

*На правах рукописи*



**Дремук Алена Петровна**

**Коллоидно-химические свойства двойных и  
тройных смесей ПАВ различной природы**

02.00.11 – Коллоидная химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре технологии химико-фармацевтических и косметических средств Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент  
**Киенская Карина Игоревна**,  
доцент кафедры коллоидной химии  
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор  
**Деркач Светлана Ростиславовна**,  
заведующая кафедрой химии  
ФГБОУ ВО «Мурманский  
государственный технический  
университет»

кандидат химических наук, доцент  
**Глухарева Надежда Александровна**,  
доцент кафедры общей химии ФГАОУ  
ВО «Белгородский государственный  
национальный исследовательский  
университет»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Российский  
государственный университет нефти и  
газа (национальный исследовательский  
университет) имени И.М. Губкина»

Защита диссертации состоится «02» октября 2018 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.204.11 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте [diss.muctr.ru](http://diss.muctr.ru)

Автореферат диссертации разослан «.....» .....2018 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 212.204.11



Мурашова Н.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В последние годы изучение смешанных систем поверхностно-активных веществ ведется весьма интенсивно. Это связано с тем, что использование смесей ПАВ на практике оказывается эффективнее в отношении многих коллоидно-химических свойств (снижение поверхностного и межфазного натяжения, улучшение смачивания, солюбилизации, пенообразования и др.). Синергетическое действие ПАВ в двойных и тройных смесях ПАВ интересно с точки зрения создания фармацевтических, косметических и бытовых композиций с улучшенными потребительскими характеристиками и заданными свойствами, в частности – пенообразующими и эмульсионными составами.

В литературе в основном описано поведение бинарных смесей традиционных ПАВ. При производстве косметических и бытовых средств все более предпочтительным становится использование экологически безопасных, биоразлагаемых ПАВ. Примерами ПАВ, получаемых из возобновляемого природного сырья, являются неионогенные ПАВ типа алкилполиглюкозидов (АПГ) и цвиттер-ионные ПАВ типа бетаинов. Добавление таких ПАВ к анионным ПАВ снижает раздражающее действие системы по отношению к слизистой оболочке глаз и коже и улучшает многие коллоидно-химические свойства. Бинарные и тройные смеси, содержащие алкилполиглюкозиды и бетаины, изучены недостаточно, что делает актуальным дальнейшее исследование комбинированных систем с использованием различных экспериментальных методов и теорий.

**Цель** данной работы заключалась в установлении коллоидно-химических закономерностей поведения двойных и тройных смесей, включающих ПАВ разного типа, на границах раствор-воздух и раствор-масло.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- Исследовать коллоидно-химические характеристики водных растворов индивидуальных ПАВ и установить параметры адсорбционных слоев на границах раствор-воздух и раствор-масло.
- Установить закономерности мицеллообразования в бинарных и тройных смешанных системах, рассчитать состав мицелл и параметры

межмолекулярного взаимодействия ПАВ на основе термодинамических подходов Рубина и Рубина-Холланда.

- Определить характеристики смешанных адсорбционных слоев на границе раствор-воздух с использованием термодинамического подхода Розена.
- Исследовать солюбилизирующее действие водных растворов индивидуальных ПАВ и их смесей на основе алкилполиглюкозида по отношению к маслорастворимой парфюмерной композиции.
- Изучить основные коллоидно-химические характеристики модельных эмульсий, стабилизированных различными бинарными и тройными смесями ПАВ.

**Научная новизна.** На границах раствор-воздух и раствор-масло установлены особенности поведения бинарных и тройных смесей ПАВ разной природы: анионного ПАВ додецилсульфата натрия, неионогенных ПАВ каприлил/каприл глюкозида и лаурета 2, а также цвиттер-ионного ПАВ кокамидопропилбетаина. В рассмотренных системах обнаружены и количественно оценены синергетические эффекты снижения поверхностного и межфазного натяжения. С применением различных термодинамических подходов впервые определены составы смешанных мицелл и адсорбционных слоев, а также рассчитаны параметры взаимодействия между молекулами ПАВ в них. Установлено, что величина и знак параметра взаимодействия значительно зависит от природы поверхностно-активных веществ и их соотношения в исследуемых смесях. Выявлено, что наиболее сильные взаимодействия характерны для молекул додецилсульфата натрия с молекулами каприлил/каприл глюкозида и лаурета 2.

Для растворов индивидуальных ПАВ и их бинарных и тройных смесей впервые найдены значения солюбилизационной емкости и критической концентрации мицеллообразования. Обнаружено, что значения солюбилизационной емкости смешанных растворов ПАВ коррелируют с рассчитанными по Рубину значениями параметров взаимодействия в смешанных мицеллах, а также с размером образующихся в растворе мицелл.

