

## Мицеллообразование додецилсульфата натрия в окрестности точки Крафта по данным ЯМР и диэлектрической спектроскопии\*

Ю. Ф. Зуев,<sup>a\*</sup> И. В. Лунев,<sup>a,b</sup> А. Н. Туранов,<sup>a</sup> О. С. Зуева<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Казанский институт биохимии и биофизики  
Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук»,  
Российская Федерация, 420111 Казань, ул. Лобачевского, 2/31.  
E-mail: yufzuev@mail.ru

<sup>b</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики,  
Российская Федерация, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

<sup>c</sup>Казанский государственный энергетический университет,  
Российская Федерация, 420066 Казань, ул. Красносельская, 51

С помощью двух независимых физических методов — ЯМР и диэлектрической спектроскопии — изучено структурное состояние ионного ПАВ, додецилсульфата натрия (ДСН), в процессе перехода через точку Крафта (точка Крафта — классический характеристический параметр, определяющий взаимосвязь между растворимостью и мицеллообразованием ПАВ). Согласно результатам экспериментальных исследований при понижении температуры концентрированный раствор ДСН сохраняет свою мицеллярную структуру вплоть до температуры 10 °С, что существенно ниже известной точки Крафта для ДСН, лежащей вблизи 18 °С.

**Ключевые слова:** точка Крафта, додецилсульфат натрия, мицеллярный раствор, структура.

Одной из основополагающих характеристик ионных ПАВ является точка Крафта<sup>1–3</sup> — характеристический параметр, определяющий взаимосвязь между растворимостью и мицеллообразованием ПАВ. Хотя информация о наличии такой корреляции появилась около 130 лет назад, многие вопросы остаются невыясненными. С одной стороны, точку Крафта отождествляют с температурой фазового перехода ПАВ из твердого состояния в раствор, а с другой стороны, считают, что вблизи этой температуры растворимость ПАВ достигает критической концентрации мицеллообразования (ККМ) с последующим резким ростом его растворимости за счет образования мицелл в объеме растворителя (воды). Существование двух разных взглядов на одно и то же явление приводит к терминологической неопределенности, когда в первом случае говорят о точке или границе Крафта<sup>1</sup>, а во втором приходится оперировать понятием температурного диапазона мицеллообразования<sup>2,3</sup>. Это связано в основном с экспериментальными наблюдениями температурного хода различных эмпирических ха-

рактеристик растворов ПАВ и фиксацией резкого изгиба на зависимостях рассеяния света, электропроводности, вязкости, поверхностного натяжения в районе ККМ.<sup>1</sup> В то же время для экспериментального и теоретического определения таких молекулярных физических характеристик мицеллообразования, как число агрегации ПАВ, степень связывания противоионов мицеллами, размер и форма мицелл, используются уже сформировавшиеся мицеллярные растворы<sup>4–10</sup>. Кроме того, именно мицеллярные растворы ионных ПАВ позволяют реализовать их уникальные свойства, недоступные для домицеллярных растворов<sup>11,12</sup>. Поэтому исключительно важен контроль структуры растворов ПАВ при различных температурах, особенно вблизи особых и переходных точек.

Целью настоящей работы является исследование структурного состояния ионного ПАВ, додецилсульфата натрия (ДСН), в процессе перехода через точку Крафта двумя физическими методами — ЯМР и диэлектрической спектроскопии.

Спектроскопия ЯМР представляет собой высокоселективный, эффективный и удобный экспериментальный метод изучения межмолекуляр-

\* Памяти академика Российской академии наук А. И. Коновалова (1934–2021 гг.).

ного взаимодействия и динамической структуры мицелл ПАВ.<sup>4,6,13,14</sup> Он включает получение всесторонней информации о форме, размере мицелл и их внутренней структуре с помощью релаксационных и диффузионных методик, а также анализа спектральных характеристик магнитных ядер молекул ПАВ — положения резонансных сигналов на частотной шкале ЯМР или химических сдвигов<sup>4,8,15,16</sup>.

