

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Дремук Алена Петровна

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

02.00.11 – Коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

кандидат химических наук

доцент Киенская К.И.

Москва - 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	8
1.1. Классификация поверхностно-активных веществ.....	8
1.2. Термодинамическое описание мицеллообразования в смешанных растворах поверхностно-активных веществ	11
1.3. Коллоидно-химические свойства двойных и тройных смесей поверхностно-активных веществ	29
1.4. Стабилизация эмульсий многокомпонентными смесями поверхностно-активных веществ	39
1.5. Солюбилизирующая способность индивидуальных поверхностно-активных веществ и их смесей	42
1.6. Выводы из обзора литературы	46
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	48
2.1. Объекты исследования.....	48
2.2. Методы исследования.....	52
2.2.1. Измерение поверхностного натяжения методом висящей капли ..	52
2.2.2. Измерение межфазного натяжения методом веса-объема капли ..	54
2.2.3. Определение пенообразующей способности растворов	55
2.2.5. Определение солюбилизирующего действия поверхностно-активных веществ.....	57
2.2.6. Методика получения модельных эмульсий	58
2.2.7. Определение размеров капель эмульсии	58
2.2.8. Реологические исследования модельных эмульсий.....	58
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	60

3.1. Особенности коллоидно-химического поведения бинарных и тройных смесей ПАВ на границе раствор-воздух.....	60
3.1.1. Коллоидно-химические характеристики исследуемых ПАВ на границе раствор-воздух	60
3.1.2. Влияние состава бинарных смесей ПАВ на величину критической концентрации мицеллообразования.....	65
3.1.3. Мицеллообразование в растворах тройных смесей ПАВ.....	77
3.1.4. Исследование взаимодействий молекул ПАВ в смешанных адсорбционных слоях на границе раствор-воздух.....	82
3.1.5. Пенообразующая способность бинарных и тройных смесей ПАВ	86
3.2. Исследование коллоидно-химического поведения бинарных и тройных смесей ПАВ на границе раствор-масло	89
3.2.1. Коллоидно-химические характеристики исследуемых ПАВ на границе раствор-масло.....	89
3.2.2. Влияние состава бинарных смесей ПАВ на величину критической концентрации мицеллообразования.....	93
3.2.3. Мицеллообразование в растворах тройных смесей ПАВ.....	98
3.2.4. Особенности солюбилизирующего действия мицеллярных растворов индивидуальных ПАВ и их многокомпонентных смесей	104
3.2.5. Дисперсионный анализ модельных эмульсий	113
3.2.6. Исследование реологических свойств модельных эмульсий.....	117
ВЫВОДЫ.....	123
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	145

ВВЕДЕНИЕ

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 – пеномоющих и эмульсионных составов.

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 и цвиттер-ионные ПАВ типа бетаинов. Добавление таких ПАВ к анионными 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 солюбилизующее 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 солубилизационной емкости и критической концентрации мицеллообразования. Обнаружено, что значения солубилизационной 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 солубилизацию. 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).

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

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Классификация поверхностно-активных веществ

К поверхностно-активным веществам (ПАВ) относят вещества с асимметричной молекулярной структурой: в молекуле или ионе одновременно присутствуют гидрофильная группа (полярная группа или «головка») и гидрофобная группа (радикал или «хвост») [1-4]. Такое дифильное строение обуславливает поверхностную активность ПАВ, т.е. их способность адсорбироваться на межфазных границах.

В рамках принципа дифильности возможно множество различных сочетаний типов, числа и размеров функциональных групп, на нем основана классификация ПАВ.

По способности к диссоциации в водных растворах поверхностно-активные вещества делят на ионогенные, цвиттер-ионные и неионогенные [3, 5, 6].

1) Ионогенные поверхностно-активные вещества (ИПАВ)

- *Анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ)*

АПАВ диссоциируют с образованием поверхностно-активных анионов. К ним относится большинство традиционных ПАВ: соли высших алифатических карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилбензолсульфонаты и др. Гидрофобная часть молекул АПАВ – это чаще всего предельные или непредельные алифатические радикалы и алкилароматические фрагменты. Гидрофильность обычно обеспечивают карбоксильные, сульфатные, сульфонатные и фосфатные группы. Катионом у этих ПАВ может быть ион металла (натрия, калия, кальция и др.), ион аммония или органический ион (ДЭА, ТЭА).

- *Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ)*

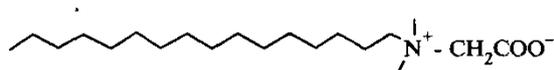
КПАВ диссоциируют с образованием поверхностно-активных катионов. Это преимущественно азот- и фосфорсодержащие соединения. Помимо них катионными ПАВ являются соединения сульфония и сульфоксония, соединения фосфония, соединения иодония.

- *Амфотерные поверхностно-активные вещества (АмПАВ)*

Молекулы амфотерных ПАВ содержат несколько функциональных групп, одна из которых имеет кислый, а другая основной характер. Заряд АмПАВ изменяется в зависимости от внешних условий (прежде всего от значения рН среды). При переходе от кислых к щелочным рН изменяется тип ПАВ от катионного через цвиттер-ионное до анионного. Примером АмПАВ могут служить алкиламинокарбоновые кислоты, алкиламинофенилкарбоновые кислоты, полимерные амфолитные ПАВ (белки) и другие.

2) Цвиттер-ионные поверхностно-активные вещества

Цвиттер-ионные ПАВ содержат в молекулах две противоположно заряженные группы.



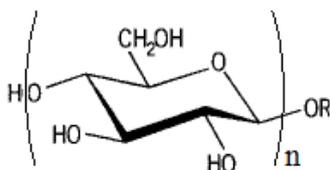
Такие ПАВ занимают промежуточное положение между ионными и неионными ПАВ: несмотря на то, что полярная группа в них электронейтральна, ее противоположные заряды существенно разделены в пространстве другими структурными элементами молекулы. Типичными цвиттер-ионными ПАВ являются бетаины и сульфобетаины.

3) Неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ)

Неионогенные ПАВ не диссоциируют в водных растворах на ионы. Подавляющее большинство НПАВ представляют собой полиоксиэтиленовые эфиры алифатических спиртов и кислот, алкилфенолов, аминов и других соединений. В этом случае полиоксиэтиленовая цепь играет роль гидрофильной части молекулы НПАВ.

Ассортимент применяемых ПАВ расширяется, изменяются и предпочтения в использовании тех или иных продуктов. В этом отношении интерес представляют неионогенные поверхностно-активные вещества типа алкилполигликозидов, которые в отличие от традиционно используемых

производных этиленоксида получают из возобновляемого сырья [6-11]. Основные преимущества таких ПАВ: высокая скорость биоразложения, низкая токсичность для водоемов, отсутствие канцерогенности. Кроме того, алкилполигликозиды являются мягкими ПАВ и не оказывают нежелательного воздействия на кожу и слизистую оболочку [3].



Полярные группы в молекулах алкилполигликозидов представляют собой фрагменты углеводов (глюкоза, мальтоза и др.). Если в состав входят остатки глюкозы, ПАВ называются алкилполиглюкозидами (АПГ). К неполярной части относится длинноцепочечный углеводородный радикал.

Исходным сырьем для получения углеводных фрагментов является картофельный, кукурузный или пшеничный крахмал, который далее подвергается гидролизу. Высшие спирты получают либо из нефтехимического сырья, либо из природных масел и жиров (кокосовое, пальмовое, рапсовое масла, говяжий жир).

АПГ синтезируют конденсацией спиртов и глюкозы или фракции гидролизованного крахмала [12]. Прямая реакция представляет собой взаимодействие глюкозы с избыточным количеством жирного спирта, что позволяет сократить до минимума олигомеризацию углевода (метод Фишера). Также возможно применение метода трансэцеталирования короткоцепных алкилглюкозидов при взаимодействии с длинноцепочечными спиртами. Каждый из процессов протекает в присутствии кислотного катализатора (рисунок 1.1).

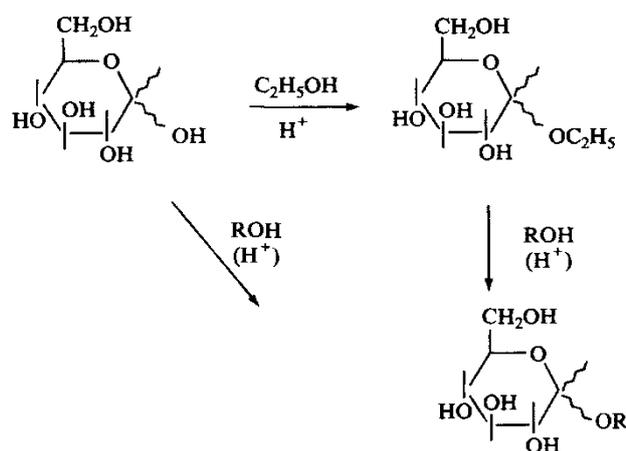


Рисунок 1.1 - Способы получения алкилглюкозидных ПАВ [3].

Относительно коллоидно-химического поведения поверхностно-активные вещества делятся на истинно растворимые и коллоидные [5].

Первую группу составляют растворимые в воде дифильные органические соединения с небольшим углеводородным радикалом (низшие спирты, кислоты и их соли). В растворе такие вещества находятся в молекулярно-дисперсном состоянии до достижения концентраций, соответствующих их насыщенным растворам и разделению системы на две макрофазы.

Основная особенность коллоидных поверхностно-активных веществ заключается в способности образовывать лиофильные гетерогенные дисперсные системы (ассоциативные коллоиды).

1.2. Термодинамическое описание мицеллообразования в смешанных растворах поверхностно-активных веществ

В растворе дифильные молекулы коллоидных ПАВ самопроизвольно переходят на поверхность раздела фаз, где гидрофобные группы частично или полностью изолируются от воды, а гидрофильные группы остаются погруженными в воду. Образуется адсорбционный слой, что приводит к снижению свободной энергии границы раздела фаз [3]. С увеличением концентрации ПАВ адсорбционный слой постепенно уплотняется вплоть до достижения предельной адсорбции.

Дальнейший рост концентрации приводит к структурным изменениям в объеме раствора: самопроизвольно образуются ассоциаты (мицеллы), в которых органические фрагменты молекул сближаются, что приводит к уменьшению площади контакта гидрофобных групп с водой. Гидрофильные части молекул в данном случае образуют периферийный слой, энергично взаимодействующий с водой [13, 14]. В случае неполярных растворителей образуются обратные мицеллы, в которых полярные группы объединяются в гидрофильное ядро, а углеводородные радикалы образуют олеофильную оболочку, экранирующую внутреннюю гидрофильную часть мицеллы от контакта с углеводородной средой. В результате мицеллообразования общая энергия системы понижается [1].

Минимальная концентрация ПАВ (или узкий интервал концентраций), при которой в растворе происходит переход к образованию большого числа агрегатов, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами), называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) [4, 15]. Вблизи ККМ экспериментально фиксируется резкое изменение физико-химических свойств системы ПАВ – вода, которое в большинстве случаев выражается появлением характерных изломов на концентрационных зависимостях многих физико-химических величин, что позволяет с большой точностью определять значения ККМ [16]. Величина ККМ зависит прежде всего от строения углеводородного радикала в молекуле ПАВ и характера полярной группы. Существенное влияние оказывают и внешние факторы: природа растворителя, присутствие в растворе электролитов и органических соединений, температура, давление и т.д. [3-6, 17-21].

В достаточно большом интервале концентраций выше ККМ образуются сферические мицеллы (мицеллы Гартли-Ребиндера), которые могут содержать от 20 до 100 молекул ПАВ и более. Число молекул (ионов), входящих в состав мицеллы, называется числом агрегации (ассоциации). С ростом концентрации

ПАВ мицеллярная система проходит ряд равновесных состояний, различающихся по числам ассоциации, размерам и форме мицелл: начинают образовываться анизометрические цилиндрические, а затем дискообразные, палочкообразные, ленточные и пластинчатые мицеллы (мицеллы Мак-Бена) с ярко выраженной асимметрией [5, 16]. При превышении ККМ в 10-50 раз молекулы ПАВ вместе с молекулами растворителя способны образовывать жидкокристаллическую структуру. На финальном этапе агрегации при удалении воды образуется гелеобразная структура и твердое кристаллическое ПАВ.

Существуют различные способы определения чисел агрегации и степени связывания противоионов: по изотермам удельной электропроводности, методами флуориметрии и светорассеяния, по осмотическому коэффициенту и т.д. [22-24].

Наиболее простой метод расчета по изотермам поверхностного натяжения был предложен Русановым [25]. С помощью термодинамического анализа автором была доказана линейность хода изотермы слева и справа от ККМ и установлена связь угла наклона изотермы с характеристиками мицелл – числом агрегации и степенью связывания противоионов в мицеллах. Получены следующие выражения:

- для расчета числа агрегации n неионогенного ПАВ

$$n = \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\ln c}\right)_{\alpha=0}}{\left(\frac{d\sigma}{d\ln c}\right)_{\alpha=1}}, \quad (1.1)$$

- для расчета степени связывания противоионов в мицеллах β :

$$\frac{\left(\frac{d\sigma}{d\ln c}\right)_{\alpha=0}}{\left(\frac{d\sigma}{d\ln c}\right)_{\alpha=1}} = \frac{1+v_1/v_2}{1-\beta}, \quad (1.2)$$

где $\left(\frac{d\sigma}{d\ln c}\right)_{\alpha=0}$ – тангенс угла наклона прямой $\sigma = f(\lg c)$ слева от ККМ;

$\left(\frac{d\sigma}{d\ln c}\right)_{\alpha=1}$ – тангенс угла наклона прямой $\sigma = f(\lg c)$ справа от ККМ; v_i –

число ионов i -го сорта, образующихся при диссоциации молекул ПАВ.

Сравнительно новый метод определения числа агрегации предложен Русановым в статье [26] по данным концентрационной зависимости коэффициента диффузии ПАВ.

Необходимо отметить, что мицеллообразование возможно в растворах только тех ПАВ, которые обладают оптимальным соотношением между липофильным углеводородным радикалом и гидрофильной концевой группой, что характеризуется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) [16]. Так, к мицеллообразующим относятся ПАВ, молекулы которых состоят из достаточно крупного углеводородного радикала и сильно гидрофильной полярной группы (натриевые соли жирных кислот с длиной цепи C_{12-20} , алкилсульфаты и др.).

При составлении рецептур косметических, фармацевтических, технических и т.д. композиций на практике в основном имеют дело не с индивидуальными ПАВ, а их смесями, поэтому несомненный интерес представляют процессы, происходящие в смешанных растворах ПАВ. Комбинированные системы ПАВ довольно часто демонстрируют улучшенные свойства по сравнению с индивидуальными ПАВ, тем самым демонстрируя синергетические эффекты [3, 27]. За счет образования смешанных адсорбционных слоев и смешанных мицелл сочетание нескольких ПАВ приводит к увеличению поверхностной активности, понижению ККМ, увеличению размера мицелл и т.д.