Подобраны соотношения ПАВ в двойных и тройных смесях, позволяющие получить стабильные эмульсии; установлены основные коллоидно-химические

характеристики модельных эмульсий – размеры капель; распределение капель по размерам; степень полидисперсности; реологические характеристики.

Показано, что реологическое поведение эмульсий хорошо описывается моделью Куна, рассчитана величина прочности единичного контакта, существенно зависящая от соотношения ПАВ и содержания структурообразователя.

**Практическая значимость работы.** Исследование синергетических эффектов в бинарных и тройных смесях ПАВ позволяет более эффективно применять их на практике. В работе показано, что использование смесей ПАВ оказывает положительное влияние на пенообразование и солюбилизацию. Варьирование состава стабилизатора, состоящего из смеси ПАВ, позволяет менять конечные характеристики эмульсий – размер капель, распределение капель по размеру, реологическое поведение. Результаты, полученные в работе, могут быть использованы при разработке рецептур фармацевтических, косметических и бытовых композиций на основе смесей ПАВ.

**Апробация работы и публикации.** Результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях: IV Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике «IC-CCPCM» (Москва, 2013), IX международная научно-практическая конференция «Achievement of high school» (София, Болгария, 2013), Новые химико-фармацевтические технологии (Москва, 2014), X международная научно-практическая конференция «Aplikované vědecké novinky» (Прага, Чехия, 2014), XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Казань, 2014), II международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы современных математических и естественных наук» (Екатеринбург, 2015), X Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2015), Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Химическая технология функциональных материалов» (Москва, 2015), Современные проблемы химической технологии биологически активных веществ (Москва, 2016), XXI Международная научно-практическая конференция «Косметическая индустрия: взгляд в будущее» (Москва, 2016), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ» (Москва, 2017), Всероссийская

Байкальская школа-конференция по химии (Иркутск, 2017), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ» (Москва, 2018).

Работа отмечена стипендией имени члена-корреспондента РАН Г.А. Ягодина (2016).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликована 22 работы, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертационных работ.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы (151 наименование). Работа изложена на 151 странице машинописного текста и содержит 41 рисунок, 18 таблиц и 2 приложения.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, а также изложены научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** представлен литературный обзор по теме исследования. Рассмотрены коллоидно-химические свойства смешанных растворов ПАВ, приведены различные термодинамические подходы к описанию смешанного мицеллообразования и адсорбции. Описаны свойства некоторых двойных и тройных смесей ПАВ на различных границах раздела фаз. Обсуждаются особенности стабилизации эмульсий многокомпонентными смесями ПАВ.

**Во второй главе** описаны объекты и методы исследования.

В работе были исследованы бинарные и тройные смеси ПАВ различной природы. Все ПАВ представляли собой индивидуальные соединения. В качестве анионного ПАВ был выбран додецилсульфат натрия (SDS). Изученные неионогенные ПАВ имели различное строение: каприлил/каприл глюкозид (CCG) как представитель класса алкилполиглюкозидов и этоксилат жирных спиртов лаурет 2 (L2). Кроме того, рассматривались смеси, содержащие цвиттер-ионное ПАВ кокоамидопропилбетаин (CAPB). Выбор этих ПАВ обусловлен тем, что все они уже применяются при производстве различных композиций, однако коллоидно-химические свойства их водных растворов (за исключением SDS) исследованы недостаточно. Неионогенные и

цвиттер-ионное ПАВ интересны с точки зрения устойчивого развития, т.к. получаются из возобновляемого сырья.

В качестве масляной фазы использовали каприлик/каприк триглицерид, широко применяемый на практике при создании эмульсионных составов, и парфюмерную композицию *Deep Clean Mod A* на основе Д-лимонена. При получении эмульсий использовали структурообразователь – цетеариловый спирт.

Поверхностное натяжение измеряли методом висящей капли Easy Drop на приборе DSA 20E KRUSS GmbH, межфазное натяжение - методом веса-объема капли на сталагмометре Harvard Apparatus. Значение гидродинамического диаметра мицелл определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе размера частиц Photocor Compact-Z. Солюбилизацию парфюмерной композиции растворами ПАВ исследовали спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Unicо. Пенообразующую способность растворов ПАВ оценивали по методу Росса–Майлса.

Определение размеров капель эмульсий осуществлялось при помощи оптического микроскопа Nikon Eclipse E200, оснащенного цифровой камерой Color View II. Реологические свойства модельных эмульсий исследовали на ротационном вискозиметре RHEOTEST 2, работающем в режиме постоянной скорости деформации. Все измерения проводили при 25°C.