Диэлектрическая спектроскопия дает менее прямую информацию о структуре рассматриваемых систем, зато исключительно полезна при анализе динамики молекулярных процессов, связанных с электрической поляризацией, пространственной ориентацией и переносом электрических зарядов в диэлектрической среде<sup>17–19</sup>. Этот метод активно применяется для исследования различных систем на основе ПАВ,<sup>20</sup> в том числе при изучении динамики мицелл ионных ПАВ в водных растворах<sup>21</sup>.

### Экспериментальная часть

**Материалы.** Изучали водные мицеллярные растворы додецилсульфата натрия (ДСН, L-4509 «Sigma—Aldrich») с содержанием основного компонента около 99%. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, дополнительно очищенную с помощью системы Milli Q. Концентрация ПАВ составляла 100 ммоль·л<sup>-1</sup>. Исследования выполняли в температурном диапазоне 35–0 °С в направлении понижения температуры.

**Эксперименты ЯМР.** Регистрацию спектров ЯМР <sup>1</sup>H и измерения коэффициента самодиффузии (КСД) ДСН проводили на спектрометре «Bruker AVANCE III» (600.13 МГц) с инверсным датчиком TXI (5 мм), оснащенный градиентной катушкой с градиентом магнитного поля до 0.55 Тл·м<sup>-1</sup>. Для стабилизации однородности и величины магнитного поля по дейтериевому каналу применяли внешнюю вставку, содержащую D<sub>2</sub>O («Aldrich», 99.9%) и небольшое количество тетраметилсилана Si(Me)<sub>4</sub>. Все химические сдвиги определяли по положению максимумов относительно эталонного сигнала тетраметилсилана для исключения влияния изменений параметров датчика при смене температуры. Измерения, обработку и анализ данных проводили с помощью программ Bruker Topspin 3.6.1. Спектры регистрировали при охлаждении образца с накоплением четырех сканов при температурах +30, +25, +20, +15 и +10 °С. При +8 и +5 °С количество накоплений было увеличено до 32 вследствие сильного уменьшения интенсивности резонансных сигналов протонов ПАВ при этих температурах, в то время как интенсивность спектра вставки оставалась неизменной. При достижении заданной температуры термостабилизация занимала 5 мин, затем настройка датчика — 5 мин, а далее — регистрация спектров.

Значения КСД измеряли методом импульсного градиента магнитного поля (PFG-NMR) с помощью модифицированной последовательности импульсов «selgrpe» Стейскала—Таннера<sup>22</sup>. В использованной последовательности 180-градусный радиочастотный импульс имел гауссову форму с длительностью 80 мс. Продолжительность диффузии — 140 мс. Длительность импульса синусоидального градиента составляла 4 мс, амплитуда градиента варьировалась от 0 до 0.5 Тл·м<sup>-1</sup>. Коэффициент самодиффузии калибровали по КСД воды — 2.6·10<sup>-9</sup> м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> при 30 °С. Во всех диффузионных экспериментах наблюдали моноэкспоненциальный спад интенсивности резонансной линии в пределах двух порядков с коэффициентом корреляции ≥0.995.

**Диэлектрическая спектроскопия.** Диэлектрические спектры водных растворов ДСН получали на анализаторе цепей «PNA-X AgilentN5247A». Регистрацию результатов проводили с помощью встроенного программного пакета Agilent 85070. Частотный диапазон измерений составлял от 100 до 60 ГГц. Температурные измерения выполняли в диапазоне 45–0 °С с шагом 5 °С. Температуру поддерживали с помощью термостата «LOIP LT900» с точностью ±0.1 °С. В качестве измерительной линии использовали коаксиальный зонд «Performance Prob» диаметром 10 мм (S/N 00639) с калибровочным модулем ECal (S/N 11221). На первом этапе эксперимента выполняли калибровку измерительного тракта с помощью измерения диэлектрического спектра дистиллированной воды при температуре 20 °С, который сохранялся в памяти измерительной системы. На втором этапе кювету с образцом помещали в термостат и нагревали до 45 °С. При каждой температуре образец для термостатирования выдерживали в течение 10 мин.