В большинстве случаев для описания смешанного мицеллообразования используются подходы, основанные на уравнениях термодинамического равновесия [27]. Разнообразие подходов заключается в вариантах моделирования смешанных мицелл. Также имеет значение, рассматриваются ли противоионы и каким образом описывается неидеальность систем.

Для толкования поведения смешанных растворов мицеллярных ПАВ наибольшее распространение получила модель псевдофазного разделения, где смешанные мицеллы рассматриваются как отдельная фаза, находящаяся в равновесии с мономерами ПАВ [28]. Этот подход представляет собой предельный

случай, когда число агрегации мицеллы условно предполагается равным бесконечности. Закон действующих масс, где учитывается число молекул в мицелле, приводит к реальным значениям размеров мицелл, в пределах 50 молекул и более [29]. Использование модели псевдофазного разделения значительно упрощает моделирование сложных смешанных систем ПАВ.

Впервые процесс смешанного мицеллообразования был описан Ланге [30] и Шиной [31] в 1950-х годах для бинарных растворов ПАВ. Предполагалось, что молекулы ПАВ в смеси не взаимодействуют друг с другом. Модель идеального смешения довольно успешно применяли при исследовании поведения ионных [30, 31] и неионных [29, 32] бинарных смесей ПАВ, особенно для ПАВ с одинаковыми полярными группами. Клинт расширил модель идеального бинарного смешения [33], связав ККМ смеси и отдельных компонентов простой зависимостью:

$$\frac{1}{C_{mix}} = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{C_i} \quad (1.3),$$

где C_{mix} – критическая концентрация мицеллообразования смеси; α_i – мольная доля i -го компонента в растворе; C_i – критическая концентрация мицеллообразования i -го компонента.

Для бинарной смеси уравнение (1.3) представляет собой уравнение Ланге-Бека [32]:

$$\frac{1}{C_{12}} = \frac{\alpha_1}{C_1} + \frac{1-\alpha_1}{C_2} \quad (1.4),$$

где C_{12} – критическая концентрация мицеллообразования бинарной смеси; α_1 – мольная доля первого компонента в растворе; C_1 – критическая концентрация мицеллообразования первого компонента; $(1-\alpha_1)$ – мольная доля второго компонента в растворе; C_2 – критическая концентрация мицеллообразования второго компонента.

Авторы работ [34-36] использовали модель идеального смешения при анализе поведения двухфазных систем, которые помимо раствора многокомпонентной смеси ПАВ содержали масляную фазу.

Неидеальное поведение смесей чаще всего рассматривают в рамках *теории регулярных растворов* по отношению к смешанным мицеллам. Впервые такой подход для различных бинарных систем ПАВ применил Рубин [37].

Для i -го неассоциированного поверхностно-активного вещества в смешанном растворе химический потенциал может быть записан как:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i^m \quad (1.5),$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал i -го ПАВ; C_i^m – концентрация мономерного ПАВ.

При записи уравнения (1.5) коэффициент активности принимают за единицу из-за того, что концентрация мономеров ПАВ в растворе мала.

Химический потенциал i -го компонента в смешанной мицелле можно определить по уравнению:

$$\mu_i^M = \mu_i^{M_0} + RT \ln f_i x_i \quad (1.6),$$

где f_i – коэффициент активности i -го ПАВ в смешанной мицелле; x_i – мольная доля i -го ПАВ в мицелле.

При ККМ и выше для раствора, состоящего только из i -го компонента, справедливо равенство:

$$\mu_i^M = \mu_i^{M_0} + RT \ln C_i \quad (1.7),$$

где C_i – критическая концентрация мицеллообразования i -го компонента смеси.

Согласно модели псевдофазного разделения при равновесии химический потенциал i -го компонента в растворе равен химическому потенциалу этого же компонента в мицелле. Тогда из уравнений (1.5-1.7) следует:

$$C_i^m = x_i f_i C_i \quad (1.8).$$

В смешанном растворе концентрация неассоциированного i -го ПАВ при ККМ равна:

$$C_i^m = \alpha_i C_{mix} \quad (1.9),$$

где α_i – мольная доля i -го ПАВ в смешанном растворе; C_{mix} – критическая концентрация мицеллообразования смеси ПАВ.

Так как сумма мольных долей всех компонентов равна единице

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (1.10),$$

то при совместном решении уравнений (1.8) и (1.9) получим обобщенное выражение для критической концентрации мицеллообразования смешанной системы с произвольным числом компонентов [38]:

$$\frac{1}{C_{mix}} = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{f_i C_i} \quad (1.11).$$

В случае, когда коэффициенты активности равны единице, уравнение (1.11) идентично уравнению (1.3), как было показано Ланге и Беком [32] и Клинтон [33] для идеальных смешанных мицелл.

Из материального баланса можно вывести уравнение для мольной доли i -го ПАВ в смешанной мицелле:

$$x_i = \frac{\alpha_i C_{mix} - C_i^m}{C_{mix} - \sum_{i=1}^n C_i^m} \quad (1.12).$$

Подставив уравнение (1.8) для C_i^m в числитель и применив ограничение (1.10), можно получить обобщенное выражение для многокомпонентной мицеллы с n компонентами:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i C}{C + f_i C_i - M} = 1 \quad (1.13),$$

где C – общая концентрация смеси ПАВ; M – общая концентрация неассоциированных ПАВ

$$M = \sum_{i=1}^n C_i^m \quad (1.14).$$

Подстановка в уравнение (1.13) общей концентрации смеси ПАВ C позволяет определить коэффициенты активности для любого числа компонентов смеси. Следовательно, можно рассчитать концентрацию индивидуальных мономеров

$$C_i^m = \frac{\alpha_i f_i C_i C}{C + f_i C_i - M} \quad (1.15)$$

и мольную долю в мицелле для каждого компонента смеси

$$x_i = \frac{\alpha_i C}{C + f_i C_i - M} \quad (1.16).$$

В случае реализации модели идеального смешения, когда коэффициенты активности равны единице, уравнения можно легко решить для произвольного числа различных поверхностно-активных компонентов. Для неидеальных систем, чтобы использовать формулы (1.13-1.16), в первую очередь необходимо определить коэффициенты активности.

Можно вывести соотношения, связывающие мольную долю одного любого компонента в мицелле x_i с мольной долей другого компонента x_j . При ККМ комбинация уравнений (1.8) и (1.9) позволяет вывести выражение

$$f_i = \frac{\alpha_i C_{mix}}{x_i C_i} \quad (1.17),$$

которое, в свою очередь, дает соотношение, также справедливое при ККМ:

$$x_i = \frac{\alpha_i C_j f_j x_j}{C_i \alpha_j f_i} \quad (1.18).$$

Выше ККМ уравнение (1.12) решается отдельно для двух разных компонентов и из полученных соотношений исключается сумма концентраций мономеров (1.14), что позволяет получить обобщенное соотношение:

$$x_i = \frac{\alpha_i C}{C_i f_i - C_j f_j + \alpha_j C / x_j} \quad (1.19).$$

Решая уравнение (1.19) с учетом ограничения (1.10) можно определить коэффициенты активности [38].

Обобщенные уравнения для коэффициентов активности компонентов можно вывести, рассматривая термодинамику процесса смешения при образовании мицелл [39]. Как и в случае жидких смесей, при смешении ПАВ избыточная свободная энергия Гиббса G^E может быть выражена как:

$$G^E = RT (x_1 \ln f_1 + (1 - x_1) \ln f_2) \quad (1.20).$$

Дифференцирование этого выражения по мольной доле компонента в мицелле x_i и применение соотношения Гиббса-Дюгема для исключения некоторых членов приводит к следующему соотношению:

$$\left[\frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right]_{T,P} = RT (\ln f_1 - \ln f_2) \quad (1.21).$$

Совместное решение уравнений (1.20) и (1.21) позволяет определить коэффициенты активности f_1 и f_2 компонентов бинарной смеси как функцию избыточной свободной энергии Гиббса:

$$\ln f_1 = \frac{1}{RT} \left[G^E + (1 - x_1) \frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right] \quad (1.22);$$

$$\ln f_2 = \frac{1}{RT} \left[G^E + x_1 \frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right] \quad (1.23).$$

Избыточная свободная энергия Гиббса связана с избыточной энтальпией смешения и избыточной энтропией смешения уравнением:

$$G^E = H^E - TS^E \quad (1.24).$$

Согласно теории регулярных растворов, парциальные энтропии компонентов в смешанной мицелле равны парциальным энтропиям компонентов идеальной мицеллы, а энтальпия смешения отлична от нуля. Для бинарных систем избыточная энтальпия смешения равна:

$$H^E = \beta_m x_1 (1 - x_1) RT \quad (1.25),$$

где β_m – параметр взаимодействия, который характеризует степень неидеальности смешанной системы [40]:

$$\beta_m = \frac{N_a(E_{11} + E_{22} - 2E_{12})}{RT} \quad (1.26),$$

где N_a – постоянная (число) Авогадро; E_{11} , E_{22} – энергии взаимодействия между молекулами ПАВ одного вида в мицеллах; E_{12} – энергия взаимодействия между разными молекулами ПАВ.

Подстановка H^E из уравнения (1.25) вместо G^E в уравнения (1.22) и (1.23) позволяет получить следующие выражения для коэффициентов активности компонентов бинарной смеси:

$$f_1 = \exp[\beta_m (1 - x_1)^2] \quad (1.27);$$

$$f_2 = \exp[\beta_m x_1^2] \quad (1.28).$$

Так как в теории регулярных растворов избыточная энтропия смешения принимается равной нулю, параметр β_m можно условно рассматривать как ве-

личину, характеризующую избыточную теплоту смешения. Однако калориметрические измерения избыточной теплоты смешения не совпадают с результатами, полученными с помощью уравнения (1.25) [41]. В работе [39] приведены экспериментальные значения теплоты смешения для смесей анионных и неионогенных ПАВ. Для смесей этоксилированного гликолевого эфира (НПАВ) с различными этоксилированными сульфатами (АПАВ) значение параметра β_m , соответствующее экспериментальной теплоте смешения, практически в два раза больше по величине, чем полученное с использованием теории регулярных растворов. Следовательно, при рассмотрении термодинамики смешения ПАВ при образовании смешанных мицелл с учетом отличной от нуля энтропии смешения в формулу (1.25) необходимо подставлять избыточную энергию Гиббса:

$$G^E = \beta_m x_1 (1 - x_1) RT \quad (1.29).$$

Формулы для нахождения коэффициентов активности при этом остаются неизменными. Таким образом, параметр β_m характеризует свободную избыточную энергию Гиббса при смешении [41].

Параметр взаимодействия β_m можно определить, зная ККМ смешанного раствора ПАВ C_{mix} [38]. Для этого методом итераций из выражения, полученного при комбинации уравнений (1.17), (1.27) и (1.28), необходимо найти мольную долю первого компонента в мицелле x_1 :

$$x_1^2 \ln \left[\frac{\alpha_1 C_{12}}{x_1 C_1} \right] = (1 - x_1)^2 \ln \left[\frac{\alpha_2 C_{12}}{(1 - x_1) C_2} \right] \quad (1.30).$$

Совместное решение уравнений (1.17) и (1.27) приводит к формуле для вычисления параметра взаимодействия β_m при известном значении x_1 :

$$\beta_m = \ln[\alpha_1 C_{12} / (x_1^m C_1)] / [(1 - x_1^m)^2] \quad (1.31).$$

Хотя модель изначально была предложена Рубиным для описания смесей неионогенных ПАВ [37], она оказалась пригодной и для смесей, включающих ионные ПАВ. Последние десятилетия модель с успехом использовалась при исследовании поведения мицеллярных растворов смесей ПАВ разной при-

роды [38-42]. В работе [42] представлены типичные значения параметров взаимодействия для смесей ПАВ различной природы. Показано, что значение параметра β_m для разнотипных ПАВ существенно зависит от природы компонентов смеси и увеличивается по абсолютной величине в ряду: НПАВ/НПАВ < КПАВ/НПАВ < АПАВ/НПАВ << КПАВ/АПАВ.

Согласно исследованию [43] критерием синергизма при мицеллообразовании в бинарных смесях ПАВ является выполнение двух условий:

$$\begin{aligned} 1) \beta_m < 0; \\ 2) |\beta_m| > \left| \ln \frac{C_1}{C_2} \right| \end{aligned} \quad (1.32),$$

где C_i – критическая концентрация мицеллообразования i -го компонента смеси.

Отрицательная величина параметра взаимодействия между ПАВ свидетельствует о наличии взаимодействий между ними в смешанных мицеллах.

Позже Розен с сотр. применили подход Рубина для описания процесса адсорбции ПАВ на границе смешанный раствор-воздух [44]. Из равенства химических потенциалов молекул ПАВ в поверхностном слое и в объеме смешанного раствора были получены соотношения, подобные (1.30) и (1.31). Согласно подходу Розена, состав смешанного адсорбционного слоя вычисляется из уравнения:

$$(x_1^\sigma)^2 \ln \left[\frac{\alpha_1 C_{12}^\sigma}{x_1^\sigma C_1^\sigma} \right] = (1 - x_1^\sigma)^2 \ln \left[\frac{\alpha_2 C_{12}^\sigma}{(1 - x_1^\sigma) C_2^\sigma} \right] \quad (1.33),$$

где x_1^σ и $(1 - x_1^\sigma)$ – мольная доля ПАВ₁ и ПАВ₂ в адсорбционном слое; α_1, α_2 – мольные доли ПАВ₁ и ПАВ₂ в смеси; C_1^σ, C_2^σ – концентрация растворов ПАВ₁ и ПАВ₂ при заданном значении поверхностного натяжения; C_{12}^σ – концентрация раствора смеси ПАВ при заданном значении поверхностного натяжения.

Параметр взаимодействия между молекулами ПАВ в смешанном поверхностном слое:

$$\beta_\sigma = \ln \left[\alpha_1 C_{12}^\sigma / (x_1^\sigma C_1^\sigma) \right] / \left[(1 - x_1^\sigma)^2 \right] \quad (1.34).$$

О синергизме в случае образования смешанных адсорбционных слоев [43] говорят при соблюдении условий, аналогичных (1.32):

$$\begin{aligned} 1) \beta_{\sigma} < 0; \\ 2) |\beta_{\sigma}| > \left| \ln \frac{C_1^{\sigma}}{C_2^{\sigma}} \right| \end{aligned} \quad (1.35).$$

Теория регулярных растворов была расширена для описания неидеального смешанного мицеллообразования в многокомпонентных смесях ПАВ [35, 38, 39, 45-47].