**В третьей главе** представлены результаты работы и их обсуждение.

Основные коллоидно-химические характеристики индивидуальных ПАВ (величины ККМ и параметры адсорбционных слоев) приведены в табл. 1. На границе водный раствор-воздух НПВ типа АПГ адсорбируется лучше с образованием более плотного монослоя вследствие того, что посадочная площадка его молекул существенно меньше, чем у остальных ПАВ. Толщина адсорбционного слоя

**Таблица 1**

Значения параметров адсорбционных слоёв индивидуальных ПАВ на границе водный раствор – воздух

	<b>SDS</b>	<b>САРВ</b>	<b>ССГ</b>	<b>L2</b>
ККМ, ммоль/л	10,0	6,0	8,0	12,0
g, мДж•м/моль	41,8	18,0	22,0	16,0
S <sub>0</sub> , нм <sup>2</sup>	0,36	0,38	0,13	0,45
A <sub>∞</sub> , мкмоль/м <sup>2</sup>	4,6	4,3	12,3	3,7
δ, нм	1,4	1,4	4,3	1,1

ССГ достаточно высока, что, по-видимому, связано со стерическим фактором.

Оценку состава мицелл в растворах бинарных смесей ПАВ и характера взаимодействий молекул ПАВ в смешанных мицеллах проводили с использованием термодинамического подхода Рубина, в основе которого лежит теория регулярных растворов. Зная значения ККМ отдельных компонентов и их смеси, состав смешанных мицелл можно найти, решая численным методом уравнение:

$$(x_1^m)^2 \ln \left[ \frac{\alpha_1 C_{12}}{x_1^m C_1} \right] / (1 - x_1^m)^2 \ln \left[ \frac{(1 - \alpha_1) C_{12}}{(1 - x_1^m) C_2} \right] = 1 \quad (1),$$

где  $\alpha_1$  и  $(1 - \alpha_1)$  – мольные доли ПАВ 1 и 2 в смеси;  $x_1^m$  и  $(1 - x_1^m)$  – мольные доли ПАВ 1 и 2 в мицелле;  $C_{12}$  – ККМ смеси;  $C_1$  и  $C_2$  – ККМ ПАВ 1 и 2, соответственно.

Полученное значение мольной доли ПАВ в мицеллах позволяет определить параметр взаимодействия между молекулами ПАВ при смешанном мицеллообразовании  $\beta_m$ :

$$\beta_m = \ln[\alpha_1 C_{12} / (x_1^m C_1)] / [(1 - x_1^m)^2] \quad (2).$$

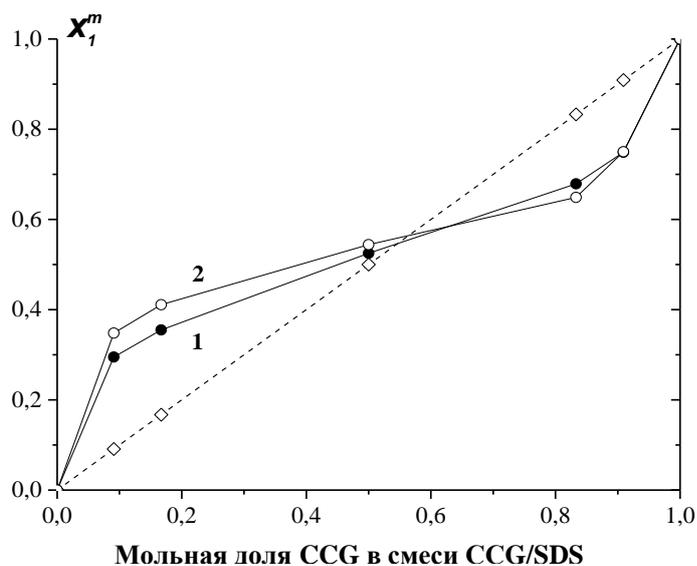
В табл. 2 приведены характеристики смешанного мицеллообразования в бинарных смесях CCG/SDS по данным поверхностного и межфазного натяжения. Межфазное натяжение измеряли на границе с каприлик/каприк триглицеридом.

**Таблица 2**

Характеристики смешанного мицеллообразования в бинарных смесях CCG/SDS, рассчитанные по данным поверхностного и межфазного натяжения.

$\alpha_1$	ККМ <sub>см.</sub> $C_{12}$ , ммоль/л		$x_1^m$		$\beta_m$	
	раствор-воздух	раствор-масло	раствор-воздух	раствор-масло	раствор-воздух	раствор-масло
0	10,0	10,0	0	0	-	-
0,091	6,0	4,5	0,295	0,348	-2,89	-3,84
0,167	5,5	3,5	0,355	0,411	-2,72	-4,16
0,500	5,0	3,0	0,525	0,544	-2,30	-3,75
0,833	4,8	2,5	0,679	0,649	-2,97	-5,06
0,909	5,5	4,0	0,749	0,750	-2,87	-3,42
1	8,0	6,0	1	1	-	-

Необходимо отметить, что на границе с маслом для ССГ и рассмотренных бинарных смесей ССГ/SDS межфазное натяжение выходит на постоянное значение при меньших концентрациях ПАВ, что может быть связано с влиянием каприлик/каприк триглицерида на образование предмицеллярных агрегатов и мицелл в водных растворах указанных ПАВ. В присутствии ПАВ растворимость каприлик/каприк триглицерида повышается, что в свою очередь инициирует формирование мицелл в водном растворе. Значения ККМ всех бинарных смесей



**Рисунок 1** – Зависимости состава мицелл от состава смесей ПАВ ССГ/SDS по данным поверхностного (1) и межфазного (2) натяжения.

