

УДК 544.77.022.532+544.77.051.62

## МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ДЕЗОКСИХОЛАТА НАТРИЯ

© 2012 г. Л. Р. Богданова\*, О. И. Гнездилов\*\*, Б. З. Идиятуллин\*, Р. Х. Курбанов\*, Ю. Ф. Зуев\*, О. Г. Устьяров\*\*\*

\*Учреждение Российской академии наук Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН  
420111 Казань, ул. Лобачевского, 2/31

\*\*Учреждение Российской академии наук Казанский физико-технический институт  
им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН  
420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7

\*\*\*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет  
Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский проспект, 26  
Поступила в редакцию 25.02.2011 г.

Методами ЯМР-самодиффузии и тензиометрии, а также путем измерения солюбилизационной емкости проведено сравнительное исследование мицеллообразования в водных растворах “плоскостного” дифильного вещества — дезоксихолата натрия (ДХН) и классического мицеллообразующего додецилсульфата натрия (ДСН). На основе модели двух состояний, традиционно используемой для анализа данных ЯМР-диффузометрии, предложен метод определения изменяющегося размера мицелл ДХН. Показано, что в интервале концентраций от ККМ до 0.1 М размер мицелл ДХН монотонно возрастает. При сравнимых размерах молекул исследованных ПАВ мицеллы ДХН характеризуются существенно меньшими числами агрегации и солюбилизационной емкостью по сравнению с ДСН, что является следствием жесткого строения молекулы ДХН, ее плоскостной дифильности и невысокого значения ГЛБ.

### ВВЕДЕНИЕ

Соли желчных кислот (СЖК) — природные поверхностно-активные вещества (ПАВ), имеющие важное физиологическое значение. Они участвуют в процессе пищеварения, солюбилизирова холестерин, пищевые липиды, а также жирорастворимые витамины [1, 2]. Способность молекул СЖК и их производных к самоассоциации и образованию смешанных агрегатов с гидрофобными соединениями (эффект солюбилизации), а также их физиологическая совместимость обеспечили им широкое применение в фармацевтическом производстве в качестве контейнеров для доставки лекарственных и косметических компонентов [1–3]. Несмотря на то, что в связи с биологической активностью СЖК их самоассоциация широко изучается, на сегодняшний день не существует общепринятой модели, которая объясняла бы все полученные экспериментальные результаты.

Строение СЖК существенно отличается от строения типичных мицеллообразующих ПАВ, которые состоят из полярной головной группы и гидрофобного “хвоста” (рис. 1). Последние, как правило, обладают мощными “плечами” гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), который связан с их пространственной структурой, обуславливающей упаковку молекул в мицеллы [4]. Основу структуры молекул СЖК составляет жесткий стерановый остов, содержащий от одной

до трех гидроксильных групп и одну карбоксилатную группу. Пространственное расположение гидрофильных и гидрофобных групп таково, что молекулы этих соединений характеризуются “плоскостной” дифильностью — у них имеется выпуклая гидрофобная и вогнутая гидрофильная поверхности [2, 3, 5]. Дифильный характер молекул СЖК на многие годы предопределил приме-

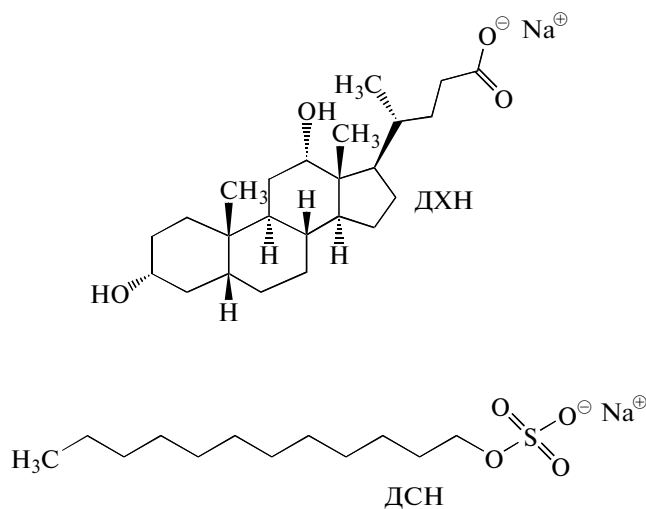


Рис. 1. Строение молекул дезоксихолата натрия и додецилсульфата натрия.

