол (25°); 6 – Твин-80 – октан (25°)

** Далее под СЕМ понимается не только солюбилизационная емкость мицелл, но и микроэмульсий.

ное увеличение значений СЕМ по отношению к толуолу с возрастанием числа звеньев в оксиэтильной цепи НПАВ. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что значительная часть сольubilизированных молекул толуола может находиться в окружении оксиэтильных звеньев агрегированных молекул НПАВ.

Известно [29], что в результате гидратации оксиэтильных групп молекул НПАВ происходит перераспределение электронной плотности в соответствии со следующей схемой:



Водородная связь (~65%) Переходная структура (~31%) Оксониевая структура (~4%)

По-видимому, именно переходная и оксониевая структуры (35% всех оксиэтильных звеньев) могут взаимодействовать с π -электронами ароматического кольца толуола. Нами было рассчитано теоретическое значение сольubilизационной емкости (СЕМ_{теор}) исследованных систем в

предположении, что 35% оксиэтильных звеньев взаимодействуют с толуолом, при этом содержание толуола внутри углеводородного ядра капли микроэмульсии пренебрежимо мало. Значения СЕМ_{теор} для Неонола АФ 9-12 и Твин-80 составили соответственно 4,2 и 7,0 молей толуола на моль агрегированного НПАВ. Рассчитанные значения СЕМ_{теор} оказались лишь ненамного меньше экспериментальных значений СЕМ (см. табл. 2). Можно предположить, что в полученных нами микроэмульсиях меньшая часть толуола (~10%) находится в гидрофобном ядре капли микроэмульсии, а большая часть сольubilизата (~90%) – в микроокружении оксиэтильных звеньев агрегированных молекул НПАВ. Данное предположение косвенно подтверждается (табл. 2) тем, что для толуола значение СЕМ в водных растворах Твин-80 уменьшается на 22% при увеличении pH раствора (боратный буфер, pH 9,2). Действительно, в соответствии с приведенной выше схемой увеличение pH раствора должно приводить к уменьшению доли оксониевой и переходной структур и, следовательно, к понижению значений СЕМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-03-32408).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rosen M.J.* Surfactants in Emerging Technologies. N.Y., 1987. P. 169.
2. *Pratauro E., Pelizzetti E.* // Colloids and Surfaces. 1990. **48**. P. 193.
3. *Tiehm A., Stieber M., Werner P., Frimmel F.H.* // Environ. Sci. Technol. 1997. **31**. № 9. P. 2570.
4. *Abdul A. S., Gibson T. L.* // Environ. Sci. Technol. 1991. **25**. № 4. P. 665.
5. *Zhou M., Rhue R. D.* // Environ. Sci. Technol. 2000. **34**. № 10. P. 1985.
6. *Jawitz J. W., Annable M. D., Rao P. S. C., Rhue R.D.* // Environ. Sci. Technol. 1998. **32**. № 4. P. 523.
7. *Тaubман А. Б., Нестерова М. П.* // Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. Ташкент, 1977. С. 129.
8. *Pratauro E.* // Ann. Chim. (Rome). 1990. **80**. P. 101.
9. *Gadelle F., Koros W.J., Schechter R.S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. **35**. P. 3687.
10. *Diallo M. S., Abriola L. M., Weber W. J.* // Environ. Sci. Technol. 1994. **28**. №11. P. 1829
11. *Pennell K. D., Adinolfi A. M., Abriola L. M., Diallo M. S.* // Environ. Sci. Technol. 1997. **31**. № 5. P. 1382.
12. *Zimmerman J. B., Kibbey T. C. G., Cowell M. A., Hayes K. F.* // Environ. Sci. Technol. 1999. **33**. № 1. P. 169.
13. *Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К.* Справочник биохимика. М., 1991. С. 238.
14. *Rosen M.J.* Surfactants and interfacial phenomena. 2-nd ed. N.Y., 1989.
15. *Bohon R.L., Claussen W.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. **73**. № 4. P. 1571.
16. *Сенявин М.М., Мясоедов Б.Ф.* Основные свойства нормируемых в водах органических соединений. М., 1987. С. 45.
17. *Юрженко А.И.* // ЖОХ. 1946. **16**. № 8. С. 1171.
18. *Перегудова Л.Е., Волюцкий С.С.* // Коллоид. журн. 1948. **10**. № 4. С. 309.
19. *Волюцкий С.С., Зайцева М.А.* // Усп. химии. 1947. **16**. № 1. С. 69.
20. *McBain J.W., O'Connor J.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1940. **62**. № 10. P. 2855.
21. *Koppel D.E.* // J. Chem. Phys. 1972. **57**. № 11. P. 4814.
22. *Stanley E.H.* Introduction to phase transitions and critical phenomena. London, 1971.
23. *Маркина З.Н., Задымова Н.М.* // Коллоид. журн. 1987. **49**. № 6. С. 1084.
24. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб., 1992.
25. *Edwards D. A., Luthy R. G., Liu Z.* // Environ. Sci. Technol. 1991. **25**. №1. P. 127.
26. *Маркина З.Н., Рыбакова Э.В., Чинникова А.В., Ребиндер П.А.* // ДАН СССР. 1968. **179**. № 4. С. 918.
27. *Маркина З.Н., Рыбакова Э.В., Чинникова А.В.* // Коллоид. журн. 1968. **30**. № 1. С. 75.
28. *Winsor P.A.* Solvent Properties of Amphiphilic Compounds. L., 1954.
29. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М., 1982. С. 79.

Поступила в редакцию 06.12.01