Из уравнений (1.11, 1.13-1.16) Рубиным и Холландом было получено соответствующее обобщенное выражение для коэффициентов активности ПАВ в многокомпонентной смеси [38]:

$$\ln f_i = \sum_{j=1}^n (j \neq i) \beta_{ij} x_j^2 + \sum_{j=1}^n (i \neq j \neq k) \sum_{k=1}^{j-1} (\beta_{ij} + \beta_{ik} - \beta_{jk}) x_j x_k \quad (1.34),$$

где β_{ij} – параметр взаимодействия между компонентами i и j ; x_j – мольная доля j -го компонента в смешанной мицелле.

Как видно, в уравнении присутствуют параметры взаимодействия, аналогичные тем, что используются для двойных смесей. Поскольку этот подход предполагает, что бинарные параметры взаимодействия β_{ij} известны, коэффициенты активности в многокомпонентной системе могут быть определены без дополнительно устанавливаемых величин. Попарные параметры взаимодействия могут быть получены непосредственно при исследовании двойных смесей ПАВ, из табулированных литературных данных или оценены на основании результатов для аналогичных систем. Число разных попарных параметров взаимодействия для n различных компонентов можно найти по уравнению:

$$C_2^n = \frac{n!}{(n-2)!2!} \quad (1.35).$$

Таким образом, для трехкомпонентной смеси ПАВ число попарных параметров будет равно 3; для четырехкомпонентной смеси ПАВ – 6 и т.д. При увеличении числа компонентов смеси число параметров взаимодействия увеличивается в геометрической прогрессии.

При известных параметрах взаимодействия между компонентами в смешанной системе для нахождения коэффициентов активности требуется знать мольные доли каждого ПАВ в мицелле. Для этого необходимо решить соответствующие системы уравнений, полученные при подстановке выражения (1.34) в выражение (1.19) в общем случае либо в выражение (1.18) при ККМ смеси, используя ограничение (1.10). Для численного решения таких многокомпонентных уравнений с несколькими неизвестными Рубин и Холланд в своих исследованиях использовали симплексный метод Нелдера-Мида, который можно расширить для решения уравнений, содержащих несколько независимых переменных [48].

После того как коэффициенты активности определены, обобщенные уравнения (1.11, 1.13-1.16) могут быть легко решены для многокомпонентных систем. Следует отметить, что т.к. параметры взаимодействия между ПАВ рассчитываются независимо для каждой бинарной системы, то расчет для многокомпонентных систем возможен без использования дополнительных переменных [39], что имеет ценность при использовании модели Рубина-Холланда в прогностических целях.

В дальнейшем Камраз и Франсес применили теорию регулярных растворов для описания мицеллообразования в растворах бинарных смесей ионных и неионных ПАВ с учетом вклада противоионов [49].

Альтернативой теории регулярных растворов при исследовании смесей ПАВ является *модель псевдофазного разделения*, основанная на уравнении Гиббса-Дюгема. Так, в подходе Мотомуры [50-52] смешанные мицеллы рассматриваются с термодинамической точки зрения как макроскопическая объемная фаза. При этом для оценки энергетических параметров используются избыточные термодинамические величины. Уравнение Гиббса-Дюгема для мицелл в смешанном растворе, состоящем из ПАВ₁ (диссоциирует на ионы *a* и *c*) и ПАВ₂ (диссоциирует на ионы *b* и *d*), имеет следующий вид:

$$-S^M dT + V^M dp - N_a^M d\mu_a - N_c^M d\mu_c - N_b^M d\mu_b - N_d^M d\mu_d = 0 ,$$

где S^M – энтропия в мицелле, относящаяся к единице объема; $N_a^M, N_c^M, N_b^M, N_d^M$ – число соответствующих ионов в смешанной мицелле.

Принимая, что раствор смеси ПАВ является идеальным, Мотомура с соавт. вывел выражение для расчета состава смешанной мицеллы [50]:

$$\widehat{X}_2^M = \widehat{X}_2 - \frac{\widehat{X}_1 \widehat{X}_2}{\widehat{C}_{12}} \left(\frac{\partial \widehat{C}_{12}}{\partial \widehat{X}_2} \right)_{T,p},$$

где \widehat{X}_2^M – мольная доля ПАВ в мицелле; \widehat{X}_j – мольная доля ПАВ в смешанном растворе ($j = a, c, b, d$):

$$\widehat{X}_2 = \frac{v_2 X_2}{v_1 X_1 + v_2 X_2}.$$

ККМ смешанного раствора и величина \widehat{C}_{12} связаны между собой соотношением:

$$\widehat{C}_{12} = (v_1 X_1 + v_2 X_2) \widehat{C}_{12},$$

где v_j – число ионов, которые образуются при диссоциации ПАВ в смешанном растворе.

Коэффициенты активности ПАВ₁ в мицелле согласно данному подходу [53] можно найти из уравнения:

$$\widehat{X}_1 \frac{\widehat{C}_{12}}{C_1} = f_1 \widehat{X}_1^M,$$

где C_1 – ККМ индивидуального раствора ПАВ₁.

При использовании подхода Мотомуры не учитывается природа ПАВ и противоиона. Теория позволяет предсказать мицеллярный состав системы и количественные изменения энтропии и объема при смешанном мицеллообразовании. Позднее подход Мотомуры был развит Роденас с соавт. при изучении смесей ИПАВ/НПАВ [54]. В данном исследовании мольная доля ПАВ₁ в мицелле выражается как функции от состава раствора α_1 :

$$X_1 = \alpha_1 - \alpha_1(1 - \alpha_1) \frac{d \ln C_{12}}{d \alpha_1}.$$

В работах [52, 55-57] с помощью подхода Мотомуры описывается состав адсорбционных слоев на поверхности смешанных растворов ПАВ.

Одной из теорий для анализа смешанного мицеллообразования является *модель действующих масс*. Согласно данному подходу, химический потенциал зависит от числа агрегации мицеллы. Мицеллообразование описывается как равновесный процесс, в котором присутствуют мицеллы различных размеров [49, 58]. Т.к. в модели действующих масс считается, что формально конечное число мицелл присутствует при всех концентрациях, то ККМ определяется как концентрация ПАВ, при которой только некоторая определенная часть от общего количества ПАВ существует в системе в виде мицелл. Модель упрощается при допущении монодисперсности мицелл. Камраз и Франсес в работе [49], исследуя мицеллообразование в неидеальных смесях ИПАВ/НПАВ, установили, что модель действующих масс является более предпочтительной по сравнению с моделью псевдофазного разделения для систем, где число агрегации мицелл менее 50. Позже они разработали модель действующих масс для описания смешанного мицеллообразования в бинарных смесях НПАВ/НПАВ и ИПАВ/ИПАВ с одинаковыми полярными группами и противоионами [58].

Молекулярные теории описывают процесс образования смешанных мицелл с учетом энергетических вкладов от множества различных молекулярных взаимодействий и свойств. Такие подходы позволяют оценить влияние геометрии молекул, размера и химической природы гидрофильных и гидрофобных групп ПАВ на макроскопические свойства смешанной системы и размер мицеллярных агрегатов.

Впервые молекулярную теорию для описания смешанных мицелл применил Нагараджан с сотр. [59] как для идеальных, так и для неидеальных бинарных смешанных систем. В основе подхода лежит уравнение, характеризующее изменение свободной энергии Гиббса при образовании смешанной мицеллы с учетом процессов в объеме и на межфазной поверхности с точки зрения молекулярных параметров.

Считается, что в водном многокомпонентном растворе содержатся индивидуальные молекулы ПАВ разных видов, например, А, В, С и т.д., и агрегаты всевозможных размеров: сферические и цилиндрические мицеллы с полусферическими концами в зависимости от числа агрегации. Каждая отдельная химическая единица (индивидуальные молекулы, агрегаты с разным составом и размером) характеризуется собственным химическим потенциалом. Так как рассматривается разбавленный раствор, то взаимодействия между различными частицами можно не учитывать. Тогда в равновесном состоянии раствора из условия минимума энергии Гиббса распределение агрегатов по размеру и составу в многокомпонентной смеси ПАВ записывается следующим образом:

$$X_g = X_{A1}^{g_A} X_{B1}^{g_B} X_{C1}^{g_C} \dots \exp \left[- \frac{(\mu_g^0 - g_A \mu_{A1}^0 - g_B \mu_{B1}^0 - g_C \mu_{C1}^0 - \dots)}{kT} \right],$$

где g – число агрегации смешанных мицелл, которые содержат g_A, g_B, g_C, \dots молекул типа А, В, С и т.д. ($g = g_A + g_B + g_C + \dots$); X_g – мольная доля смешанных мицелл размером g в многокомпонентном растворе; X_{A1}, X_{B1}, X_{C1} и т.д. – мольные доли индивидуальных молекул ПАВ; $\mu_g^0, \mu_{A1}^0, \mu_{B1}^0, \mu_{C1}^0$ и т.д. – стандартные энергии Гиббса смешанных мицелл размером g и индивидуальных молекул ПАВ А, В, С и т.д, соответствующие условию бесконечно разбавленного раствора.

В случае бинарного раствора ПАВ типа А и В для размера смешанных мицелл и их распределения по составу справедливо выражение:

$$X_g = X_{A1}^{g_A} X_{B1}^{g_B} \exp \left[- \frac{(\mu_g^0 - g_A \mu_{A1}^0 - g_B \mu_{B1}^0)}{kT} \right].$$

Отметим, что X_g и g зависят от g_A и g_B . При известной величине X_g среднее число агрегации смешанных мицелл рассчитывается по формуле:

$$\langle g \rangle = \frac{\sum g_A \sum g_B g X_g}{\sum g_A \sum g_B X_g}.$$

Для поверхностно-активного вещества А средняя мольная доля в смешанных мицеллах определяется соотношением:

$$\langle X_{A_m} \rangle = \frac{\sum g_A \sum g_B g_A X_g}{\sum g_A \sum g_B g X_g}$$

Рассчитав среднее число агрегации смешанных мицелл и среднюю мольную долю компонента А в смешанной мицелле, можно оценить вклад каждого ПАВ в смешанную мицеллу. Таким образом, среднее число молекул А и В в мицелле составит:

$$\langle g_A \rangle = \langle X_{A_m} \rangle \langle g \rangle ;$$

$$\langle g_B \rangle = \langle g \rangle - \langle g_A \rangle .$$

Общая мольная доля α_{AT} компонента А в бинарном смешанном растворе выражается как:

$$\alpha_{AT} = \frac{(X_{A1} + \sum g_A \sum g_B g_A X_g)}{(X_{A1} + \sum g_A \sum g_B g_A X_g + X_{B1} + \sum g_A \sum g_B g_B X_g)} .$$

Мольная доля неассоциированных молекул А α_{A1} рассчитывается по формуле:

$$\alpha_{A1} = \frac{X_{A1}}{X_{A1} + X_{B1}} .$$

В уравнении для изменения энергии Гиббса при смешанном мицеллообразовании учитываются энергетические вклады следующих процессов:

- 1) переход гидрофобных углеводородных радикалов ПАВ А и В из воды в неполярное ядро смешанной мицеллы;
- 2) образование межфазной границы вода - неполярное ядро;
- 3) стерические и электростатические взаимодействия полярных головных групп двух типов на границе вода – мицелла;
- 4) смешение молекул двух типов ПАВ при образовании мицелл.

Первые три процесса происходят при образовании мицелл в растворе любого индивидуального ПАВ. В последнем же случае принимаются во внимание изменения, происходящие в случае смешения ПАВ разной природы.

Теория Нагарджана позволяет рассчитать ККМ смеси ПАВ, средний размер и состав смешанных мицелл и их распределение по размеру и составу.

Значительное обобщение и усовершенствование этот молекулярный подход получил в работе [60]. Нагараджан с сотр. рассмотрели смешанное мицеллообразование в системах различных типов: НПАВ/НПАВ, ИПАВ/ИПАВ, НПАВ/ИПАВ, АПАВ/КПАВ, фтороводородное ПАВ - углеводородное ПАВ. Положительное или отрицательное отклонение от идеального поведения в смешанных системах объясняется авторами взаимодействием молекул ПАВ в мицеллах.

Дальнейшее развитие молекулярной модели для смешанных мицелл связано с теорией Бланкштейна с сотр. [61], которая позволяет предсказывать ККМ смешанных систем ПАВ, распределение, средний размер и форму мицелл, их состав на основании строения молекул с учетом гидрофобных, структурных и электрических взаимодействий между компонентами смеси. Уравнение для нахождения ККМ смеси в молекулярно-термодинамической теории идентично уравнению, полученному в рамках теории регулярных растворов (1.11):

$$\frac{1}{C_{mix}} = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{f_i C_i},$$

но коэффициенты активности выражаются соотношениями:

$$f_1 = \exp \left[\frac{\beta_{12}(1-\alpha^*)^2}{kT} \right];$$

$$f_2 = \exp \left[\frac{\beta_{12}(\alpha^*)^2}{kT} \right],$$

где β_{12} – параметр взаимодействия между ПАВ 1 и 2 в смешанной мицелле; α^* – оптимальный состав мицеллы, т.е. мольная доля ПАВ 1, при которой свободная энергия смешанного мицеллообразования минимальна; k – константа Больцмана.

β_{12} и α^* находят, решая методом итераций следующее уравнение:

$$\frac{\beta_{12}(1-2\alpha^*)}{kT} + \ln \left(\frac{\alpha^*}{1-\alpha^*} \right) = \ln \left(\frac{\alpha_1 C_2}{(1-\alpha_1) C_1} \right).$$

Затем β_{12} и α^* используют для нахождения коэффициентов активности компонентов 1 и 2 [62].

Параметр β_{12} характеризует свободную энергию мицеллообразования g_{mic} [63]. Величина g_{mic} отражает энергетические вклады физико-химических процессов при смешанном мицеллообразовании [64]:

- $g_{w/hc}$ – переход гидрофобных частей ПАВ из воды в ядро смешанной мицеллы;
- g_{σ} – образование межфазной поверхности мицелла – вода;
- $g_{hc/mic}$ – взаимодействия между гидрофобными радикалами молекул ПАВ в ядре мицеллы, их конформационные изменения;
- g_{st} – стерическое отталкивание между незаряженными гидрофильными фрагментами в смешанных мицеллах;
- g_{elec} – взаимодействия между заряженными гидрофильными концевыми группами.

Таким образом, полная свободная энергия смешанного мицеллообразования g_{mic} вычисляется с учетом указанных процессов:

$$g_{mic} = g_{w/hc} + g_{\sigma} + g_{hc/mic} + g_{st} + g_{elec}.$$

При использовании этого уравнения учитываются форма и состав мицеллы, радиус их ядра и размер ионогенных фрагментов молекул ПАВ. Молекулярно-термодинамическая теория Бланкштейна с сотр. описывает мицеллообразование и фазовое поведение в смешанных растворах ПАВ, предсказывает основные физико-химические свойства смешанных систем в зависимости от природы ПАВ, строения молекул, состава раствора и внешних условий. В настоящее время для расчета некоторых характеристик мицелл молекулярно-термодинамическую теорию сочетают с численными методами [65].