нение к ним взглядов, терминологии и подходов, разработанных для мицеллообразующих ПАВ.

Для исследования агрегационного поведения СЖК обычно применяются методы кондуктометрии [6, 7], светорассеяния [8–10], флуоресценции солюбилизованных меток [8, 11], рентгеновского рассеяния [12], равновесного центрифугирования [9], молекулярного моделирования [11], ЯМР-спектроскопии [13, 14] и др. Однако данные по таким свойствам СЖК как критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и числа агрегации ПАВ сильно различаются между собой. Например, в зависимости от метода исследования для холата натрия можно встретить значения ККМ от 2.4 [13] до 12 мМ [8], а числа агрегации от 4 [15] до 16 [16].

Для мицеллообразующих ПАВ при ККМ наблюдается кооперативный переход, когда на фоне свободных молекул в системе формируются мицеллы практически одинакового размера [4], концентрация которых растет с увеличением брутто-концентрации ПАВ [17]. Для мицеллообразующих ПАВ основной причиной образования мицелл является выигрыш в свободной энергии системы при переносе алкильных радикалов их молекул из водного раствора в ядро мицеллы [18]. Алкильное строение гидрофобной части молекул мицеллообразующих ПАВ, которая подвижна и имеет достаточно степеней свободы, обеспечивает плотный контакт соседних молекул.

В структуре солей желчных кислот имеются четко разграниченные гидрофильная и гидрофобная области. Молекулы СЖК характеризуются ГЛБ, который составляет 14–16 [19], т.е. он соответствует нижней границе значений для мицеллообразующих ПАВ. На агрегацию жестких стероидных молекул СЖК (рис. 1) влияют стерические ограничения при взаимодействии их неполярных групп. Ограничения на взаимную ориентацию и сближение неполярных частей молекул СЖК могут накладывать водородные связи, образуемые гидроксильными группами их полярной поверхности. В последнее время было высказано мнение, что агрегация СЖК может не иметь характера кооперативного перехода [20]. Одна из наиболее популярных и широко обсуждаемых агрегационных моделей СЖК – модель первичных и вторичных мицелл – предполагает механизм ступенчатой агрегации, при котором первичные мицеллы агрегируют с образованием более крупных мицеллярных структур [8, 9, 11]. Ряд исследователей представляют первичные агрегаты в виде димеров и вводят соответствующие константы димеризации [7]. Была предложена модель агрегации, согласно которой первичные мицеллы полидисперсны и представлены димерами, тетрамерами, октамерами и додекамерами [11]. Рассматривается возможность стекинг-взаимодействия плоскостных молекул СЖК с образованием ните-

подобных мицелл [20]. Таким образом, на сегодняшний день, несмотря на обилие экспериментального материала, мнения об агрегации и строении мицеллярных ассоциатов СЖК сильно различаются.

В настоящей работе было изучено мицеллообразование дезоксихолата натрия (ДХН), одного из типичных представителей солей желчных кислот, и полученные данные сопоставляются с материалом, накопленным для классического мицеллообразующего ПАВ – додецилсульфата натрия (ДСН), для которого существует сформировавшаяся концепция мицеллообразования [4, 17, 21–23]. При выполнении исследования был использован метод ЯМР-диффузометрии [24–28], который позволяет четко характеризовать мицеллярный переход в растворах ПАВ [17], в сочетании с исследованием поверхностного натяжения и определением солюбилизационной емкости.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Объекты исследования*

ДХН и ДСН (“Sigma”, D6750, L4509) с содержанием основного компонента соответственно 97% и 99% использовали без дополнительной очистки. Для приготовления растворов применяли дистиллированную воду, очищенную с помощью системы Milli Q. Содержание ПАВ варьировали в интервале от 0.0001 до 0.1 М. Все измерения проводили при температуре 20–22°С.