### Обсуждение полученных результатов

Специфика метода ЯМР в исследовании мицеллярных растворов ПАВ заключается в сравнительно большом, не менее десятков миллисекунд, времени измерения различных параметров. При этом время жизни молекулы типичного ионного ПАВ в составе мицеллы на несколько порядков меньше и составляет десятки—сотни микросекунд<sup>1,4,23,24</sup>. Это означает, что за время измерения каждая молекула ПАВ многократно меняет свое положение между мономерным и мицеллярным состояниями, а каждая величина измеряемого параметра представляет собой средневзвешенную сумму его значений в этих двух состояниях. Например, при анализе данных ЯМР-самодиффузии в мицеллярных растворах обычно используют упрощенную модель двух состояний<sup>4,13</sup>, в соответствии с которой молекулы ПАВ находятся либо в свободной, мономерной, форме, либо в связанной, мицеллярной, а полу-

чаемый в ЯМР-эксперименте КСД для ПАВ ( $D$ ) определяется как

$$D = pD_m + (1 - p)D_M, \quad (1)$$

где  $p$  — относительная доля ПАВ в мономерном состоянии,  $D_m$  и  $D_M$  — КСД ПАВ соответственно в мономерном и мицеллярном состояниях. Концентрационная зависимость КСД ДСН, полученная нами ранее, приведена на рисунке 1. При концентрации ниже ККМ ( $\sim 8$  ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$ )<sup>4,6</sup> КСД характеризует диффузионную подвижность немиецелизованного ДСН, а при переходе через эту точку КСД ПАВ определяется уравнением (1), в то же время максимальная концентрация свободного ДСН не превышает значения ККМ. Вместе с тем с увеличением общей концентрации ПАВ доля свободного ДСН уменьшается<sup>4</sup>. Поэтому при концентрации 100 ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$ , используемой нами при исследовании, значение КСД ПАВ не отличается от КСД мицелл более чем на 5%. Таким образом, можно утверждать, что выбранная концентрация ПАВ полностью отражает мицеллярное состояние ДСН, наблюдаемое выше температуры Крафта. При этом согласно уравнению Стокса—Эйнштейна

$$D = k_B T / (6\pi\eta R) \quad (2)$$

величина  $D$  обратно пропорциональна радиусу мицелл ( $R$ ) и вязкости растворителя ( $\eta$ ), а остальные члены уравнения имеют свое традиционное значение.

Температурная зависимость КСД ДСН в водном растворе с концентрацией ПАВ 100 ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$  в координатах Аррениуса представлена на рисунке 2. Очевидно, что до определенной температуры мицеллы ДСН полностью сохраняют свой размер, что следует из параллельности хода изменения КСД ДСН и величины  $1/\eta$  в соответ-

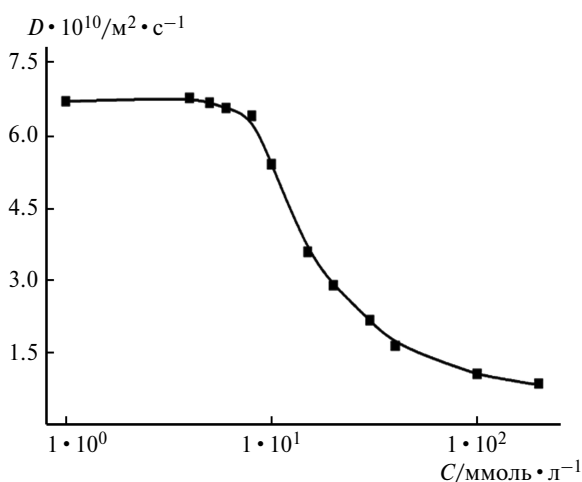


Рис. 1. Концентрационная зависимость КСД ДСН при 25 °С.

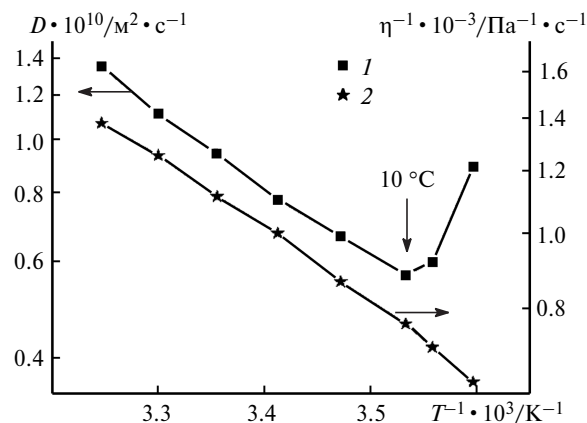


Рис. 2. Температурная зависимость КСД ДСН (концентрация 100 ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$ , 1) и величины (2), обратной динамической вязкости воды, в координатах Аррениуса.