1.3. Коллоидно-химические свойства двойных и тройных смесей поверхностно-активных веществ

В последние годы изучение смешанных систем ПАВ ведется весьма интенсивно. В литературе достаточно широко представлены исследования свойств двойных и тройных смесей ПАВ на различных границах раздела фаз. Появление новых классов поверхностно-активных веществ делает актуальным

дальнейшее исследование комбинированных систем с использованием различных экспериментальных методов и теорий [34-39, 45, 47, 62, 66-85].

Рубин и Холланд [38, 39] продемонстрировали применимость своей модели смешанного мицеллообразования в многокомпонентных системах на примере тройных смесей ПАВ разной природы. Исследования проводились, в том числе и для всех бинарных смесей ПАВ, входящих в состав тройных. На основании тензиометрических данных были определены величины ККМ растворов и рассчитаны параметры взаимодействия ПАВ в бинарных системах.

В тройной смеси двух НПАВ (децилдиметилфосфиноксид и децилметилсульфоксид) и АПАВ (додецилсульфат натрия) наибольшее отклонение от идеальности характерно для пар НПАВ/АПАВ (параметры взаимодействия равны -3,7 и -2,4, соответственно), тогда как смесь НПАВ/НПАВ ведет себя идеально ($\beta_m = 0$). Для тройной смеси цвиттер-ионного ПАВ (оксид додецилдиметиламина), НПАВ (децилтетраэтиленоксид) и АПАВ (додецилсульфат натрия) наблюдалось аналогичное поведение: бинарные смеси с АПАВ характеризуются высокими отрицательными значениями β_m (-4,4 и -3,6, соответственно), для комбинации цвиттер-ионного ПАВ и НПАВ характерно практически идеальное поведение ($\beta_m = -0,8$). Наиболее ярким примером неидеальной системы является тройная смесь АПАВ (децилсульфат натрия), КПАВ (бромид децилтриметиламмония) и НПАВ (октилтетраэтиленоксид). Сильнейший синергетический эффект ($\beta_m = -13,2$) был обнаружен для смеси АПАВ/КПАВ, что объясняется электростатическим взаимодействием между отрицательно и положительно заряженными полярными группами. Пары НПАВ/АПАВ и НПАВ/КПАВ демонстрируют меньшее отклонение от идеальности ($\beta_m = -4,4$ и $\beta_m = -3,6$, соответственно) [38].

С использованием параметров взаимодействия β_m для двойных смесей были определены значения ККМ растворов тройных смесей ПАВ. Модель Ру-

бина-Холланда показала хорошую сходимость с экспериментальными данными, даже в случае крайне неидеальных смесей АПАВ/КПАВ и АПАВ/КПАВ/НПАВ.

В работе [45] изучены двойные и тройные смеси, состоящие из анионного ПАВ (додецилбензолсульфонат натрия), катионного ПАВ (тетрадецилтриметиламмоний бромид) и неионных ПАВ (этоксилированные октилфенолы). Значения ККМ тройных смесей, рассчитанные согласно модели Рубина-Холланда, близки к экспериментальным данным. Для тройных смесей синергетическое действие компонентов наблюдается, если значение ККМ смеси ниже, чем значения ККМ каждого из индивидуальных ПАВ. Данное условие соблюдалось практически для всех исследованных композиций в широком диапазоне концентраций. При постоянном содержании НПАВ максимальный синергетический эффект наблюдался в тройной смеси с равным содержанием каждого из ИПАВ. Было показано, что смешанные мицеллы включают эквивалентное число молекул анионного и катионного ПАВ. Авторы предположили, что сильное взаимодействие между разноименно заряженными молекулами приводит к образованию электронейтральных комплексов солеобразного типа, которые идеально смешиваются с молекулами НПАВ с образованием смешанных мицелл.

Значения ККМ и параметров взаимодействия молекул в смешанных мицеллах, рассчитанные для двойных и тройных смесей с использованием теории регулярных растворов (модель Рубина-Холланда) в источниках [38, 45], сопоставляются с результатами, прогнозируемыми в рамках молекулярно-термодинамической теории [66]. В рассмотренных бинарных смесях параметры взаимодействия, полученные согласно модели Рубина-Холланда и молекулярно-термодинамической теории, соизмеримы и являются отрицательными, что свидетельствует о наличии синергизма при смешанном мицеллообразовании. Параметр β_m увеличивается по абсолютному значению в ряду

НПАВ/НПАВ > КПАВ/НПАВ > АПАВ/НПАВ > АПАВ/КПАВ, что объясняется усилением взаимодействий между молекулами ПАВ различной природы. Для всех тройных смесей значения ККМ, полученные экспериментально, и найденные в соответствии с молекулярно-термодинамическим подходом с использованием рассчитанных параметров хорошо согласуются друг с другом. Преимуществом молекулярно-термодинамической теории является то, что для предсказания ККМ неидеальных тройных смесей и бинарных параметров взаимодействия в мицеллах требуются только значения ККМ каждого из трех индивидуальных ПАВ.

Авторы работы [67] для тройных смесей, состоящих только из анионных ПАВ (алкилсульфаты натрия) или только из катионных ПАВ (бромиды алкилтриметиламмония), также сравнивали результаты расчетов ККМ и параметров взаимодействия молекул в смешанных мицеллах при использовании молекулярно-термодинамической теории и модели Рубина-Холланда. Полученные величины хорошо согласуются между собой и с экспериментальными значениями практически для всех комбинаций ПАВ, что указывает на пригодность каждого из подходов.

Работы [68-75] посвящены анализу поведения в водной среде двойных и тройных смесей ПАВ. Авторы исследовали комбинации поверхностно-активных веществ разной природы: смеси только катионных ПАВ (бромиды тетрадецилтриметиламмония, тетрадецилтрифенилфосфония и тетрадецилпиридиния) [68], смеси катионных ПАВ (цетилтриметиламмоний бромид, цетилпиридиний хлорид) с этоксилированными НПАВ [69-71], смеси неионогенных ПАВ типа этоксилатов с анионными ПАВ [72-74] или катионным ПАВ [74, 75]. За исключением источников [70, 71] каждая из рассмотренных систем включала ПАВ с одинаковыми углеводородными радикалами, но разными полярными группами. Коэффициенты активности ПАВ, состав мицелл и ККМ тройных смесей определяли с использованием теории Рубина-Холланда. Для всех ПАВ мольная доля в смешанных мицеллах отличалась от мольной доли в

растворе. Было отмечено, что мольная доля НПАВ и их коэффициенты активности в смешанных мицеллах выше по сравнению с ИПАВ. Значения ККМ тройных смесей, найденные в рамках подхода Рубина-Холланда, практически для всех составов были ниже экспериментальных значений. Также было показано, что значения ККМ по Рубину-Холланду и экспериментальные значения ниже ККМ, рассчитанных по уравнению Клинта, что свидетельствует о неидеальном поведении тройных смесей ПАВ в мицеллярных растворах.

Авторы исследования [76], наоборот, рассматривали тройные смеси КПАВ с одинаковыми полярными группами, но разными углеводородными радикалами (бромиды алкилтрифенилфосфония). Для всех изученных смесей значения ККМ намного ниже значений, рассчитанных в предположении идеальности систем по уравнению Клинта.

С использованием подходов Клинта, Рубина и Рубина-Холланда установлено явление синергизма для смесей гомологов джемими-ПАВ как при образовании смешанного адсорбционного слоя, так и смешанных мицелл [77]. Показана достаточно хорошая сходимость рассчитанных по Рубину-Холланду и установленных экспериментально значений ККМ.

В статье [62] с использованием тензиометрии и кондуктометрии исследовались двойные и тройные смеси катионных ПАВ: додецилпиридиний хлорида (ДПХ), цетилпиридиний хлорида (ЦПХ), тетрадецилтриметиламмоний бромида (ТТАБ). Поведение многокомпонентных систем анализировалось с применением различных теоретических подходов, описанных в разделе 1.2. Величина ККМ всех рассмотренных двойных и тройных смесей ПАВ не совпадают по величине со значениями ККМ, полученными по уравнению Клинта, что указывает на наличие взаимодействий между молекулами ПАВ в смешанных мицеллах. С использованием модели Розена рассчитан состав адсорбционных слоев и параметр взаимодействия молекул ПАВ в них на границе раствор/воздух. Отрицательные значения β_σ для различных комбинаций КПАВ/КПАВ указывают на наличие синергизма.

Состав смешанных мицелл и параметр взаимодействия авторы [62] рассчитывали методами Рубина, Мотомуры и Бланкштейна. Для систем ЦПХ/ТТАБ и ДПХ/ТТАБ эти модели предсказывают более или менее сходный состав мицеллярной фазы. Параметры взаимодействия между молекулами ПАВ в мицеллах β_m , предсказанные моделью Рубина, являются отрицательными, что свидетельствует о синергетическом эффекте при смешанном мицеллообразовании. Значения ККМ смесей, полученные методом Бланкштейна, ниже, чем полученные экспериментально, и более или менее сопоставимы с результатами, полученными методом Клинта. Для систем ЦПХ/ДПХ существует расхождение между составом мицелл, предсказанным разными методами. Значения ККМ расположены в следующем порядке: ККМ по Бланкштейну > экспериментальные ККМ > ККМ по Клинту.

С применением подхода Рубина-Холланда был найден состав тройных смесей ДПХ/ЦПХ/ТТАБ, коэффициенты активности каждого компонента в смешанной мицелле и значения ККМ. Для всех систем рассчитанные ККМ выше экспериментальных значений. Следует отметить, что ККМ по Рубину-Холланду и экспериментальные ККМ, ниже, чем ККМ по Клинту, что указывает на отрицательное отклонение от идеальности в тройных системах [62].

Для оценки параметров взаимодействия молекул ПАВ в мицеллах для тройных смесей в работах [78-81] используется «псевдобинарный» подход Рубина, когда в уравнении (1.31) за C_1 поочередно принимается ККМ каждого из индивидуальных ПАВ, за C_2 - ККМ оставшейся бинарной смеси ПАВ, а за C_{12} – ККМ тройной смеси. Для тройных смесей этоксилированного НПАВ и катионных джеммини-ПАВ [81] получены отрицательные значения β_m , различающиеся по абсолютной величине. Авторы объясняют это достаточно большой разницей между ККМ исследуемых индивидуальных ПАВ. Смешанные мицеллы в таких растворах, как видно из результатов, преимущественно состоят из НПАВ. Отмечается, что составы смешанных мицелл и растворов не совпадают.

Аналогично авторы работ [82, 83] для расчета параметров взаимодействия молекул ПАВ в смешанном адсорбционном слое на границе раствор-воздух тройную смесь рассматривали как двойную. Таким образом, в уравнении (1.33) за C_1^σ принимали поочередно концентрации растворов каждого из индивидуальных ПАВ при заданном значении поверхностного натяжения, за C_2^σ - концентрацию оставшейся бинарной смеси ПАВ, а за C_{12}^σ - концентрацию тройной смеси. В исследовании [83] было показано, что бинарные и тройные смеси оксиэтилированных НПАВ (Тритон X-100 и Тритон X-114) и КПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) снижают поверхностное натяжение растворов эффективнее, чем индивидуальные ПАВ. В рамках подхода Розена было установлено наличие синергетического эффекта в бинарных смесях НПАВ и КПАВ ($\beta_\sigma < 0$), в то время как в смесях НПАВ/НПАВ такой эффект отсутствовал ($\beta_\sigma = 0$). Для тройных смесей «псевдобинарный» подход Розена продемонстрировал неоднозначные результаты. Параметры β_σ , рассчитанные при рассмотрении бинарной смеси Тритон X-100/Тритон X-114 как индивидуального ПАВ, ниже по абсолютной величине, чем для смесей Тритон X-100/ЦТАБ и Тритон X-114/ ЦТАБ. Авторы объясняют это низкой мольной долей ЦТАБ в смешанном монослое. Согласованность значений $\beta_{(2,3)}^\sigma$ и $\beta_{(1,3)}^\sigma$ указывает на применимость уравнения Розена для выявления синергизма в тройных смесях.

В последнее время становится популярным использование смесей ПАВ, включающих получаемые из возобновляемого сырья алкилполиглицозиды. Большинство работ посвящено исследованию коллоидного поведения бинарных смесей [86-100]. В этих работах обсуждаются процессы образования смешанных адсорбционных слоев [94, 96, 97] и смешанных мицелл в растворах бинарных смесей [86-93, 95, 96, 98]. В источнике [101] исследовалось пенообразование в растворах тройных смесей, включающих АПГ в комбинации с анионным и цвиттер-ионным поверхностно-активными веществами.

Ряд исследований посвящен смесям алкилполиглюкозидов с анионными ПАВ. В смешанных растворах октилглюкозида и анионного фторированного ПАВ установлено отрицательное отклонение от идеального поведения [86]. ККМ смесей имеют промежуточные значения по сравнению с ККМ индивидуальных ПАВ. С увеличением содержания АПГ в растворе мольная доля АПГ в мицелле возрастает. Отрицательные параметры взаимодействия между молекулами были получены для смесей алкилполиглюкозидов с алкилсульфатами в работах [87, 88], что свидетельствует о взаимодействии молекул в смешанных мицеллах.

Как показано в источнике [89], ККМ смесей деканоил-N-метилглюкамида и додецилсульфата натрия занимает промежуточное значение между ККМ каждого из индивидуальных ПАВ. Параметр взаимодействия между молекулами в мицеллах отрицательный, но мало зависит от состава смеси.

Авторы работы [90] описывают поведение смеси октилтиоглюкопиранозидов и додецилсульфата натрия. С увеличением мольной доли додецилсульфата натрия в растворе октилтиоглюкопиранозидов ККМ смеси уменьшается, а мольная доля додецилсульфата натрия в мицелле увеличивается. Значение параметра взаимодействия β_m между молекулами ПАВ меньше нуля, что указывает на наличие взаимодействия ПАВ при формировании смешанных мицелл.

Поведение смесей додецилмальтозида с АПАВ (додецилсульфат натрия) и цвиттер-ионным ПАВ (C₁₂-бетаин) изучалось авторами источника [91]. Обнаружено, что смеси додецилмальтозида с C₁₂-бетаином ведут себя практически идеально ($\beta_m \approx 0$), в то время как для смесей с додецилсульфатом натрия продемонстрировано отрицательное отклонение от идеальности.

Также есть исследования, касающиеся смесей алкилполиглюкозидов с КПАВ [92-95]. Свойства смесей октил- и додецилглюкозидов с различными азотсодержащими КПАВ изучены в работе [92]. В случае смесей с октилглюкозидом наблюдаются синергетические взаимодействия между молекулами

ПАВ в мицеллах, которые усиливаются с увеличением гидрофобности молекул катионных со-ПАВ. Для смесей же с додецилглюкозидом наблюдается явление антагонизма.