### *Определение коэффициентов самодиффузии*

Измерения коэффициентов самодиффузии мицеллообразующих ионов выполнены на спектрометре ЯМР AVANCE400 фирмы Bruker с датчиком ВВО, оснащенный градиентной катушкой. Для измерения КСД использовали импульсную последовательность “стимулированное эхо” [29] с биполярными градиентами. Для минимизации нежелательных эффектов, связанных с токами Фуко, применяли синусоидальную форму градиентных импульсов. Измерения КСД ПАВ проводили на ядрах протонов  $^1\text{H}$  (400.13 МГц). Градиент магнитного поля в экспериментах изменяли в интервале от 0 до 0.5 Тл/м при постоянном времени диффузии и длительности импульсов градиента магнитного поля. Время диффузии для каждого эксперимента варьировали в интервале от 50 до 60 мс, а длительность градиентного импульса – от 3 до 6.5 мс. Для подавления сигнала от протонов воды использовали импульсную последовательность 3–9–19 [30]. Длительность 90-градусного импульса на ядрах протонов была равна 9.5 мкс. Число накоплений сигналов в зависимости от отношения сигнал/шум составляло от 16 до 128 при задержке между измерениями 5 с. Коли-

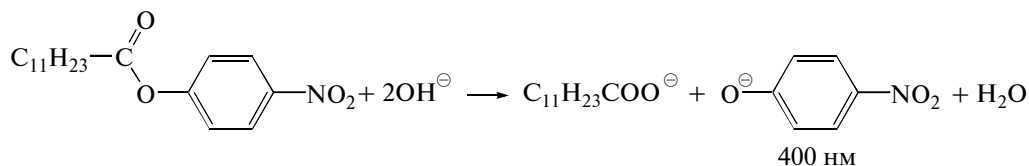


Рис. 2. Схема реакции щелочного гидролиза ПНФЛ.

чество точек на диффузионных спадах варьировали от 48 до 64. На подгоночных кривых диффузионных спадов среднеквадратичное отклонение не превышало  $(3-5) \times 10^{-3}$ .

#### Измерение поверхностного натяжения

Измерения поверхностного натяжения проводили на аналоговом тензиометре Krüss K6 методом отрыва кольца Дю-Нуи. Для измерений использовали платино-иридиевое кольцо RI 0111 с радиусом 9.545 мм. Исследуемые растворы объемом 10 мл термостатировали в течение 10 мин при температуре 22°C. Приведенные значения поверхностного натяжения являются результатом усреднения трех измерений.

#### Исследование солубилизационной емкости мицелл ПАВ

Исследование солубилизационной емкости мицелл проводили в растворах ПАВ по известной методике [31]. В качестве зонда использовали *n*-нитрофениллаурат (ПНФЛ). К растворам ПАВ заданной концентрации объемом 4 мл добавляли 0.005 г ПНФЛ. Растворы выдерживали при 22°C в течение 5 ч при постоянном перемешивании. По истечении указанного времени растворы отфильтровывали для удаления нерастворившегося зонда. Для оценки количества солубилизованного вещества проводили щелочной (pH > 10) гидролиз ПНФЛ (рис. 2) с последующим фотометрическим определением концентрации продукта (*n*-нитрофенол). Для этого к отфильтрованным растворам (3 мл) добавляли 50 мкл 1 М раствора гидроксида натрия. Через 1 ч на спектрофотометре Lambda-25 (Perkin Elmer) измеряли оптическую плотность раствора на длине волны 400 нм. Коэффициент экстинкции *n*-нитрофенола, составляющий 18000 л/(моль см), определяли в независимом эксперименте. Солубилизационную емкость растворов ПАВ определяли как отношение растворимости ПНФЛ в растворе ПАВ ( $S_m$ ) к его растворимости в воде ( $S_w$ ).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости эффективного КСД для ДСН. Точками показаны экспериментальные данные, сплошной кривой — результаты расчета с использованием модели двух состояний, которая активно используется при анализе данных ЯМР-самодиффузии в растворах ПАВ [17, 32, 33]. Согласно этой модели [25, 26], молекулы ПАВ находятся либо в мономерной (свободной) форме, либо в мицеллярной (связанной). При концентрациях ниже ККМ молекулы в растворе присутствуют преимущественно в виде мономеров (ранее нами было показано [17], что для растворов ДСН ниже ККМ заметное уменьшение КСД объясняется образованием димеров ПАВ). При увеличении концентрации ПАВ выше ККМ наряду со свободными молекулами в системе формируются мицеллы, доля которых растет с увеличением концентрации ПАВ. В рамках модели двух состояний эффективный КСД ПАВ в растворах представляет средневзве-