меньше, чем ККМ индивидуальных ПАВ, то есть смеси демонстрируют синергетическое поведение. На рис.1 представлены зависимости мольной доли ССГ в мицеллах от состава бинарных смесей ПАВ ССГ/SDS, полученные при анализе изотерм межфазного натяжения на границе водный раствор/воздух и водный раствор/масло. Пунктирная линия на рисунках соответствует одинаковому составу исходной бинарной смеси и мицелл ПАВ, сплошная – результат расчета по уравнению. Зависимости мольной доли ССГ в мицеллах от его мольной доли в растворе имеют S-образную форму, что указывает на неидеальное поведение молекул ПАВ в мицеллах. С увеличением содержания ССГ в растворе его мольная доля в мицеллах возрастает.

Для всех смесей ССГ/SDS получены отрицательные параметры взаимодействия  $\beta_m$ , что указывает на существование взаимного притяжения молекул ПАВ разной природы в мицеллах. По-видимому, добавление НПАВ способствует вовлечению АПАВ в мицеллы, что приводит к уменьшению взаимного отталкивания одноименно заряженных групп и уменьшению поверхностной плотности заряда. Для всех исследованных соотношений компонентов в смеси значения параметров

взаимодействия  $\beta_m$ , найденные по изотермам межфазного натяжения, больше по абсолютному значению параметров взаимодействия, найденных по данным поверхностного натяжения. Максимальное значение параметра взаимодействия по абсолютной величине и на границе водный раствор/воздух, и на границе водный раствор/масло характерно для смеси ССГ/SDS в соотношении 5/1.

Тройные смеси ПАВ готовили на основе бинарной смеси ССГ/SDS в соотношении 5/1, параметр взаимодействия молекул в которой наибольший по абсолютной величине среди рассмотренных систем ССГ/SDS. Содержание третьего компонента (L2 или CAPB) в тройных смесях варьировалось. Значения ККМ, полученные экспериментально, сравнивали со значениями, найденными в предположении идеального смешения, и рассчитанными с помощью термодинамического подхода Рубина-Холланда (табл. 3). ККМ тройных смесей по Рубину-Холланду, как и экспериментально полученные ККМ, ниже, чем значения ККМ, найденные в предположении идеального смешения, что свидетельствует о проявлении синергизма.

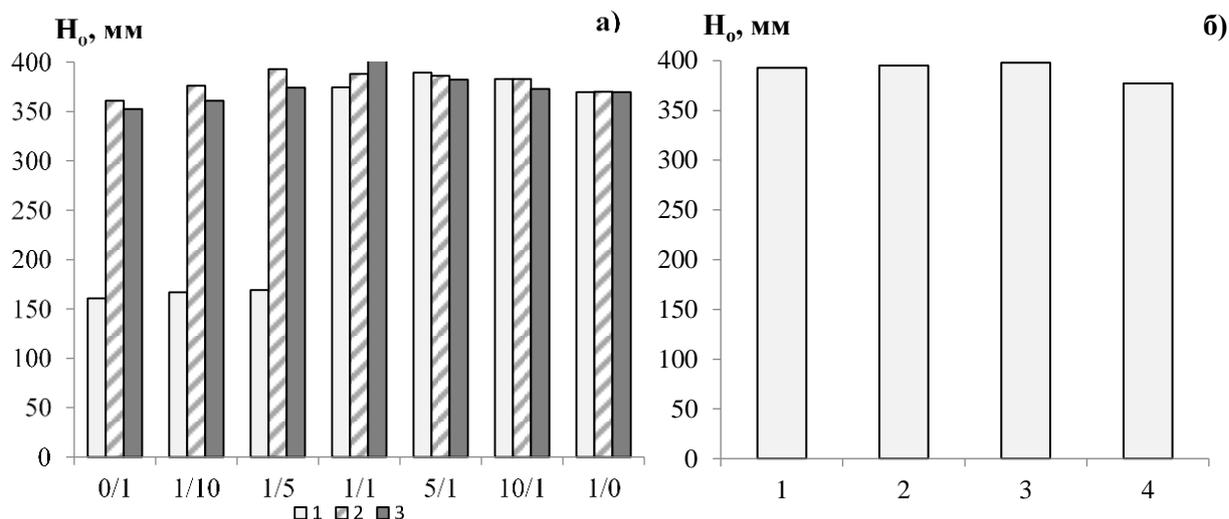
**Таблица 3**

Характеристики смешанного мицеллообразования в тройных смесях ПАВ,  
рассчитанные по данным поверхностного натяжения