С использованием различных термодинамических подходов проанализировано поведение смесей октилглюкопиранозидов и бромидов тетрадецилтриметиламмония [93]. Рассчитанные в рамках подхода Рубина параметры взаимодействия между молекулами в данных системах отрицательные. Авторы работы [94], рассматривая смеси додецилмальтозида с катионными и цвиттер-ионными ПАВ с таким же додециловым радикалом, но разными полярными группами, установили незначительное отклонение от идеального поведения при смешанном мицеллообразовании.

При формировании адсорбционных слоев и мицелл взаимодействия между молекулами в смесях традиционных катионных ПАВ и джемини-ПАВ с децилглюкозидом сильнее, чем с децилмальтозидом [95]. При этом алкилглюкозиды и алкилмальтозиды взаимодействуют с джемини-ПАВ сильнее, чем с традиционными КПАВ.

Взаимодействие додецилмальтозида с ПАВ различной природы обсуждается в исследовании [96]. Авторами было установлено, что параметр взаимодействия, полученный из данных тензиометрии, увеличивается по величине в ряду: НПАВ/НПАВ > КПАВ/НПАВ > АПАВ/НПАВ. Поскольку все ПАВ имели одинаковые углеводородные радикалы, различия в поведении связаны со структурой полярных головных групп. Аналогичные результаты были получены в работе [97] для смесей с деканоил-N-метилглюкамидом. В случае смеси деканоил-N-метилглюкамида с НПАВ (этокселированный додециловый эфир) поведение смеси идеальное.

В статье [98] исследуется образование смешанных адсорбционных слоев и смешанных мицелл в растворах смесей додецилполиглюкозида с ПАВ различной природы: алкилтриэтоксисульфатом натрия, хлоридом додецилтри-

метиламмония, гексаэтокситрисилоксаном, с этоксилом 2,6,8-триметилнонанола. Отрицательные параметры взаимодействия свидетельствуют о взаимодействии молекул ПАВ как в адсорбционных слоях, так и в мицеллах.

С применением нескольких термодинамических подходов в исследовании [99] рассмотрено поведение смесей додецилмальтозид/децилсульфат натрия и додецилглюкозид/бромид додецилтриметиламмония на границе раствор/воздух. Установлено, что мольная доля НПАВ в адсорбционном слое выше, чем мольная доля ИПАВ.

Работы, где рассматриваются поведение смесей ПАВ на границе вода-масло, немногочисленны [34-36, 47, 102-109]. Было установлено, что бинарные смеси только неионных ПАВ типа нонилфенолов [102] и смеси биоразлагаемых АПАВ, полученных ацилированием аминокислот, характерных для яблочного сока и овса, с оксиэтилированными НПАВ [103] снижают значение межфазного натяжения на границе вода/масло сильнее, чем индивидуальные растворы ПАВ той же концентрации.

При сравнении совместного влияния смеси ПАВ в растворах на понижение межфазного натяжения (на границе вода/гептан) при широком варьировании соотношения компонентов в работе [104] показано, что межфазное натяжение смешанных растворов определяется в основном адсорбцией только одного из ПАВ. Авторы работы [105] изучали влияние концентрации и состава смесей белка (лизоцим) с АПАВ (додецилсульфат натрия) или с КПАВ (додецилтриметиламмоний бромид) на поверхностное и межфазное (на границе вода-октан) натяжение.

В источнике [47] с помощью модели псевдофазного разделения исследовано распределение в масляной и водной фазах молекул НПАВ (этоксильированные фенолы) из смесей АПАВ/НПАВ, КПАВ/НПАВ и АПАВ/КПАВ/НПАВ. Показано, что добавление АПАВ или КПАВ снижает концентрацию НПАВ в масляной фазе. В случае добавления сразу и АПАВ, и

КПАВ снижение концентрации НПАВ в масляной фазе происходит менее заметно. Результаты экспериментов хорошо согласуются с данными, предсказанными теоретической моделью.

В работе [106] для смесей водорастворимого НПАВ (Tween 80) и маслорастворимого НПАВ (полиглицерил-6-полирицинолеат) в рамках термодинамического подхода Розена рассчитан параметр межмолекулярного взаимодействия молекул ПАВ в адсорбционном слое на границе раздела вода-масло β_{σ} . Полученные отрицательные значения параметров указывают на наличие притяжения между молекулами ПАВ разного типа в смешанном монослое.

Авторы статьи [107] также изучали взаимодействия между молекулами в смеси водорастворимого (ПЭГ-7 глицерилкокоат) и маслорастворимого (полиглицерил-6 диолеат) НПАВ на границе вода-масло. Рассчитанные по Розену величины параметров взаимодействия ПАВ β_{σ} позволили установить, что на границе вода - неполярное масло (минеральное масло) ПЭГ-7 глицерилкокоат и полиглицерил-6 диолеат проявляют синергизм, а на границе вода - полярное масло (каприлик/каприк триглицерид) - антагонизм.

1.4. Стабилизация эмульсий многокомпонентными смесями поверхностно-активных веществ

Синергетическое поведение бинарных и тройных смесей ПАВ на границе вода-воздух и вода-масло широко применяется на практике. Сочетание нескольких ПАВ, особенно различной природы, позволяет получать стабильные эмульсии с улучшенными свойствами [106, 107, 110-122].

В работе [111] показано, что использование смеси НПАВ (диметикон кополиол) и КПАВ (ТТАБ) совместно с полисахаридами влияет на стерический и электростатический факторы стабилизации дисперсной фазы при получении эмульсии в/м.

Авторы источника [112] исследовали часто используемый в технологии лекарственных форм эмульгатор лецитин, который представляет собой не ин-

дивидуальное вещество, а комплекс фосфолипидов. Показано, что по классификации Грифина данный комплекс относится к эмульгаторам, стабилизирующим прямые эмульсии.

В качестве эмульгаторов в работе [112] использовали индивидуальное НП АВ (оксиэтилированный изононилфенол) и смешанный эмульгатор Verol 9927, включающий алкоксилированный спирт и додецилбензолсульфонат кальция. Было обнаружено, что для достижения одинаковых характеристик эмульсионных композиций НП АВ требуется на 5% больше. Таким образом, смешанное ПАВ Verol 9927 способствует лучшему эмульгированию препарата в воде и стабилизации полученной эмульсии.

Статья [114] посвящена исследованию обратных парафиновых эмульсий, стабилизированных смесью ПАВ сорбитан моноолеата (Span 80) и этоксилированного нонилфенола (Akropal N 040). Установлено, что смесь позволяет получать эмульсии с содержанием воды в широком диапазоне. В зависимости от необходимого содержания воды подбирается ГЛБ смеси, которое зависит от соотношения выбранных ПАВ. Содержание смеси ПАВ и соленость воды незначительно влияют на стабильность таких эмульсий. В то время как добавление октанола приводит к коалесценции и седиментации в таких эмульсиях.

Стабильные парафиновые эмульсии м/в можно получать с использованием бинарных смесей АПАВ/НПАВ [115]. Молекулярное взаимодействие между молекулами ПАВ различной природы приводит к синергетическому эффекту. Образование смешанных ламеллярных слоев на частицах дисперсной фазы увеличивает электростатическое и стерическое отталкивание между каплями, что обеспечивает стабильность прямых эмульсий. Подобные результаты для парафиновых эмульсий м/в, стабилизированных бинарными смесями ПАВ с различными значениями ГЛБ, получены в работе [116]. Устойчивость дисперсных систем объясняется образованием плотных смешанных адсорбционных слоев на капельках дисперсной фазы.

В источнике [117] рассматривали свойства эмульсий, стабилизированных $C_{12/14}$ АПГ-смесью. Такие композиции часто используются в качестве систем доставки лекарственных средств и активных косметических компонентов, в том числе органических и минеральных УФ-фильтров.

Использование наряду с основным ПАВ (Tween 20, Tween 40 и Tween 60) дополнительного со-ПАВ позволяет значительно увеличить область существования микроэмульсий [118].

При выборе смеси ПАВ для стабилизации эмульсий обычно используют ПАВ с высоким и низким значениями ГЛБ [119-121]. На межфазной границе формируются смешанные слои эмульгатора, где молекулы ПАВ с более высоким значением ГЛБ смещены к полярной фазе, а с более низким – к неполярной. В случае получения прямых наноэмульсий применение определенных смесей ПАВ приводило к формированию твердообразного смешанного адсорбционного слоя на поверхности капель, что препятствовало коалесценции и оствальдову созреванию [120, 121].

Работы, в которых описаны эмульсии, стабилизированные тройными смесями ПАВ, немногочисленны [122, 123]. В статье [122,] рассматриваются различные комбинации неионогенных ПАВ с низким, средним и высоким значением ГЛБ (Span 80, Span 20, Tween 20) для получения микроэмульсий в/м. Установлено, что стабильные обратные микроэмульсии можно получить при использовании данных ПАВ в пропорции: 15,0 % Span 80, 68,4% Span 20 и 16,6 % Tween 20.

В патенте [123] предложены составы и способы получения эмульсионных композиций, стабилизированных тройными смесями ПАВ различной природы. Рассмотренные эмульсии интересны с точки зрения составления рецептур косметического и бытового назначения.

1.5. Солюбилизирующая способность индивидуальных поверхностно-активных веществ и их смесей

Одним из важнейших свойств мицеллярных систем является их способность солюбилизовать различные соединения. Прямые мицеллы аккумулируют малорастворимые в воде органические вещества, существенно повышая их растворимость в водной среде. Солюбилизация – это явление включения в состав мицелл третьего компонента, нерастворимого или слабо растворимого в дисперсионной среде. Солюбилизованное вещество называют солюбилизатором, а ПАВ – солюбилизатором. Различают прямую (в водных дисперсиях ПАВ) и обратную (в углеводородных системах) солюбилизацию [5,16].

В зависимости от структуры ПАВ и солюбилизатора в данном процессе могут участвовать различные связывающие центры, и солюбилизатор может располагаться в различных частях мицеллы (рисунок 1.2) [1, 4].

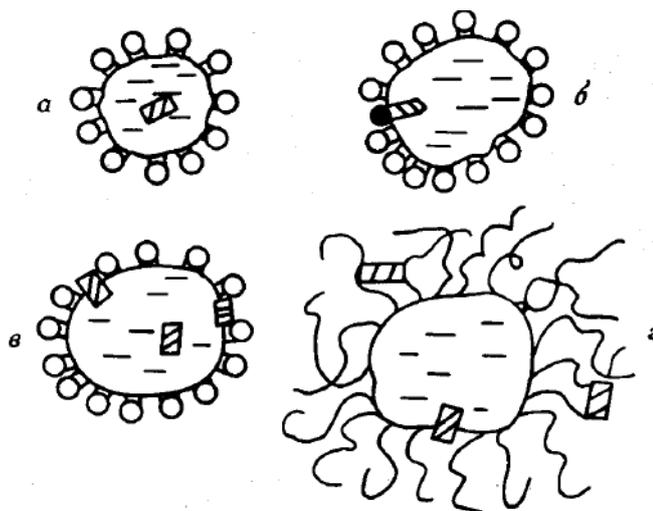


Рисунок 1.2 – Схема солюбилизации в мицеллах: *a* - неполярный солюбилизатор; *б* - дифильный солюбилизатор; *в* - слабополярный солюбилизатор; *г* - полярный солюбилизатор в неионной мицелле [4].

Неполярные гидрофобные вещества (парафиновые и ароматические углеводороды) внедряются в мицеллы и располагаются в углеводородных ядрах мицелл. Полярные органические вещества (спирты, амины, кислоты) встраиваются в мицеллу между молекулами ПАВ, так, что их полярные группы об-

ращены к воде, а гидрофобные части ориентированы параллельно углеводородным радикалам ПАВ. Такая ориентация обусловлена дифильным характером этих веществ. Слабополярные солюбилизаторы могут локализоваться как во внутренней, так и во внешней части мицеллы. Возможен и четвертый способ включения солюбилизатора в мицеллы, характерный для неионогенных ПАВ. В этом случае, полярные молекулы солюбилизатора не проникают внутрь мицелл, а закрепляются на их поверхности, располагаясь между изогнутыми полиоксипропиленовыми цепями [5].

Процесс солюбилизации в растворах ПАВ включает три стадии [4]:

- 1) растворение солюбилизатора в дисперсионной среде;
- 2) диффузия его молекул к поверхности мицелл;
- 3) проникновение молекул солюбилизатора внутрь мицеллы.

С точки зрения термодинамики [1] солюбилизация, как и всякое перемещение вещества, происходит под действием разности химических потенциалов, которые являются функциями локальных величин температуры, давления и состава. Диффузионный перенос солюбилизатора в мицеллу будет происходить до тех пор, пока химические потенциалы солюбилизатора в мицелле и его собственной фазе не выровняются. Мицелла при таком подходе рассматривается как отдельная фаза. Природа солюбилизации в водных растворах ПАВ в основном имеет энтропийный характер, обусловленный гидрофобным эффектом. В ряде случаев, когда солюбилизатор локализован в полярной части мицеллы вследствие специфических взаимодействий, вклад энтальпии также может быть существенным.

Исследованию явления солюбилизации водными растворами ПАВ посвящено достаточно много работ [4, 124-127]. Авторы статьи [124] с помощью рефрактометрического и УФ-спектрофотометрического методов изучали солюбилизацию толуола и октана в водных мицеллярных системах ПАВ разной природы. Показано, что с увеличением концентрации ПАВ количество солю-

билизованного углеводорода линейно возрастает, что вероятно свидетельствует о неизменности формы самоорганизованных ансамблей молекул ПАВ в рассмотренном диапазоне концентраций [1]. Обнаружено модифицирующее действие толуола на мицеллы НПАВ (Tween 80) в водной среде, которое приводит в равновесных условиях к образованию микроэмульсий.

Анализ влияния солюбилизатора (толуола) на свойства мицелл НПАВ (Tween 80) в водной среде был продолжен в работе [125]. Было установлено, что процесс солюбилизации толуола в мицеллах приводит к увеличению размера и числа агрегации мицелл, а также к разворачиванию оксиэтильных цепей Твин-80, что способствует увеличению степени гидратации мицеллы.

В источнике [126] также оценивалось влияние процессов солюбилизации на свойства коллоидных растворов ПАВ. Авторы выявили, что солюбилизация органических соединений мицеллярными растворами ПАВ приводит к росту ζ -потенциала мицелл, что вызвано изменением области существования устойчивых коллоидных систем.

Изучением солюбилизации липофильного лекарства амлодипина и НПАВ глицерил монолаурата, а также их совместной солюбилизации в водных мицеллярных растворах Твин-80 занимались авторы работы [127]. Исследовались такие свойства смешанных мицелл, как: числа агрегации компонентов, локализация солюбилизаторов, размеры, степень гидратации и коэффициенты диффузии.