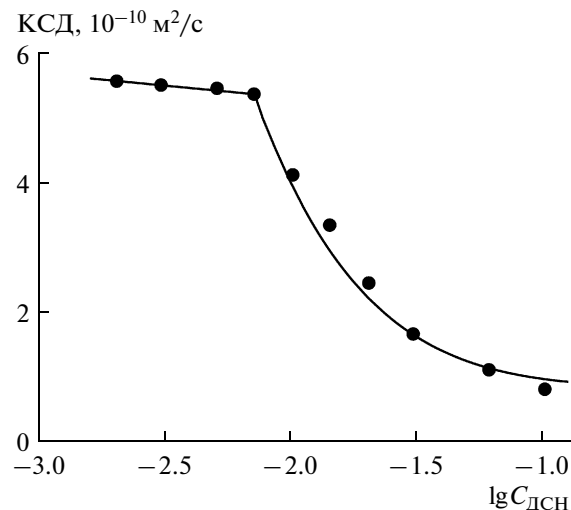
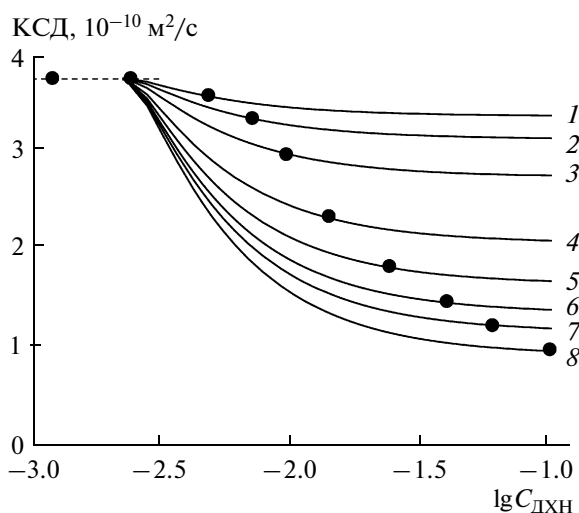


Рис. 3. Зависимость эффективного коэффициента самодиффузии мицеллообразующих ионов от концентрации раствора ДСН: точки — экспериментальные данные. Кривая рассчитана в соответствии с моделью двух состояний при значениях  $D_1 = 5.45 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $D_2 = 0.82 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ . Состав мицеллярного раствора находили согласно квазихимической теории мицеллообразования [4], полагая  $\beta = 0.82$  и  $n_1 = 60$ .



**Рис. 4.** Зависимости эффективного коэффициента самодиффузии мицеллообразующих ионов от концентрации раствора ДХН: точки – экспериментальные данные. Кривые 1–8 рассчитаны по модели двух состояний в предположении, что КСД мицелл равен  $3.30 \times 10^{-10}$  (1),  $3.07 \times 10^{-10}$  (2),  $2.69 \times 10^{-10}$  (3),  $2.03 \times 10^{-10}$  (4),  $1.62 \times 10^{-10}$  (5),  $1.33 \times 10^{-10}$  (6),  $1.14 \times 10^{-10}$  (7) и  $0.91 \times 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с (8). При расчете состава мицеллярной системы полагали  $\beta = 0.18$  и  $n_1 = 20$ .

шенную сумму вкладов диффузионной подвижности мономерной и мицеллярной форм мицеллообразующих ионов