Смесь ПАВ <sub>1</sub> /ПАВ <sub>2</sub> /ПАВ <sub>3</sub>	$\alpha_1$ $\alpha_2$ $\alpha_3$	$\beta_{12}$ $\beta_{13}$ $\beta_{23}$	$x_1^m$ $x_2^m$ $x_3^m$	ККМ <sub>см.</sub> $C_{123}$ , ммоль/л		
				Идеал.	Эксп.	Теор.
ССГ/SDS/L2 в соотношении 5/1/5	0,455	-2,97	0,167	9,6	0,5	2,3
	0,091	-2,27	0,359			
	0,455	-8,94	0,474			
ССГ/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2	0,625	-2,97	0,484	7,6	2,0	4,3
	0,125	-1,61	0,214			
	0,250	-2,32	0,302			

В связи с предполагаемой возможностью использования рассмотренных ПАВ, например, в технологии моющих составов, представляло определенный интерес изучить такие свойства индивидуальных ПАВ и их смесей, как пенообразование, солюбилизирующее и эмульгирующее действие. Результаты определения пенообразующей способности растворов по методу Росса-Майлса представлены в виде

диаграмм (рис. 2). Увеличение содержания неионогенного ПАВ ССГ в бинарных смесях способствует улучшению пенообразующей способности растворов. Тройная смесь ССГ/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2 продемонстрировала лучшие результаты в сравнении как с растворами индивидуальных ПАВ, так и с растворами бинарных смесей ПАВ.



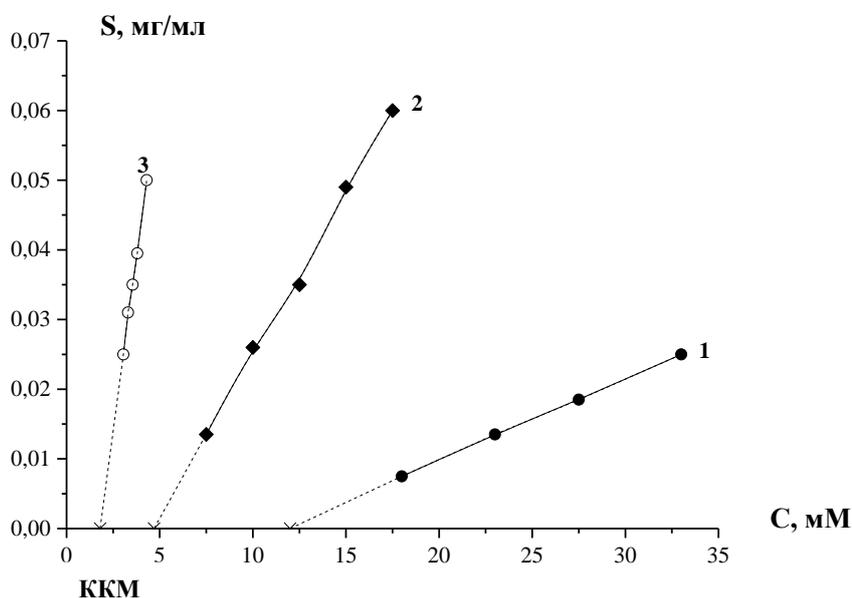
**Рисунок 2** – Пенообразующая способность по Россу-Майлсу водных растворов смесей ПАВ: а) 1- ССГ/L2; 2- ССГ/SDS; 3- ССГ/CAPB; б) 1- ССГ/SDS (5/1); 2- ССГ/CAPB (5/2); 3- ССГ/SDS/CAPB (5/1/2); 4- SDS/CAPB (1/2).

Для установления особенностей солюбилизирующего действия ПАВ и их смесей была выбрана парфюмерная композиция, представляющая собой смесь синтетических душистых веществ, основным компонентом которой является Д-лимонен (80,71 %).

В ходе определения солюбилизационной емкости (СЕ) в растворы ПАВ, концентрации которых превышали ККМ, добавляли отдушку и измеряли оптическую плотность. Результаты определения солюбилизационной способности растворов разной концентрации некоторых смесей ПАВ представлены на рис. 3 в форме изотерм солюбилизации. Величину СЕ находили по тангенсу угла наклона изотермы солюбилизации к оси концентраций и выражали в миллиграммах отдушки на 1 ммоль ПАВ. Кроме того, по данным о солюбилизации определяли значения ККМ, для чего изотермы солюбилизации экстраполировали до оси концентраций. Отрезки, отсекаемые на оси концентраций, дают искомые значения ККМ. Найденные таким образом значения СЕ и ККМ представлены в табл. 4.