Интересны работы, касающиеся явления солюбилизации в растворах смесей ПАВ [80, 81, 87, 128-134]. Так, в статье [130] рассматривается использование смесей этоксилированных нонилфенолов для увеличения солюбилизации воды в микроэмульсиях в/м. Показано, что возможно 2 подхода в выборе смеси ПАВ. В первом случае выбирается смесь ПАВ с ГЛБ 9-13, которая занимает промежуточное положение между высокой растворимостью в воде и высокой растворимостью в масле. Во втором случае предлагается использо-

вать смесь ПАВ с высокой растворимостью в масле и ПАВ с высокой растворимостью в воде. Такой выбор смесей позволяет большинству молекул ПАВ концентрироваться на межфазной границе вода-масло, а не в объемной фазе, что увеличивает количество солюбилизированной воды.

Сравнение эффективности солюбилизации между индивидуальными ПАВ и их смесями проводилось в источнике [131]. По солюбилизирующей способности индивидуальные ПАВ с одинаковой длиной углеводородного радикала располагаются в следующем порядке: НПАВ > джеммини-КПАВ > КПАВ > АПАВ. В случае НПАВ это объясняется большим размером мицелл, что позволяет большему количеству солюбилизата проникнуть в мицеллярное ядро. Среди бинарных смесей наибольшей солюбилизационной способностью обладают системы джеммини-КПАВ/АПАВ, а наименьшей джеммини-КПАВ/КПАВ.

Авторы работы [80] анализировали влияние строения молекул ПАВ на солюбилизирующую способность на примере индивидуальных азотсодержащих катионных и оксиэтилированных неионогенных ПАВ, а также их бинарных и тройных смесей. Было показано, что смеси КПАВ/НПАВ проявляют большую солюбилизирующую способность по отношению к полиароматическим углеводородам (ПАУ), чем индивидуальные КПАВ, индивидуальные НПАВ, а также бинарные смеси КПАВ/КПАВ. Однако тройные смеси КПАВ/КПАВ/НПАВ оказались менее эффективными по сравнению с бинарными смесями КПАВ/НПАВ, но более эффективными по сравнению с бинарными смесями КПАВ/КПАВ. Аналогичные результаты по солюбилизирующей способности двойных и тройных смесей КПАВ и НПАВ были получены в статье [132], где в качестве солюбилизата было выбрано селенидорганическое соединение.

Солюбилизация ПАУ растворами катионных джеммини-ПАВ и традиционных НПАВ, а также их смесями изучалась в работе [81]. Установлено, что

солюбилизирующая способность катионных джеммини-ПАВ значительно возрастает при введении в раствор эквимольного количества НПАВ как в случае двойных, так и в случае тройных смесей. По солюбилизирующей способности тройные смеси занимают промежуточное положение между смесями КПАВ/КПАВ и смесями КПАВ/НПАВ.

Работа [87] посвящена исследованию солюбилизирующей способности индивидуальных АПАВ (додецилсульфат натрия) и НПАВ (АПГ), а также их смесей при различных соотношениях. При солюбилизации жирных спиртов (октанол, деканол, додеканол) смеси проявляют синергизм. При этом солюбилизирующая способность смесей уменьшается с увеличением длины углеродного радикала в молекуле спирта.

1.6. Выводы из обзора литературы

1. Смеси поверхностно-активных веществ по сравнению с индивидуальными ПАВ часто оказываются эффективнее в отношении многих коллоидно-химических свойств (снижение поверхностного и межфазного натяжения, солюбилизация и др.), что связывают с наличием специфических взаимодействий между молекулами или ионами различной природы. Использование синергетических смесей ПАВ интересно с практической точки зрения при составлении рецептур косметических композиций (пеннообразующие составы, косметические эмульсии и т.д.).
2. Для описания поведения двойных и тройных смесей ПАВ предложены различные термодинамические подходы и экспериментальные методы. В большинстве публикаций последних лет изучаются свойства многокомпонентных смесей традиционных ПАВ на различных границах раздела фаз. Практический интерес представляют системы, которые включают ПАВ, синтезируемые из воспроизводимого природного сырья, таких как алкилполиглюкозиды. Исследований, рассматривающих бинарные и тройные смеси АПГ с ПАВ различной природы, недостаточно.

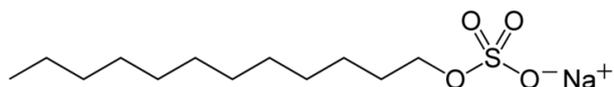
3. Перспективность использования мягких неионогенных ПАВ типа алкил-полиглюкозидов в технологии косметических и химико-фармацевтических средствах делает актуальным изучение свойств смесей АПГ с другими ПАВ на границах раздела раствор/воздух и раствор/масло.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

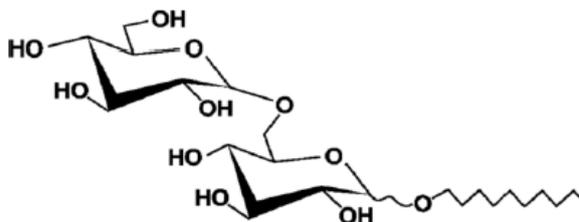
В работе были исследованы бинарные и тройные смеси ПАВ различной природы. ПАВ представляли собой индивидуальные соединения. В качестве анионного ПАВ был выбран додецилсульфат натрия. Изученные неионогенные ПАВ имели различное строение: каприлил/каприл глюкозид как представитель класса АПГ и этоксилат жирных спиртов лаурет 2. Кроме того, рассматривались смеси, содержащие цвиттер-ионное ПАВ кокоамидопропилбетаин. Выбор данных ПАВ обусловлен тем, что все они уже широко применяются на практике, однако коллоидно-химические свойства их водных растворов (за исключением додецилсульфата натрия) исследованы недостаточно. Используемые в работе неионогенные и цвиттер-ионное ПАВы интересны с экологической точки зрения, так как получают из возобновляемого сырья, а также обладают дерматологической мягкостью по отношению к кожным покровам. Образцы ПАВ использовали без дальнейшей очистки.

Додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$ (**SDS**, Техарон К 12 G, BASF, Германия) – анионное ПАВ. Представляет собой белый, слегка желтоватый порошок. Является высококонцентрированной, особо чистой солью додецилсульфо кислоты и отличается высокой пенообразующей и эмульгирующей способностью. Наиболее распространённое поверхностно-активное вещество. Его включают в большинство очищающих рецептов, в том числе, во многие зубные пасты, шампуни, так как он дешёв и обеспечивает эффективное пенообразование и очищение. Молекулярная масса 288 г/моль.



Каприлил/каприл глюкозид (**CCG**, Plantacare 810 UP, BASF, Германия) – неионогенное ПАВ. Имеет растительную основу (кокосовое/пальмоядровое масло). Представляет собой желтоватую, немного мутную и вязкую жидкость.

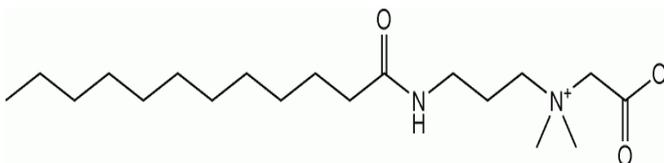
Является водным раствором глюкозида жирных кислот C_8 и C_{10} . Мягкое по отношению к коже ПАВ. Небольшие добавки АПГ к анионным ПАВ вызывают весьма существенное улучшение дерматологических свойств композиций [3]. Подходит для использования в качестве основного ПАВ и со-ПАВ в косметических составах. Молекулярная масса 395 г/моль.



Лаурет 2 $CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_2OH$ (**L2**, Arlypon F, BASF, Германия) – неионогенное ПАВ. Этоксилат жирных C_{12}/C_{14} -спиртов с преимущественным содержанием полиэтиленгликолевого эфира C_{12} -лаурилового спирта. Прозрачная, бесцветная жидкость с мягким запахом. Обладает низкой пенообразующей способностью. Эмульгатор, загуститель пеномоющих составов, основа шампуней, гелей для душа, пен для ванн, жидкого мыла и других косметических и бытовых средств. Молекулярная масса 274 г/моль.



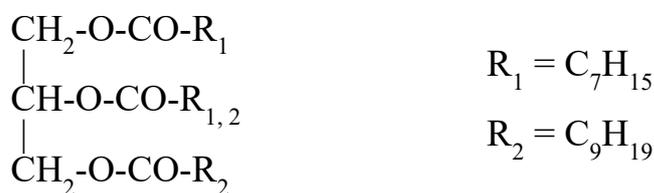
Кокамидопропилбетаин $CH_3(CH_2)_{10}C(O)N(H)(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ (**САРВ**, Dehyton РК 45, BASF, Германия) – цвиттер-ионное ПАВ. Представляет собой вязкую, почти прозрачную желтоватую жидкость с характерным запахом. ПАВ получают из кокосового масла. Характеризуется хорошими дерматологическими свойствами, не раздражает кожу и слизистые. Чрезвычайно сильно снижает раздражающее действие на кожу, вызванное контактом с анионными ПАВ [3]. Используется в качестве усилителя пены в шампунях, также используется в косметике в качестве эмульгатора, загустителя, антистатика в кондиционерах для волос, проявляет антисептические свойства. Совместим с другими поверхностно-активными веществами различной природы. Молекулярная масса – 342 г/моль.



Для исследования поведения индивидуальных ПАВ и их смесей на границе вода/масло использовали каприлик/каприк триглицерид. Это же масло представляло масляную фазу в модельных эмульсиях, стабилизированных выбранными смесями ПАВ. При получении эмульсий использовали структурообразователь (регулятор вязкости) – цетеариловый спирт.

Цетеариловый спирт (Lanette O, BASF, Германия) – воскообразное вещество белого или желтоватого цвета. Смесь цетилового ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$) и стеарилового ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OH}$) спирта с содержанием компонентов в пределах 45-55%. Хорошо растворяется в хлороформе, этиловом спирте и этиловом эфире. Практически не растворяется в воде и парафиновом масле. Молекулярная масса ~ 260 г/моль.

Каприловый/каприновый триглицерид (Myritol 318, BASF, Германия) – прозрачное, бесцветное, почти без запаха полярное масло. Имеет растительную основу (триглицериды). Увлажняет кожу, устраняет неприятное ощущение стянутости и сухости, хорошо впитывается и не оставляет жирных следов. Практически нерастворимо в воде, хорошо растворимо в этиловом эфире, хлороформе, петролейном эфире, этиловом спирте и парафиновом масле. Плотность (при 20°C) $945 - 949$ кг/м³.



Для выявления особенностей солюбилизующего действия индивидуальных ПАВ и их смесей в качестве солюбилизата использовали маслорастворимую парфюмерную композицию - *Deep Clean Mod A*, которая практически не растворима в воде.

Deer Clean Mod A (Givaudan, Швейцария) – прозрачная, бледно-желтая, невязкая, масляная жидкость с характерным запахом (запах зелени, цветочный, амбровый). Имеет растительную основу. Практически не растворима в воде, хорошо растворима в этиловом спирте и пропиленгликоле. Парфюмерная композиция представляет собой смесь синтетических душистых веществ, указанных в таблица 2.1 [135]. Основным компонентом отдушки является Д-лимонен, обладающий приятным цитрусовым запахом:

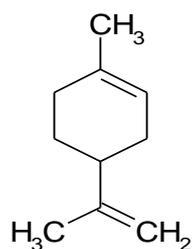


Таблица 2.1 – Состав парфюмерной композиции *Deer Clean Mod A*

Компонент	Содержание, %
Д-лимонен	80,71
Линалоол	10,63
Бутилфенил метилпропиональ	2,79
Гексилкоричный альдегид	2,05
Бензилсалицилат	1,54
Цитронеллол	1,32
Гераниол	0,82
Цитраль	0,08
Бензиловый спирт	0,06

Спектр композиции в ультрафиолетовой области (от 210 до 450 нм) был снят на спектрофотометре IR Affinity 1S компании Shimadzu¹. Спектр представлен на рисунке 2.1.

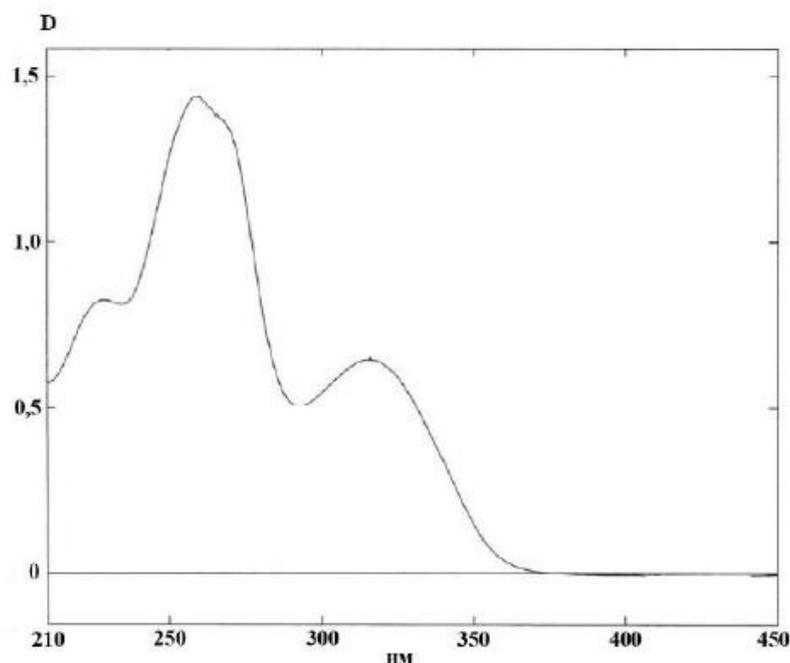


Рисунок 2.1 – Спектр поглощения 0,5 % спиртового раствора парфюмерной композиции «Deer Clean Mod A», снятый в области от 210 до 450 нм.

Максимум поглощения при 320 нм соответствует полизамещенному ароматическому соединению бензольной структуры или конденсированному гетероциклическому соединению (возможно, кумаринового ряда). Величина максимума поглощения при 260 нм в 2 раза интенсивнее плеча спектра, что соответствует замещенному, конденсированному соединению бензольного ряда.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Измерение поверхностного натяжения методом висящей капли

Поверхностное натяжение водных растворов индивидуальных ПАВ и их смесей определяли методом висящей капли Easy Drop на приборе DSA 20E KRUSS GmbH (Германия). Каплю формировали с помощью дозирующего шприца. Изображение капли сканировали на экран монитора и обрабатывали

¹ За помощь в проведении спектральных исследований автор выражает благодарность сотруднику спектральной лаборатории кафедры «Технологии Тонкого Органического Синтеза и Химии Красителей» РХТУ имени Д.И. Менделеева – Колдаевой Т.Ю.

с использованием программного обеспечения DSA1. Данное программное обеспечение позволяет рассчитывать поверхностное натяжение по методу Юнга-Лапласа [136].

Поверхностное натяжение раствора можно определить по характеристикам формы и размера капли, когда она висит на игле шприца. При этом необходимым условием является то, что капля должна находиться в гидромеханическом равновесии (см. рисунок 2.2).