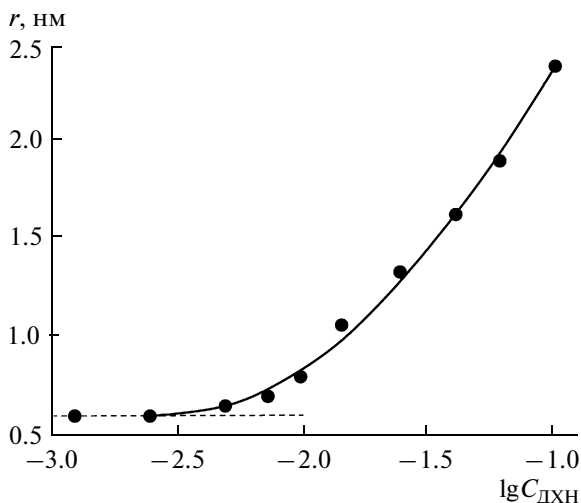
$$D = D_1 m_1 + D_2 m_2, \quad (1)$$

где  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты самодиффузии мицеллообразующих ионов в свободном и в агрегированном состояниях,  $m_1$  и  $m_2$  – их доли в мицеллярном растворе соответственно. Уравнение (1) было использовано, для моделирования эффективного КСД при брутто-концентрациях ДСН выше ККМ. Значения  $m_1$  и  $m_2$  находили на основании квазихимической теории мицеллообразования [4] в соответствии с процедурой, описанной нами ранее [17, 34]. При расчете долей  $m_1$  и  $m_2$  полагали ККМ = 0.007 М,  $\beta = 0.82$ ,  $n_1 = 60$ , где  $\beta$  – степень связывания противоионов мицеллами, а  $n_1$  – число агрегации ПАВ в мицелле. Значение  $D_1$  принимали равным  $5.45 \times 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с, что в случае растворов ДСН при минимальной концентрации 0.002 М соответствует КСД додецилсульфат-ионов. Для нахождения величины  $D_2$  минимизировали сумму среднеквадратичных отклонений экспериментальных точек от теоретических значений  $D$  при вариации коэффициента самодиффузии мицелл. На рис. 3 кривая соответствует значению  $D_2$ , равному  $0.82 \times 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. Оно дает для всего экспериментального массива КСД средний гидродинамический радиус мицелл 2.4 нм, значение которого хорошо согласуется с известными литературными данными [4, 17, 35–37]. Таким образом, в преде-

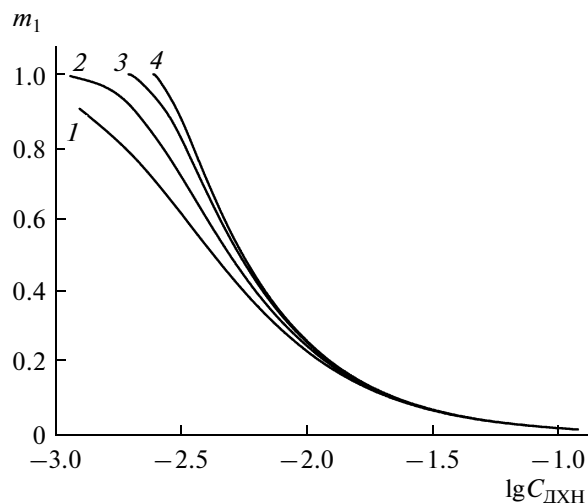
лах погрешности измерений, все экспериментальные точки хорошо характеризует теоретическая зависимость (рис. 3), полученная в рамках модели двух состояний, при условии постоянства радиуса мицелл ДСН. При этом эффект препятствий [38, 39] не оказывает существенного влияния на оценку размера мицелл (2.6 нм без учета упругих столкновений), поскольку, согласно нашим оценкам, даже в самых концентрированных растворах объемная доля мицелл не превышает 2.5%.

Другая картина наблюдается для ДХН (рис. 4). С одной стороны, как и для ДСН, для ДХН концентрационный ход эффективного КСД мицеллообразующего иона характеризуется зеркальной s-образной зависимостью. Четко определяется начальный, горизонтальный участок, отвечающий коэффициенту самодиффузии  $D_1$  для свободной формы ДХН ( $3.68 \times 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с), который при концентрации ПАВ в области 0.003 М резко уменьшается. Так же, как и в случае с ДСН, для моделирования эффективного КСД в растворах ДХН использовали уравнение (1). При расчете долей  $m_1$  и  $m_2$  полагали ККМ = 0.0028 М и  $\beta = 0.18$  [40]. Сложнее оказалась ситуация с выбором числа агрегации  $n_1$  из-за большого разброса в литературных данных [8, 9, 11, 15, 16]. Выполненный нами анализ показал, что ни одно из чисел агрегации в интервале от 2 до 20 не позволяют найти единственное значение  $D_2$ , которое могло бы отвечать концентрационной зависимости КСД в мицеллярных растворах ДХН. К такому же результату приводит и параллельное варьирование степени связывания противоионов  $\beta$ . Очевидно, что каждая из экспериментальных точек характеризуется своим собственным значением  $D_2$ . И это собственное значение  $D_2$  должно соответствовать гипотетической кривой, построенной при условии  $D_2 = \text{const}$  (рис. 4). Таким образом, можно предположить, что КСД мицелл ДХН изменяется с концентрацией, а следовательно, изменяется их размер.