ствии с уравнением (2). При 10 °С равномерный ход этой зависимости, определяемый температурным изменением вязкости растворителя<sup>25</sup>, нарушается. При этом резкое увеличение КСД ПАВ является кажущимся эффектом, обусловленным ростом скорости затухания амплитуды сигнала в связи с появлением в образцах фазовых изменений и возникновением градиентов магнитного поля на границе мицеллы и объемного растворителя вследствие скачка магнитной восприимчивости при переходе от одного фазового состояния к другому. Таким образом, в водном растворе ДСН сохраняет мицеллярную структуру с неизменным значением размера мицелл ( $R \sim 2$  нм) при температурах до 10 °С, что существенно ниже температуры Крафта 18 °С.<sup>1–3</sup>

О неизменности структуры мицелл ниже известной точки Крафта вплоть до температуры 10 °С свидетельствуют и данные, представленные на рисунке 3. Ширина резонансных сигналов равномерно увеличивается при понижении темпе-

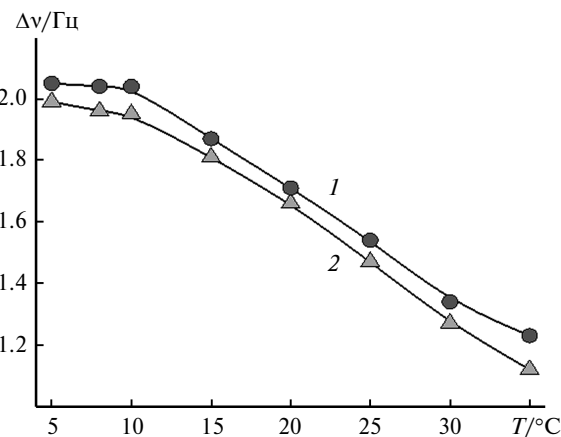


Рис. 3. Температурная зависимость ширины резонансных линий протонов группы  $\alpha$ -CH $_2$  (1) и концевых метильных протонов (2) ДСН.

ратуры до 10 °С, что отражает температурный эффект уменьшения молекулярной подвижности фрагментов ДСН как в ядре мицелл (Me-группа), так и вблизи поверхности мицеллы ( $\alpha$ -СН<sub>2</sub>). Однако в области 10 °С ход рассматриваемой зависимости изменяется, что может свидетельствовать о разрушении мицелл ДСН при этой температуре.

Другой метод, примененный в настоящей работе для оценки структурного состояния мицеллярного раствора ДСН, — это диэлектрическая спектроскопия, чувствительная к движению дипольных молекул в присутствии внешнего электрического поля. Благодаря своей восприимчивости к различным флуктуациям дипольных моментов, диэлектрическая спектроскопия исключительно чувствительна к кооперативным динамическим процессам воды, молекул и мицелл ПАВ.<sup>26</sup> Реальная и мнимая части диэлектрического спектра исследованного мицеллярного раствора ДСН приведены на рисунке 4, на котором четко прослеживаются как минимум два релаксационных процесса, ранее идентифицированных как релаксация воды (в гигагерцовой области) и ДСН (в области десятков и сотен гигагерц)<sup>21</sup>. Согласно этим данным диэлектрическая релаксация в растворах ионных ПАВ является суперпозицией нескольких процессов, за которые ответственны противоионы ПАВ, гидратная вода и ионы ПАВ в составе мицеллы. Релаксация противоионов ПАВ вносит значительно более слабый вклад<sup>21</sup>, поэтому мы упростили задачу и с помощью программного пакета Datama<sup>27</sup> аппроксимировали полученные диэлектрические спектры суперпозицией релаксационных процессов воды и ДСН:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) =$$

$$= \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{\alpha_1}} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 + (i\omega\tau_2)^{\alpha_2}} + \frac{\sigma}{i\omega\epsilon_0}, \quad (3)$$

где индексы «1» и «2» отвечают воде и ДСН соответственно,  $\Delta\epsilon$  — инкремент диэлектрической проницаемости,  $\tau$  — время релаксации,  $\alpha$  — коэффициент распределения времен релаксации,  $\epsilon_\infty$  — предельная высокочастотная диэлектрическая проницаемость,  $\sigma$  — электрическая проводимость образца,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\omega$  — круговая частота. В дальнейшем мы будем использовать только амплитуду и время релаксации двух релаксационных процессов. Температурные зависимости этих двух параметров приведены на рисунке 5.