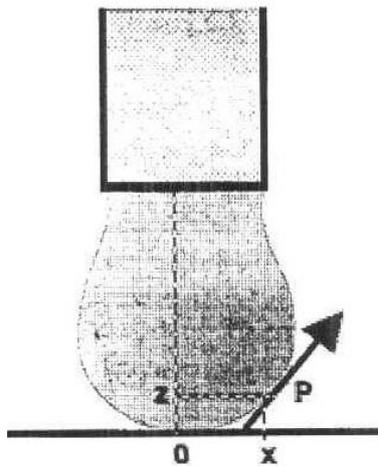


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение висящей капли [136].

Исходя из радиусов кривизны (r_1 и r_2), рассчитывается избыточное давление Лапласа:

$$\Delta P = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.1)$$

Для расчета поверхностного натяжения на основе дифференциальной геометрии определяется аналитическое выражение:

$$\frac{d\Phi}{ds} = 2k - \frac{z \cdot \Delta P \cdot g}{\sigma} - \frac{\sin \Phi}{x}, \quad (2.2)$$

где Φ – угол между касательной в точке и осью X (см. рисунок 2.2); s – длина дуги вдоль контура; z – координата по вертикальной оси; k – величина, обратная радиусу кривизны; g – ускорение свободного падения.

Решение этого уравнение и ввод капиллярной постоянной, учитывающую несферичность капли ($a = \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta P * g}}$), позволяет определить поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение определяли для серии растворов поверхностно-активного вещества с различными концентрациями. Наименьшая концентрация ПАВ в серии растворов – 10^{-5} моль/л, наибольшая – 10^{-1} моль/л. Погрешность измерения поверхностного натяжения составляла 0,5 мН/м.

2.2.2. Измерение межфазного натяжения методом веса-объема капли

Для определения межфазного натяжения использовали метод веса-объёма капли [137]. Сущность метода заключается в измерении объема капли одной из фаз, образованной на конце вертикальной капиллярной трубки, в момент её отрыва от трубки при взаимодействии с другой фазой. В основе метода лежит взаимосвязь поверхностного натяжения и размера капли, отрывающейся под действием гравитации.

Определение межфазного натяжения методом веса-объёма капли проводили на установке фирмы Harvard Apparatus - сталагмометре модели 55-2222. Установка для определения межфазного натяжения этим методом состоит из шприца, закреплённого держателем на штативе установки вертикально кончиком вниз, капиллярной трубки, представляющей собой насадку, расположенную на кончике шприца, насоса-дозатора, подвижной платформы, которая является рабочим элементом насоса-дозатора, и измерительной ячейки. Подвижная платформа жестко связана со штоком поршня шприца.

Измерения проводили следующим образом. В шприц помещали более плотную фазу (воду или водный раствор ПАВ), а в измерительную ячейку – менее плотную фазу (масло). Перед запуском установки измерительную ячейку с менее плотной фазой взвешивали. Шприц закрепляли на такой высоте, чтобы насадка, расположенная на его кончике, была погружена в менее плотную фазу на 1 мм.

Массу одной капли определяли по формуле:

$$m = (m_2 - m_1)/10, \quad (2.3)$$

где m_1 – масса измерительной ячейки до отрыва капель, кг; m_2 – масса измерительной ячейки после отрыва капель, кг; 10 – число оторвавшихся капель.

Объем капли рассчитывали по формуле:

$$V = m/\rho^\alpha, \quad (2.4)$$

где m – масса капли, кг; ρ^α – плотность жидкости, из которой состоит капля, кг/м³.

Масса капли, падающей с капилляра радиусом r (м), связана с межфазным натяжением σ уравнением Тейта:

$$mg = 2\pi r\sigma = V(\rho^\alpha - \rho^\beta)g, \quad (2.5)$$

где m – масса капли, кг; g – ускорение свободного падения; V – объем капли, м³; ρ^α и ρ^β – плотности контактирующих жидких фаз, кг/м³.

Следовательно, межфазное натяжение рассчитывается по формуле:

$$\sigma = V(\rho^\alpha - \rho^\beta) \cdot g / 2\pi \cdot r. \quad (2.6)$$

И-за того, что отрыв капли происходит по шейке капли (неполный отрыв, т.к. часть капли выше шейки не падает), вводят поправочный множитель f , численно зависящий от безразмерного параметра $r/V^{1/3}$. Тогда закон Тейта принимает вид:

$$m \cdot g = 2\pi \cdot r \cdot \sigma \cdot f, \quad (2.7)$$

а межфазное натяжение определяется по формуле:

$$\sigma = v \cdot (\rho^\alpha - \rho^\beta) \cdot g / 2\pi \cdot r \cdot f. \quad (2.8)$$

Значения поправочного множителя f , соответствующие рассчитанному параметру $r/V^{1/3}$, определяются из справочных данных [138].

Основная погрешность прибора не превышает 0,2 мН/м.

2.2.3. Определение пенообразующей способности растворов

Пенообразующую способность растворов ПАВ определяли по методу Росса–Майлса [139]. Сущность метода заключается в определении высоты столба пены, образующейся при свободном падении 200 мл водного раствора

индивидуального ПАВ или его смеси с высоты 900 мм на поверхность 50 мл предварительно помещенного в цилиндр раствора ПАВ.

Пенообразующую способность характеризуют начальной высотой столба пены (H_0) и высотой столба пены по истечении 5 мин (H_5).

Устойчивость пены определяется отношением высоты пены через пять минут к начальной высоте:

$$Y = H_5 / H_0. \quad (2.9)$$

Все стеклянные части прибора перед измерением промывали дистиллированной водой, которой давали стечь в течение 10 минут.

Навеску, соответствующую 5 г активного вещества, исходного индивидуального ПАВ или смеси ПАВ, взятую с погрешностью 0,01 г, помещали в химический стакан, растворяли в 50 мл воды, перемешивали до полного растворения. Полученный раствор помещали в колбу, доводили объем раствора до 1000 мл водой и перемешивали, избегая пенообразования. Определение проводили для растворов ПАВ и их смесей при выбранных мольных соотношениях.

По стенке так, чтобы не образовывалась пена, в мерный цилиндр из отдельной пипетки наливали 50 мл испытуемого раствора. Испытуемый раствор в количестве 200 мл набирали в стандартную воронку, устанавливали ее в штатив перпендикулярно сечению трубки и открывали кран. После истечения всей жидкости фиксировали начальную высоту столба пены, по истечении 5 минут измерение высоты столба пены проводили еще раз.

За окончательный результат испытаний принимали среднее арифметическое трех параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 10 мм для начальной высоты столба пены. Определение проводили для растворов ПАВ и их смесей при температуре 25°C.

2.2.4. Определение среднего гидродинамического диаметра мицелл

Значение гидродинамического диаметра мицелл определяли методом динамического светорассеяния. Измерения проводили на анализаторе размера частиц Photocor Compact-Z с лазерным источником излучения при температуре 25°C. Программное обеспечение прибора позволяет получить корреляционную кривую и распределение частиц дисперсной фазы по размерам.



Рисунок 2.3 – Гистограмма распределения мицелл по размерам, полученная путем аппроксимации теоретической функцией экспериментальной, для раствора ПАВ ССГ/САРВ в соотношении 10/1 ($C = 20$ ммоль/л).

Так как наличие в растворах микрочастиц пыли осложняет определение размера мицелл, растворы ПАВ фильтровали через микрофильтр с размером пор 0,2 мкм. Стекломерную измерительную кювету непосредственно перед анализом многократно промывали свежеперегнанным ацетоном. На рисунке 2.3 в качестве примера приведена гистограмма распределения мицелл по размеру для раствора ССГ/САРВ в соотношении 10/1.

2.2.5. Определение солюбилизирующего действия поверхностно-активных веществ

Солюбилизацию парфюмерной композиции растворами ПАВ исследовали спектрофотометрическим методом. Спектрофотометрические измерения при длине волны $\lambda = 450$ нм проводили на спектрофотометре «Unico» (модель 1201, США), использовали кварцевые кюветы толщиной 1 см.

Сущность метода заключается в резком росте оптической плотности системы при превышении содержания отдушки выше предельной емкости соллюбилизации.

2.2.6. Методика получения модельных эмульсий

Для получения модельных эмульсий отдельно готовили водную и масляную фазы. Необходимое количество ПАВ или их смеси растворяли в воде и нагревали до 70⁰С. Структурообразователь (цетеариловый спирт), растворяли в масле (каприловый/каприновый триглицерид), полученную смесь нагревали до температуры 70⁰С. При перемешивании вводили масляную фазу в водную (t=70⁰С). Полученную смесь охлаждали до 55 – 60⁰С, не прекращая при этом перемешивания (скорость вращения 112-167 об/мин). Далее систему диспергировали в течение 1 минуты на гомогенизаторе (скорость вращения 4500 об/мин). Полученную эмульсию охлаждали до комнатной температуры при перемешивании (скорость вращения 196-200 об/мин).

2.2.7. Определение размеров капель эмульсии

Определение размеров капель осуществлялось при помощи оптического микроскопа «Nikon Eclipse E200», оснащенного цифровой камерой Color View II.

Для проведения измерений каплю эмульсии помещали на предметное стекло и накрывали покровным стеклом для микроскопии (стекла предварительно обезжиривали ацетоном). Размеры капель определяли прямым измерением по фотографиям при помощи программы Image Tool v.3. Для определения наивероятнейшего размера микрочастиц строили гистограмму в координатах число капель – радиус по результатам измерения не менее 250 капель.

2.2.8. Реологические исследования модельных эмульсий

Реологические свойства модельных эмульсий исследовали на ротационном вискозиметре RHEOTEST 2, работающем в режиме постоянной скорости деформации.

Рабочий узел вискозиметра представлен двумя коаксиальными цилиндрами, в зазор между которыми помещается исследуемая композиция. При изучении реологических свойств эмульсионных композиций используется внешний цилиндр – типа *S* и внутренний – типа *N*. Измерения проводят при 12 и 24 скоростях деформации (1-12 скорости на режимах *a* и *b*). Снимают показания в делениях шкалы индикаторного прибора при каждой скорости деформации. Значения скоростей деформации для каждого из используемых цилиндров приводятся в паспорте на прибор.

Расчет значений напряжения сдвига производится по формуле:

$$P = z \cdot \alpha, \quad (2.10)$$

где P – напряжение сдвига, 10^{-1} Па или дин/см²; z – константа цилиндра, 10^{-1} Па/дел. или дин/(см² дел.) шкалы (значение z для каждого из используемых цилиндров приводится в паспорте на прибор); α – число делений по шкале прибора.

Значения динамической вязкости исследуемой системы рассчитываются по формуле:

$$\eta = \frac{z \cdot \alpha}{\dot{\gamma}} \cdot 100, \quad (2.11)$$

где η – динамическая вязкость, мПа·с; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с⁻¹.

По полученным данным строили реологические кривые: зависимость скорости деформации от напряжения сдвига и зависимость вязкости от напряжения сдвига.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Особенности коллоидно-химического поведения бинарных и тройных смесей ПАВ на границе раствор-воздух

3.1.1. Коллоидно-химические характеристики исследуемых ПАВ на границе раствор-воздух

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ измеряли методом висящей капли. Полученные изотермы поверхностного натяжения водных растворов индивидуальных ПАВ приведены на рисунке 3.1.

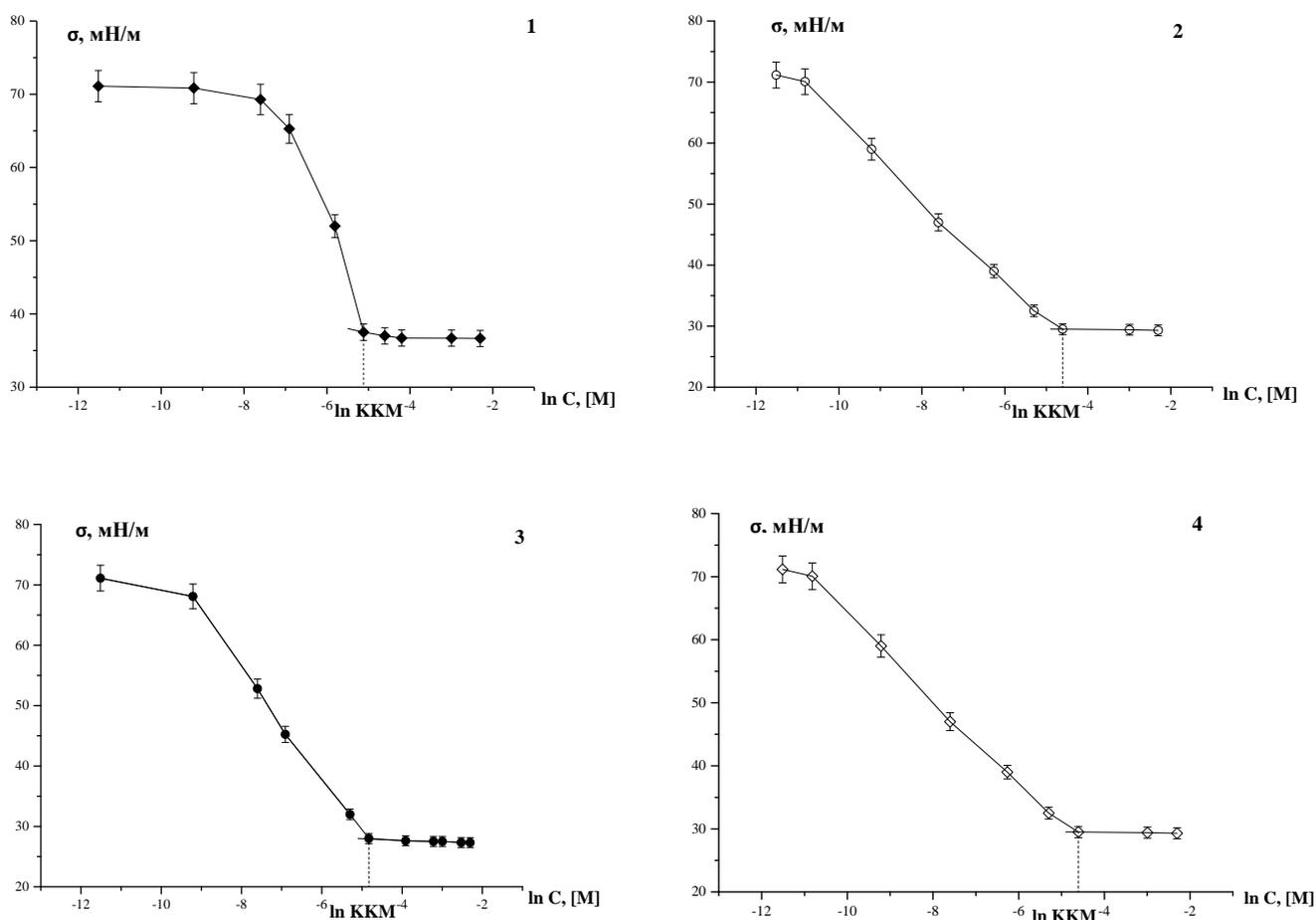


Рисунок 3.1 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ:
1- CAPB; 2- SDS; 3- CCG; 4- L2.