Концентрационная зависимость среднего гидродинамического радиуса мицелл, определенно по уравнению Стокса–Эйнштейна, которая приведена на рис. 5, наглядно демонстрирует монотонное увеличение размера мицелл ДХН. Согласно нашим расчетам, доли ДХН в свободном и связанном состояниях слабо зависят от числа агрегации при концентрации ПАВ выше 0.01 М (рис. 6). Поэтому определенные нами размеры мицелл в интервале 0.01–0.1 М можно считать достаточно точными. При этом следует подчеркнуть, что параметр  $D_2$  характеризует гидродинамический радиус мицелл и не позволяет сделать какого-либо заключения о возможном изменении их формы. Таким образом, по данным ЯМР-диффузиометрии мицеллообразование ДХН удо-



**Рис. 5.** Зависимость среднего размера мицелл, рассчитанного по уравнению Стокса–Эйнштейна на основании данных рис. 4, от брутто-концентрации ДХН.



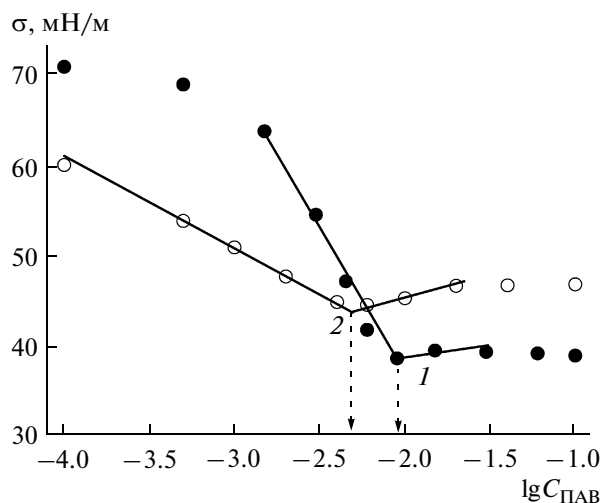
**Рис. 6.** Зависимости доли мицеллообразующих ионов, рассчитанной в соответствии с квазихимической теорией, от брутто-концентрации ДХН при следующих значениях числа агрегации: 2 (1), 4 (2), 10 (3) и 20 (4). При расчетах состава мицеллярного раствора полагали  $\beta = 0.18$ .

влетворительно описывается моделью двух состояний. Однако в отличие от ДСН, для которого характерны мицеллы фиксированного размера, радиус мицелл ДХН увеличивается с концентрацией ПАВ, причем это увеличение является монотонным. Именно такое изменение, по-видимому, объясняет наблюдаемую в эксперименте значительную вариацию чисел агрегации молекул мицеллообразующих ионов ДХН [8, 9, 11, 15, 16].

Представляет интерес сопоставить результаты ЯМР-диффузометрии для двух исследованных ПАВ с данными, полученными с применением других методов. На рис. 7 приведены результаты измерения поверхностного натяжения в растворах ДСН и ДХН. Так же, как и для ЯМР-самодиффузии, наблюдается один четкий перелом на концентрационных зависимостях, который идентифицируется как ККМ. Значение ККМ для ДСН хорошо совпадает с данными, полученными методом ЯМР-самодиффузии. ККМ для ДХН несколько отличается от данных ЯМР-самодиффузии, что может быть связано с менее четким изломом зависимости, а также наличием минимума вблизи ККМ и, как следствие, с погрешностью его определения при экстраполяции прямолинейных участков. При этом обращает на себя внимание более низкое по сравнению с ДСН значение поверхностного натяжения в растворе ДХН при одинаковых концентрациях ПАВ ниже ККМ, что, на наш взгляд, связано со строением молекул ДХН. С одной стороны, площадь, занимаемая плоской молекулой ДХН на поверхности раздела вода–воздух ( $0.84 \text{ нм}^2$  [41]), в два раза больше аналогичного значения для ДСН ( $0.43 \text{ нм}^2$  [42]), а с

другой, большее пространственное разнесение зарядов в системе ДХН уменьшает силы межмолекулярного электростатического отталкивания, что проявляется в более эффективном формировании межфазной поверхности.