Оба диэлектрических процесса демонстрируют изменение температурного хода своей амплитуды. Известно, что амплитуда релаксационного процесса определяется балансом величин молекулярных дипольных моментов и их объемной плотности, а также возмущающим действием теплового движения, которое препятствует ориентации дипольных моментов в направлении приложенного электрического поля<sup>17</sup>. Обычно с понижением температуры подвижность диполей и скорость других процессов, связанных с возникновением наведенных дипольных моментов, уменьшается, приводя к увеличению поляризации диэлектрика и росту амплитуды диэлектрических процессов  $\Delta\epsilon$ . Эти процессы четко прослеживаются как для воды, так и для ДСН до температуры 10 °С. Наиболее вероятное объяснение резкого роста  $\Delta\epsilon$  релаксации ДСН — это разрушение мицелл и участие в поляризации возрастающего числа немиецелизованного ПАВ. При

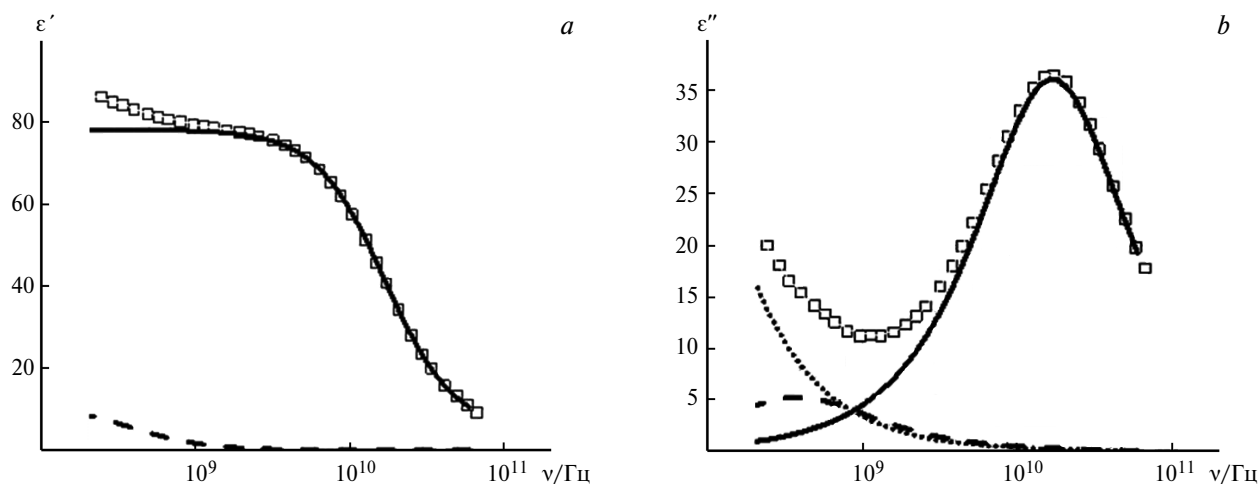


Рис. 4. Реальная (а) и мнимая (б) части диэлектрического спектра мицеллярного раствора ДСН (100 ммоль · л<sup>-1</sup>) при температуре 20 °С. Квадраты — экспериментальные точки. Линиями показаны результаты разложения спектра на составляющие компоненты: вода — сплошная линия, мицеллы ДСН — штриховая, проводимость — точки.