С увеличением содержания НПАВ в смесях ССГ/SDS солюбилизирующая способность бинарной смеси возрастает. При этом наблюдается некоторое снижение

величин ККМ. Из этих результатов следует, что указанные смеси демонстрируют синергизм в отношении всех контролируемых параметров. Это согласуется и с синергетическим эффектом, который проявляют эти смеси согласно теории Рубина.



**Рисунок 3** – Изотермы солюбилизации отдушки в растворах смесей ПАВ: 1- CCG/CAPB (1/1); 2- CCG/CAPB (1/5); 3- CCG/CAPB/SDS (5/2/1).

В случае тройной смеси ПАВ солюбилизационная емкость по отношению к отдушке существенно возрастает как по сравнению с индивидуальными ПАВ, так и по сравнению с их бинарными смесями. С практической точки зрения это означает, что для солюбилизации

одного и того же количества отдушки в случае тройной смеси потребуется меньшее количество ПАВ.

**Таблица 4**

Свойства индивидуальных ПАВ и их смесей при различных соотношениях компонентов

ПАВ	СЕ, мг/ммоль ПАВ	ККМ, ммоль/л	$\beta_m$	Диаметр мицелл, нм
CCG	50,0	8,0	-	4,8
SDS	30,0	10,0	-	2,4
CAPB	30,0	5,8	-	5,1
CCG/CAPB (1/5)	90,0	5,0	-1,41	5,4
CCG/CAPB (1/1)	20,0	12,0	0,09	7,6
CCG/SDS (1/10)	70,0	5,6	-3,35	2,1
CCG/SDS (1/5)	110,0	5,0	-2,33	3,3
CCG/SDS (1/1)	130,0	4,8	-2,93	13,5
CCG/CAPB/SDS 5/2/1	400,0	1,8	-	12,1

Отличные друг от друга значения солубилизационной емкости рассмотренных систем ПАВ, по-видимому, связаны с различным размером смешанных мицелл. Средний гидродинамический диаметр мицелл в растворах ПАВ определяли методом динамического светорассеяния. Для водных растворов смесей CCG/SDS в соотношении 1/1 и CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2 характерны наибольшие значения диаметров мицелл и, вероятно, как следствие, наибольшие значения величины солубилизационной емкости по отношению к парфюмерной композиции. Указанные смеси также демонстрируют высокую пенообразующую способность, что позволяет рекомендовать их в качестве основы при составлении рецептур бытовых и косметических пеномоющих составов.

Для изучения эмульгирующей способности рассмотренных смесей ПАВ были синтезированы модельные эмульсии, содержащие 6 % (масс.) каприлик/каприк триглицерида и 3 или 4 % (масс.) цетеарилового спирта. Суммарное содержание смесей ПАВ, используемых для стабилизации эмульсий, составляло 1,2 % (масс.) по активному веществу. В табл. 5 представлены значения наивероятнейшего диаметра капель ( $d_n$ ) и пределов текучести по Бингаму ( $P_T$ ), которые определяли по кривым течения. С использованием найденных значений предела текучести рассчитывали прочность единичного контакта в модельных эмульсиях, для чего применяли микрореологическую модель Куна.

Таблица 5

Характеристики модельных эмульсий, стабилизированных смесями ПАВ

Мольное соотношение ПАВ	Содержание структурообразователя					
	3 % (масс.)			4 % (масс.)		
	$d_n$ , мкм	$P_T$ , Па	$\bar{F}_1 * 10^9$ , Н	$d_n$ , мкм	$P_T$ , Па	$\bar{F}_1 * 10^9$ , Н
CCG/SDS (1/10)	4,5	15,0	13,4	2,5	30,0	7,4
CCG/SDS (1/5)	5,5	21,0	28,0	5,5	34,0	40,5
CCG/SDS (1/1)	3,5	7,0	3,8	4,5	15,0	12,0
CCG/SDS (5/1)	4,5	19,7	17,6	3,5	19,5	9,4
CCG/SDS (10/1)	4,5	11,5	10,3	3,5	22,5	10,9
CCG/SDS/CAPB (5/1/2)	5,5	20,0	26,6	5,5	30,0	35,7

Анализ найденных значений  $\bar{F}_1$  позволяет предположить, что капли эмульсий образуют коагуляционные контакты, то есть взаимодействуют через прослойку среды.