Другой использованный нами метод также дает косвенную информацию о мицеллообразовании ПАВ. На рис. 8 представлены данные по солиubilизационной емкости мицелл ДСН и ДХН по отношению к гидрофобному ПНФЛ. В воде растворимость ПНФЛ не превышает  $(1-3) \times 10^{-5} \text{ М}$ . При концентрации ПАВ выше ККМ, т.е. при образо-



**Рис. 7.** Зависимости поверхностного натяжения растворов ДСН (1) и ДХН (2) от концентрации ПАВ.

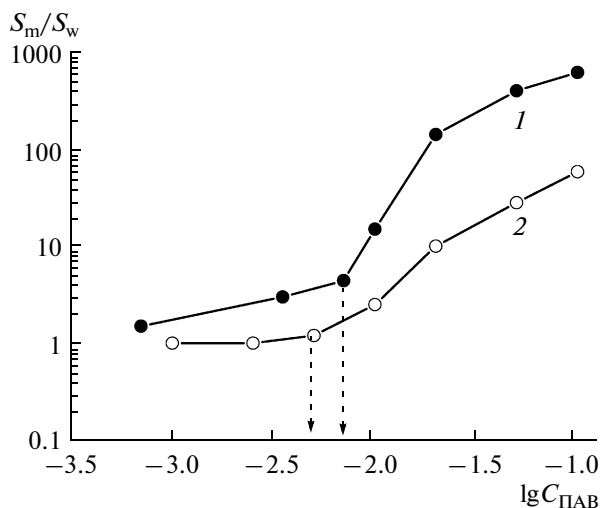


Рис. 8. Зависимости солюбилизации ПНФЛ в растворе ДСН (1) и ДХН (2) от концентрации ПАВ.

вании в системе мицеллярных агрегатов, они солюбилизуют молекулы ПНФЛ, что приводит к резкому увеличению его растворимости. Солюбилизационная зависимость для ДСН имеет четкий перегиб при концентрации ПАВ 0.007 мМ, что согласуется со значениями ККМ, определенными методами ЯМР и поверхностного натяжения. Как и по данным двух других использованных нами методов, для ДХН точку перегиба идентифицировать достаточно сложно, что, очевидно, связано с постепенным увеличением размера мицелл при мицеллообразовании. Но даже и при больших размерах мицелл ДХН их солюбилизационная емкость значительно уступает таковой для мицелл ДСН. Например, при концентрации ПАВ, равной 0.1 М, растворимость ПНФЛ в растворе ДСН на порядок выше, чем в растворе ДХН, что, очевидно, определяется строением мицелл двух сравниваемых ПАВ. Алкильные радикалы молекул ДСН сохраняют высокую подвижность и гибкость внутри мицелл. Это позволяет вытянутым гидрофобным молекулам ПНФЛ легко локализоваться в ядре мицеллы. В случае ДХН этот процесс может ограничиваться невысокими значениями чисел агрегации и стерическими препятствиями со стороны жесткого стеранового остова его молекул.

Таким образом, в рамках модели двух состояний, традиционно используемой для анализа данных ЯМР-диффузометрии, нами предложен метод определения размера мицелл, который для ДХН заметно увеличивается по мере повышения брутто-концентрации ПАВ. При сопоставимых размерах молекул исследованных ПАВ мицеллы ДХН характеризуются существенно меньшими числами агрегации и солюбилизационной емкостью, что является следствием жесткого стерано-