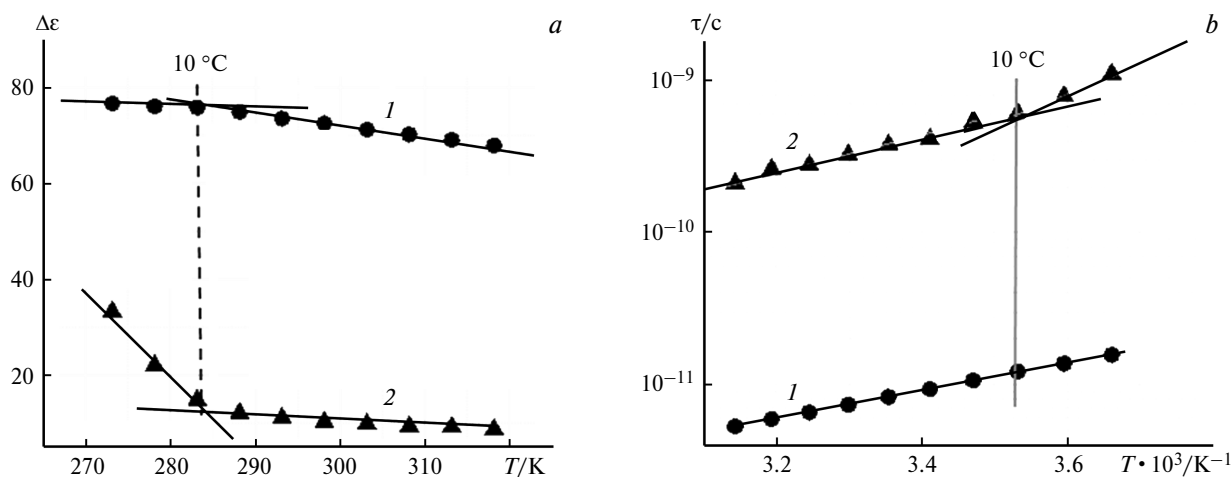


Рис. 5. Амплитуда (а) и время релаксации (б) диэлектрических процессов воды (1) и ДСН (2).

этом, скорее всего, объем растворителя (воды) не может справиться с растворением такого количества ПАВ, поэтому ДСН при температурах ниже  $10^\circ\text{C}$  присутствует в форме антипараллельных димеров. Это — простейшая надмолекулярная структура, в которой, с одной стороны, уменьшается площадь контакта гидрофобных фрагментов ПАВ с водой, что понижает свободную энергию системы, а с другой, — электростатическое отталкивание двух заряженных головных групп ПАВ поддерживает равновесие димерного комплекса, компенсируя гидрофобное взаимодействие углеводородных радикалов. Ранее<sup>4</sup> мы установили, что даже в домицеллярном растворе значительная часть ДСН присутствует в виде димеров, доля которых растет с увеличением концентрации ПАВ. Известны и другие работы<sup>28</sup>, в которых экспериментально исследована димеризация ДСН и, в частности, показано, что димеризация ДСН вызывает резкий рост гидрофобной гидратации ПАВ.<sup>29</sup> Возможно, с увеличением количества гидратной воды связан и перелом в области  $10^\circ\text{C}$  для величины  $\Delta\epsilon$  процесса релаксации воды. Перелом наблюдается также и на температурной зависимости времени диэлектрической релаксации ДСН (см. рис. 5). Очевидно, при температуре  $10^\circ\text{C}$  в связи с разрушением мицелл, о чем прямо свидетельствуют результаты ЯМР (КСД) и косвенно — все другие результаты, происходит переход от одного процесса релаксации к другому, который в силу молекулярных причин характеризуется отличающейся энтальпией активации (наблюдается изменение наклона зависимости в аррениусовых координатах).

Таким образом, согласно данным наших экспериментальных исследований при понижении температуры концентрированный раствор ДСН

сохраняет свою мицеллярную структуру до температуры  $10^\circ\text{C}$ , что значительно ниже известной температуры Крафта в области  $18^\circ\text{C}$ . Это может свидетельствовать о существовании гистерезисных явлений<sup>30,31</sup>, однако в целом очевидно, что нельзя рассматривать определенную много лет назад точку Крафта как каноническую характеристику, традиционно полагая, что ниже этой температуры существование мицелл невозможно. Полученные нами результаты свидетельствуют, что мицеллярное состояние ДСН наблюдается при понижении температуры ниже известной точки Крафта<sup>1</sup> вплоть до  $10^\circ\text{C}$ . При этом нужно иметь в виду, что применение различных методов регистрации фазового перехода между жидким и твердым состоянием ПАВ, которые основаны на резком измерении разных физических характеристик, может приводить к определенным различиям получаемых параметров.