При структурообразовании фиксация частиц на определенном расстоянии препятствует их коалесценции. Наибольшие значения предела текучести и прочности единичного контакта соответствуют эмульсиям, стабилизированным бинарной смесью CCG/SDS при соотношении 1/5 и тройной смесью CCG/SDS/CAPB при соотношении ПАВ 5/1/2. При данных соотношениях получают наиболее структурированные системы, что важно с точки зрения функциональных и потребительских характеристик эмульсионных систем, например, косметических кремов.

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить синергизм в смесях исследованных ПАВ и установить соотношения, при которых он проявляется.

### ВЫВОДЫ

1. По данным поверхностного и межфазного натяжения двойных и тройных смешанных растворов ПАВ показано, что в зависимости от состава свойства рассмотренных смесей меняются неаддитивно. Для смешанных растворов наблюдается отрицательное отклонение от идеального поведения.
2. С применением термодинамических подходов Рубина и Розена оценены составы смешанных мицелл и адсорбционных слоев в растворах бинарных смесей ПАВ. Полученные отрицательные параметры взаимодействия ПАВ в мицеллах и адсорбционных слоях свидетельствуют о притяжении разнотипных молекул. Наибольшие значения параметра взаимодействия в смешанных мицеллах характерны для бинарных смесей CCG/SDS в соотношении 5/1 ( $\beta_m = -2,97$ ) и SDS/L2 в соотношении 1/5 ( $\beta_m = -8,94$ ).
3. С использованием «псевдобинарного» подхода Рубина и подхода Рубина-Холланда описано мицеллообразование в растворах тройных смесей ПАВ. По сравнению с индивидуальными ПАВ и их бинарными смесями для тройных систем CCG/SDS/L2 в соотношении 5/1/5 и CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2 характерны наименьшие значения ККМ: 0,5 ммоль/л и 2,0 ммоль/л, соответственно. Полученные данные свидетельствуют о неидеальном поведении рассмотренных систем и наличии синергетических эффектов снижения поверхностного и межфазного натяжения.
4. Показано, что увеличение содержания неионогенного ПАВ CCG в бинарных смесях способствует улучшению пенообразующей способности растворов.

Наибольшая пенообразующая способность характерна для тройной смеси CCG/CAPB/SDS в соотношении 5/2/1 (398 мм).

5. С использованием метода спектрофотометрического титрования для растворов ПАВ и их бинарных и тройных смесей найдены значения солубилизационной емкости и критической концентрации мицеллообразования. Для смесей ПАВ установлены сходные синергетические эффекты в отношении снижения ККМ и увеличения солубилизационной емкости мицелл. В случае тройной смеси ПАВ CCG/CAPB/SDS в соотношении 5/2/1 солубилизационная емкость по отношению к парфюмерной композиции составляет 400 мг/ммоль ПАВ, что больше по сравнению как с индивидуальными ПАВ, так и с их бинарными смесями.
6. Установлены некоторые коллоидно-химические характеристики (размеры капель, распределение капель по размерам, степень полидисперсности) модельных эмульсий, стабилизированных бинарными и тройными смесями ПАВ. Показано, что реологическое поведение эмульсий хорошо описывается моделью Куна, рассчитаны значения прочности единичного контакта. Наибольшие значения прочности единичного контакта соответствуют эмульсиям, стабилизированным бинарной смесью CCG/SDS при соотношении 1/5 ( $40,5 \cdot 10^{-9}$  Н) и тройной смесью CCG/SDS/CAPB при соотношении ПАВ 5/1/2 ( $35,7 \cdot 10^{-9}$  Н).

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Дремук А.П., Киенская К.И., Жилина О.В., Махова Н.И., Ильюшенко Е.В., Авраменко Г.В. Разработка рецептуры модельной косметической эмульсии, стабилизированной смесью неионного и анионного ПАВ. // Химическая технология. 2014. № 8. С.493-499.
2. Дремук А.П., Махова Н.И., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Подбор стабилизатора модельной косметической эмульсии. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т.38. №4. С.140-145.
3. Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Объемные и поверхностные свойства бинарных и тройных смесей алкилполиглюкозидов с анионным и неионогенным поверхностно- активными веществами. // Научные ведомости

- Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2015. Т.206. №9. Выпуск 31. С.111-117.
4. Самарова Е.А., Дремук А.П., Свиридова Д.О., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Разработка моющей основы шампуня специального назначения с использованием многокомпонентной смеси поверхностно-активных веществ // Бутлеровские сообщения. 2016. Т.46. №6. С. 87-91.
  5. Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В., Назаров В.В., Белова И.А. Особенности солюбилизующего действия растворов бинарных и тройных смесей поверхностно-активных веществ на основе алкилполиглюкозида // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. № 1. С. 49-55.
  6. Makhova N.I., Chudinova N.N., Dremuk A.P., Kienskaya K.I. Cosmetic emulsion formulations considering general principles of colloid chemistry // IV International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics dedicated to the centennial of discovery of micelles: book of abstracts, IC-CCPCM 2013. Moscow, 2013. P. 383-384.
  7. Дремук А.П., Махова Н.И., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Разработка рецептур косметических эмульсий, стабилизированных смесями неионного и анионного ПАВ. // Материалы IX международной научно-практической конференции «Achievement of high school - 2013». 17 – 25 ноября 2013. Том 39. Химия и химическая технология. София: ООД «Бял ГРАД-БГ». С.16-19.
  8. Дремук А.П., Махова Н.И., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Разработка рецептуры косметических эмульсий, стабилизированных смесью неионного и анионного ПАВ. // Новые химико-фармацевтические технологии: сб. тезисов. Вып.1 под общ. ред. Г.В. Авраменко, А.Е. Коваленко. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. С.83-85.
  9. Дремук А.П., Махова Н.И., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Исследование мицеллообразования в тройных смесях ПАВ различной природы. // Materiály X mezinárodní vědecko - praktická konference «Aplikované vědecké novinky – 2014». Díl 18. Výstavba a architektura.Chemie a chemická technologie. Praha. Publishing House «Education and Science» s.r.o - 96 stran. С.57-59.

10. Dremuk A., Makhova N., Kienskaya K., Avramenko G. Selection of stabilizing system for model cosmetic emulsion. // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии: тезисы докладов. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2014. С.586.
11. Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Формирование смешанных мицелл в растворах поверхностно-активных веществ различной природы. // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). 2014. № 7. С. 64-67.
12. Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Поведение многокомпонентных смесей ПАВ на различных границах раздела фаз. // Актуальные вопросы современных математических и естественных наук: сб. научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. № 2. Екатеринбург, 2015. С.34-37.
13. Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Особенности солюбилизации в мицеллярных растворах ПАВ различной природы. // X Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения): тезисы докладов. Иваново, 2015. С.154.
14. Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Многокомпонентные системы ПАВ: мицеллообразование и солюбилизация. // Химическая технология функциональных материалов. Сборник трудов всероссийской молодежной конференции с международным участием (РХТУ им. Д.И. Менделеева, 26-27 ноября 2015 года) / под ред. чл.-корр. РАН Е.В. Юртова. М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. С.80-81.
15. Дремук А.П., Мухамеджанова З.Ж., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Солюбилизирующее действие мицеллярных растворов бинарных и тройных смесей поверхностно-активных веществ // Современные проблемы химической технологии биологически активных веществ: сб. научных трудов. Вып. 188 / под общей ред. Г.В. Авраменко, А.Е. Коваленко. М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. С.225-227.
16. Самарова Е.А., Дремук А.П., Свиридова Д.О., Авраменко Г.В. Разработка моющей основы шампуня против перхоти с использованием

- многокомпонентной смеси поверхностно-активных веществ // Современные проблемы химической технологии биологически активных веществ: сб. научных трудов. Вып. 188 / под общей ред. Г.В. Авраменко, А.Е. Коваленко. М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. С. 228-231.
17. Самарова Е.А., Дремук А.П. Разработка моющей основы шампуня против перхоти // XXI Международная научно-практическая конференция «Косметическая индустрия: взгляд в будущее»: тезисы докладов. Москва, 2016. С. 61.
18. Дремук А.П. Особенности поведения бинарных смесей поверхностно-активных веществ на различных границах раздела фаз // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс, 2017.
19. Дремук А.П. Поведение бинарных смесей НПАВ и АПАВ на различных границах раздела фаз // Байкальская школа-конференция по химии - 2017: сб. научных трудов Всероссийской школы-конференции с межд. уч. БШКХ- 2017, 15-19 мая 2017 г. / ФГБОУ ВО «ИГУ» - Иркутск: «Оттиск», 2017. С. 218-219.
20. Илютикова Е.П., Дремук А.П. Особенности мицеллообразования и солюбилизации в индивидуальных и смешанных растворах поверхностно-активных веществ // Байкальская школа-конференция по химии - 2017: сб. научных трудов Всероссийской школы-конференции с межд. уч. БШКХ- 2017, 15-19 мая 2017 г. / ФГБОУ ВО «ИГУ» - Иркутск: «Оттиск», 2017. С. 229-230.
21. Толмачева Е.В., Дремук А.П. Подбор оптимального соотношения стабилизатора модельной косметической эмульсии // Байкальская школа-конференция по химии - 2017: сб. научных трудов Всероссийской школы-конференции с межд. уч. БШКХ- 2017, 15-19 мая 2017 г. / ФГБОУ ВО «ИГУ» - Иркутск: «Оттиск», 2017. С. 252-254.
22. Панкова Е.П., Дремук А.П. Особенности мицеллообразования в водных растворах алкилполиглюкозидов // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс, 2018.