вого строения молекулы ДХН, ее плоскостной дифильности и невысоким значением ГЛБ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00778).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wiedmann T.S., Kamel L. // J. Pharm. Sci. 2002. V. 91. P. 1743.
2. Mukhopadhyay S., Maitra U. // Current Sci. 2004. V. 87. P. 1666.
3. Zhao Y. // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2007. V. 12. P. 92.
4. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
5. Fung B.M., Williams W., Smith R.L. // J. Chem. Edu. 1978. V. 55. P. 198.
6. Oakenfull D.G., Fisher L.R. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1838.
7. Gyimesi J., Barcza L. // J. Incl. Phen. Mol. Rec. Chem. 1993. V. 15. P. 153.
8. Matsuoka K., Moroi Y. // BBA. 2002. V. 1580. P. 189.
9. Small D.M. // Molecular Association in Biological and Related Systems / Ed. by Goddard E.D. Washington: Am. Chem. Soc., 1968. P. 31.
10. Mazer N.A., Carey M.C., Kwasnik R.F., Benedek G.B. // Biochemistry. 1979. V. 18. P. 3064.
11. Li G., McGown L.B. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 13711.
12. Campanelli A.R., Candeloro De Sanctis S., Chiessi E., D'Alagni M., Giglio E., Scaramuzza L. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 1536.
13. Liu A.-H., Mao S.-Z., Liu M.-L., Du Y.-R. // Colloid Polym. Sci. 2008. V. 286. P. 1629.
14. Ueno M., Takamura Y., Nagadome S., Sugihara G., Takahashi K. // Colloids Surf. B. 2000. V. 19. P. 43.
15. Fontell K. // Kolloid-Z. Z. Polym. 1971. V. 244. P. 246.
16. Zana R., Guveli D. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 1687.
17. Зуев Ю.Ф., Курбанов Р.Х., Идиятуллин Б.З., Усъяров О.Г. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 482.
18. Tanford C. // The Hydrophobic Effect. New York: Wiley-Interscience, 1973.
19. Эмульсии // Под ред. Шермана Ф.Л.: Химия, 1972.
20. Calabresi M., Andrezzi P., La Mesa C. // Molecules. 2007. V. 12. P. 1731.
21. Lindman B. // Surfactants. Ed. by Tadros Th.F. London: Academic Press, 1984. P.83.
22. Подчасская Е.С., Усъяров О.Г. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 206.
23. Усъяров О.Г. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. С. 684.
24. Stilbs P. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 87. P. 385.
25. Stilbs P. // Progr. NMR Spectrosc. 1987. V. 19. P. 1.
26. Söderman O., Stilbs P. // Progr. NMR Spectrosc. 1994. V. 26. P. 445.
27. Söderman O., Olsson U. // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 1997. V. 2. P. 131.

28. Griffiths P.C., Cheung A.Y.F., Davies J.A., Paul A., Tipples C.N., Winnington A.L. // *Magn. Res. Chem.* 2002. V. 40. P. S40.
29. Stejskal E.O., Tanner J.E. // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. P. 288.
30. Piotta M., Saudek V., Sklenar V. // *J. Biomol. NMR.* 1992. V. 2. P. 661.
31. Аблакова Ю.Р., Миргородская А.Б., Захарова Л.Я., Валеева Ф.Г. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2010. С. 768.
32. Söderman O., Stilbs P., Price W.S. // *Concepts Magn. Reson. Part A.* 2004. V. 23. P. 121.
33. Pettersson E., Topgaard D., Stilbs P., Söderman O. // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 1138.
34. Зув Ю.Ф., Гнездилов О.И., Зуева О.С., Усъяров О.Г. // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. С. 43.
35. Bockstahl F., Pachoud E., Duplâtre G., Billard I. // *Chem. Phys.* 2000. V. 256. P. 307.
36. Christov N.C., Denkov N.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A. // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 565.
37. Dutkiewicz E., Jakubowska A. // *Colloid Polym. Sci.* 2002. V. 280. P. 1009.
38. Lekkerkerker H.N.W., Dhont J.K.G. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 80. P. 5790.
39. Tokuyama M., Oppenheim I. // *Phys. Rev. E.* 1994. V. 50. P. R16.
40. Das S., Thapa U., Ismail K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2010. V. 83. P. 1352.
41. Thomas D.C., Christian S.D. // *J. Colloid Interface Sci.* 1980. V. 78. P. 466.
42. Kimura M., Komaki M., Nakajima T., Nakahara H., Fukuda K. // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1990. V. 67. P. 698.