Итак, точка Крафта — классический характеристический параметр, определяющий взаимосвязь между растворимостью и мицеллообразованием ПАВ. С помощью двух независимых физических методов — ЯМР и диэлектрической спектроскопии — исследовано структурное состояние ионного ПАВ, ДСН, в процессе перехода через точку Крафта. Показано, что при понижении температуры концентрированный раствор ДСН сохраняет свою мицеллярную структуру вплоть до температуры  $10^\circ\text{C}$ , что существенно ниже известной точки Крафта для ДСН, лежащей вблизи  $18^\circ\text{C}$ . Результаты свидетельствуют, что мицеллярное состояние ДСН сохраняется при температурах, существенно меньших этой характеристической точки, и разрушается только при  $10^\circ\text{C}$ . Полученная информация расширяет известный температурный интервал существования мицелл ДСН в сторону более низких

температур, что может быть полезно при использовании ПАВ в инженерии мицеллярных наноконтейнеров и нанореакторов.

### Финансирование

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН с использованием оборудования (спектрометр ЯМР «Bruker AVANCE III») Коллективного спектроскопического центра физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов Федерального исследовательского центра Казанского научного центра Российской академии наук.

### Соблюдение этических норм

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

### Список литературы

1. А. И. Русанов, *Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ*, Химия, Санкт-Петербург, 1992, 280 с.
2. Y. Moroi, R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, **61**, 333—339; DOI: 10.1246/bcsj.61.333.
3. Y. Moroi, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 1988, **77**, 55—61; DOI: 10.1007/BFb0116760.
4. Ю. Ф. Зуев, Р. Х. Курбанов, Б. З. Идиятуллин, О. Г. Усъяров, *Коллоид. журн.*, 2007, **69**, 482—487 [Yu. F. Zuev, R. Kh. Kurbanov, B. Z. Idiyatullin, O. G. Us'yarov, *Colloid J.*, 2007, **69**, 444—449; DOI: 10.1134/S1061933X07040059].
5. Н. Н. Вылегжанина, А. Б. Миргородская, В. А. Панкратов, Ю. Ф. Зуев, *Коллоид. журн.*, 2010, **72**, 162—170 [N. N. Vylegzhanina, A. B. Mirgorodskaya, V. A. Pankratov, Yu. F. Zuev, *Colloid J.*, 2010, **72**, 168—176; DOI: 10.1134/S1061933X10020043].
6. О. И. Gnezdilov, Yu. F. Zuev, O. S. Zueva, K. S. Potarikina, O. G. Us'yarov, *Appl. Mag. Res.*, 2011, **40**, 91—103; DOI: 10.1007/s00723-010-0185-1.
7. N. Zoeller, D. Blankschtein, *Langmuir*, 1998, **14**, 7155—7165; DOI: 10.1021/la9805847.
8. А. Т. Губайдуллин, И. А. Литвинов, А. И. Самигуллина, О. С. Зуева, В. С. Рухлов, Б. З. Идиятуллин, Ю. Ф. Зуев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2016, **65**, 158—166. [A. T. Gubaidullin, I. A. Litvinov, A. I. Samigullina, O. S. Zueva, V. S. Rukhlov, B. Z. Idiyatullin, Yu. F. Zuev, *Russ. Chem. Bull.*, 2016, **65**, 158—166; DOI: 10.1007/s11172-016-1278-2].
9. O. S. Zueva, V. S. Rukhlov, Y. F. Zuev, *ACS Omega*, 2022, **7**, 6174—6183; DOI: 10.1021/acsomega.1c06665.
10. О. С. Зуева, А. О. Макарова, Б. И. Хайрутдинов, Ю. Ф. Зуев, А. Н. Туранов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2021, **70**, 1185—1190 [O. S. Zueva, A. O. Makarova, B. I. Khairutdinov, Yu. F. Zuev, A. N. Turanov, *Russ. Chem. Bull.*, 2021, **70**, 1185—1190; DOI: 10.1007/s11172-021-3203-6].
11. Д. М. Архипова, В. В. Ермолаев, В. А. Милюков, Ф. Г. Валеева, Г. А. Гайнанова, Л. Я. Захарова, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2022, **71**, 804—811 [D. M. Arkhipova, V. V. Ermolaev, V. A. Milukov, F. G. Valeeva, G. A. Gainanova, L. Ya. Zakharova, *Russ. Chem. Bull.*, 2022, **71**, 804—811; DOI: 10.1007/s11172-022-3481-7].
12. Ю. В. Шулевич, Ю. А. Захарова, М. В. Мотякин, Е. Г. Духанина, И. С. Ионова, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2022, **71**, 1593—1603 [Yu. V. Shulevich, Yu. A. Zakharova, M. V. Motyakin, E. G. Dukhanina, I. S. Ionova, A. V. Navrotsky, I. A. Novakov, *Russ. Chem. Bull.*, 2022, **71**, 1593—1603; DOI: 10.1007/s11172-022-3568-1].
13. O. Söderman, P. Stilbs, W. S. Price, *Concepts Magn. Reson. Part A*, 2004, **23**, 121—135; DOI: 10.1002/cmr.a.20022.
14. E. Pettersson, D. Topgaard, P. Stilbs, O. Söderman, *Langmuir*, 2004, **20**, 1138—1143; DOI: 10.1021/la035703j.
15. O. S. Zueva, A. M. Kusova, A. O. Makarova, A. Turanov, A. Iskhakova, V. V. Salnikov, Yu. F. Zuev, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2020, **603**, 125296; DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125296.
16. Б. З. Идиятуллин, К. С. Потарикина, Ю. Ф. Зуев, О. С. Зуева, О. Г. Усъяров, *Коллоид. журн.*, 2013, **75**, 585—590 [B. Z. Idiyatullin, K. S. Potarikina, Y. F. Zuev, O. S. Zueva, O. G. Us'yarov, *Colloid J.*, 2013, **75**, 532—537; DOI 10.1134/S1061933X13050037].
17. Г. Фрелих, *Теория диэлектриков*, Изд-во иностр. лит-ры, Москва, 1960, 252 с.
18. Y. D. Feldman, Y. F. Zuev, E. A. Polygalov, V. D. Fedotov, *Coll. Polym. Sci.*, 1992, **270**, 768—780; DOI: 10.1007/BF00776148.
19. W. H. H. Woodward, in *Broadband Dielectric Spectroscopy: A Modern Analytical Technique*, American Chemical Society, Washington, DC, 2021, **1375**, Ch. 1, p. 3; DOI: 10.1021/bk-2021-1375.
20. Y. Feldman, N. Kozlovich, I. Nir, N. Garti, *Coll. Surfaces A*, 1997, **128**, 47—61; DOI: 10.1016/S0927-7757(96)03909-X.
21. R. Buchner, C. Baar, P. Fernandez, S. Schrfdle, W. Kunz, *J. Mol. Liquids*, 2005, **118**, 179—187; DOI: 10.1016/j.molliq.2004.07.035.
22. E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 288—292; DOI: 10.1063/1.1695690.
23. J. Lang, C. Tondre, R. Zana, R. Bauer, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 276—283; DOI: 10.1021/j100570a017.
24. G. D. J. Phillies, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 3540—3541; DOI: 10.1021/j150623a034.

25. *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. J. Rumble, CRC Press, Boca Raton, 2022, 1650 pp.
26. R. Buchner, J. Barthel, *Annu. Rep. Prog. Chem., Part C Phys. Chem.*, 2001, **97**, 349; DOI: 10.1039/B101629F.
27. N. Axelrod, E. Axelrod, A. Gutina, A. Puzenko, P. B. Ishai, Yu. Feldman, *Meas. Sci. Technol.*, 2004, **15**, 755–764; DOI: 10.1088/0957-0233/15/4/020.
28. F. Franks, H. T. Smith, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 3581–3584; DOI: 10.1021/j100794a024.
29. Yu. Mirgorod, Preprint, 2018; <https://www.researchgate.net/publication/323771804>.
30. D. Cholakova, K. Tsvetkova, S. Tcholakova, N. Denkov, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2022, **634**, 127926; DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127926.
31. D. Cholakova, N. Denkov, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2019, **269**, 7; DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127926.

Поступила в редакцию 7 июля 2023;  
после доработки — 10 августа 2023;  
принята к публикации 17 августа 2023;  
опубликована 11 декабря 2023