Изотермы поверхностного натяжения исследуемых ПАВ имеют вид, типичный для коллоидных ПАВ: при малых концентрациях ПАВ в растворе поверхностное натяжение снижается резко, но с ростом концентрации степень

его снижения уменьшается и при достижении ККМ σ стремится к постоянному значению.

Из рисунка 3.1. видно, что неионогенные ПАВ (ССГ и L2) снижают поверхностное натяжение сильнее, чем цвиттер-ионное и анионное ПАВ, что объясняется более сильной адсорбцией НПАВ на границе раствор-воздух вследствие их худшей растворимости в воде. Значения ККМ индивидуальных ПАВ определяли универсальным способом для всех ПАВ – как концентрацию, соответствующую излому на изотерме поверхностного натяжения.

В домицеллярной области концентраций изотермы поверхностного натяжения индивидуальных ПАВ были обработаны по уравнению Шишковского (3.1):

$$\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \cdot \ln(1 + K \cdot c) = \sigma_0 - b \cdot \ln(1 + K \cdot c), \quad (3.1)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды, мН/м; A_∞ – максимальная адсорбция (ёмкость монослоя), моль/м²; R – газовая постоянная, Дж/(К·моль); T – температура, К; b [мН/м] и K [л/моль] – константы уравнения Шишковского; c – концентрация ПАВ, моль/л. Константа K представляет собой константу адсорбционного равновесия.

В рамках уравнения Шишковского анализировали начальные участки изотерм, представленных на рисунке 3.1. Это связано с тем, что после достижения ККМ (выхода изотерм на плато) в растворе начинается процесс мицеллообразования и обработка изотерм по уравнению Шишковского не является корректной. Расчетные зависимости (пунктирные линии на рисунке 3.2) описывают экспериментальные данные с коэффициентами корреляции от 0,96 до 0,99.

Найденные значения констант уравнения Шишковского позволили определить параметры адсорбционных слоев индивидуальных ПАВ: максимальную адсорбцию A_∞ ; площадь, занимаемую одной молекулой в насыщенном слое s_0 и толщину адсорбционного слоя δ :

$$A_\infty = b / (RT), \quad (3.2)$$

$$s_0 = I / (N_A \cdot A_\infty), \quad (3.3)$$

где A_∞ - максимальная адсорбция (ёмкость монослоя), моль/м²; N_A – число Авогадро.

$$\delta = A_\infty \cdot M / \rho, \quad (3.4)$$

где M – молекулярная масса ПАВ, кг/моль; ρ – плотность ПАВ, кг/м³.

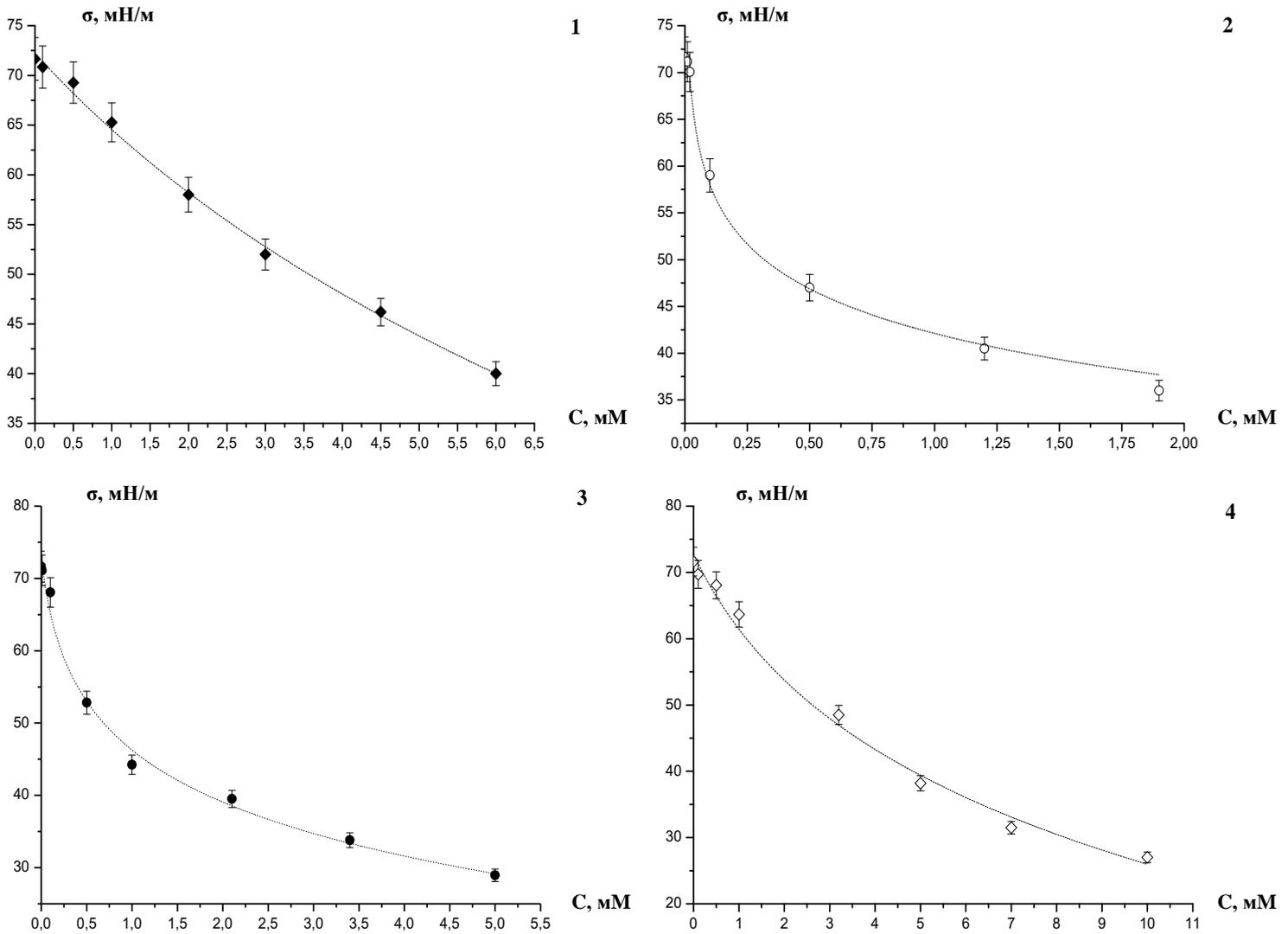


Рисунок 3.2 – Обработка по уравнению Шишковского начальных участков изотерм поверхностного натяжения водных растворов ПАВ: 1- CAPB; 2- SDS; 3- CCG; 4- L2.

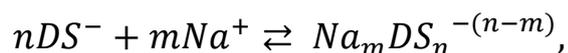
Параметры адсорбционных слоев индивидуальных ПАВ на границе раствор/воздух представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения параметров адсорбционных слоёв индивидуальных ПАВ на границе водный раствор - воздух

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

Полученные данные (таблица 3.1) свидетельствуют о том, что на границе водный раствор-воздух неионогенное ПАВ типа алкилполиглюкозида адсорбируется лучше с образованием более плотного монослоя вследствие того, что посадочная площадка его молекул существенно меньше, чем у остальных ПАВ. Толщина адсорбционного слоя ССГ достаточно высока, что, по-видимому, связано со стерическим фактором объемных молекул при адсорбции на поверхности.

Мицеллообразование в растворе додецилсульфата натрия можно представить уравнением:



где n – число агрегации.

Величина $\beta = m/n$ называется степенью связывания противоионов в мицеллах. Для нахождения степени связывания противоионов в мицеллах SDS изотерма поверхностного натяжения была обработана с использованием подхода, предложенного Русановым в статье [25]. Зависимость поверхностного натяжения раствора ПАВ от логарифма концентраций по обе стороны от ККМ аппроксимировалась прямыми линиями (рисунок 3.3).

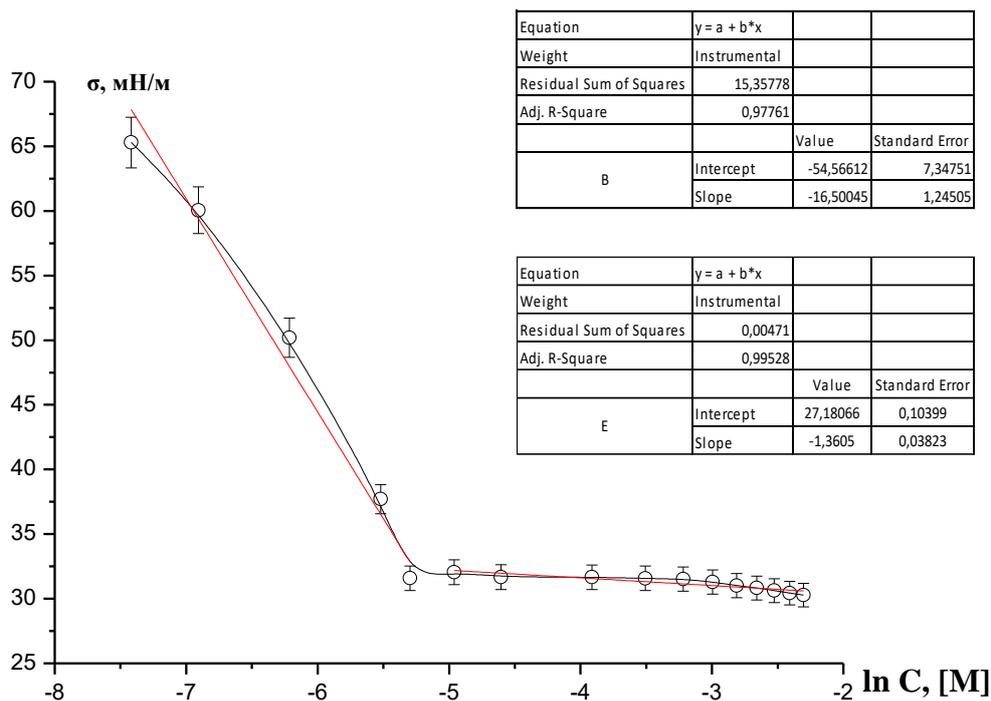


Рисунок 3.3 – Обработка изотермы поверхностного натяжения водных растворов SDS в рамках подхода Русанова.

Для расчета степени связывания противоионов в мицеллах β использовали уравнение (1.2), полученное авторами статьи [25]. Так как додецилсульфат натрия представляет собой 1-1 электролит, то правую часть можно представить в виде:

$$\frac{(d\sigma/d\ln c)_{\alpha=0}}{(d\sigma/d\ln c)_{\alpha=1}} = 2 / (1 - \beta).$$

Из экспериментальных данных следует: $(d\sigma/d\ln c)_{\alpha=0} = (16,5 \pm 1,0)$ мН/м и $(d\sigma/d\ln c)_{\alpha=1} = (1,36 \pm 0,20)$ мН/м, откуда $\beta = 0,83 \pm 0,01$. Полученное значение хорошо согласуется со значением, полученным в статье [25] и со значениями, полученными другими методами [140].

Аналогичным способом было получено значение числа агрегации в мицеллах неионогенного ПАВ - каприлил/каприл глюкозида ССГ (рис. 3.4).

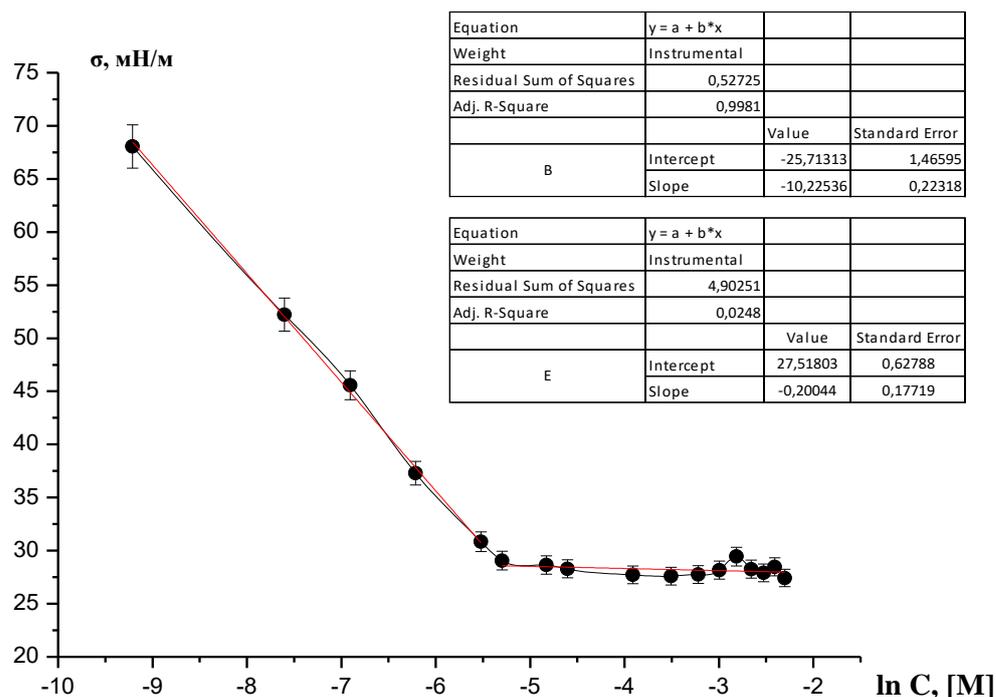


Рисунок 3.4 – Обработка изотермы поверхностного натяжения водных растворов ССГ в рамках подхода Русанова.

Тангенсы углов наклона линейных участков изотерм слева и справа от ККМ равны соответственно: $\left(\frac{d\sigma}{d\ln c}\right)_{\alpha=0} = (10,2 \pm 1,0)$ мДж/м² и $\left(\frac{d\sigma}{d\ln c}\right)_{\alpha=1} = (0,20 \pm 0,20)$ мДж/м². По уравнению (1.1) получено значение числа агрегации $n = 51$, что хорошо согласуется с данными, найденными для других НПАВ [25, 26, 141]. Например, в работе [26] число агрегации в мицеллах пентаэтиленгликоль-1-гексилового эфира, которое оценивалось по наклону кривой зависимости коэффициента диффузии от обратной концентрации, имеет значение 51.

3.1.2. Влияние состава бинарных смесей ПАВ на величину критической концентрации мицеллообразования

Для исследования влияния состава смеси водорастворимых ПАВ на мицеллообразование использовались водные растворы различных концентраций, содержащие два разнотипных ПАВ при мольных соотношениях 1/10, 1/5, 1/1, 5/1 и 10/1. Значения ККМ смесей определяли тензиометрическим методом по

изотермам поверхностного натяжения их растворов, примеры которых представлены на рисунке 3.5.

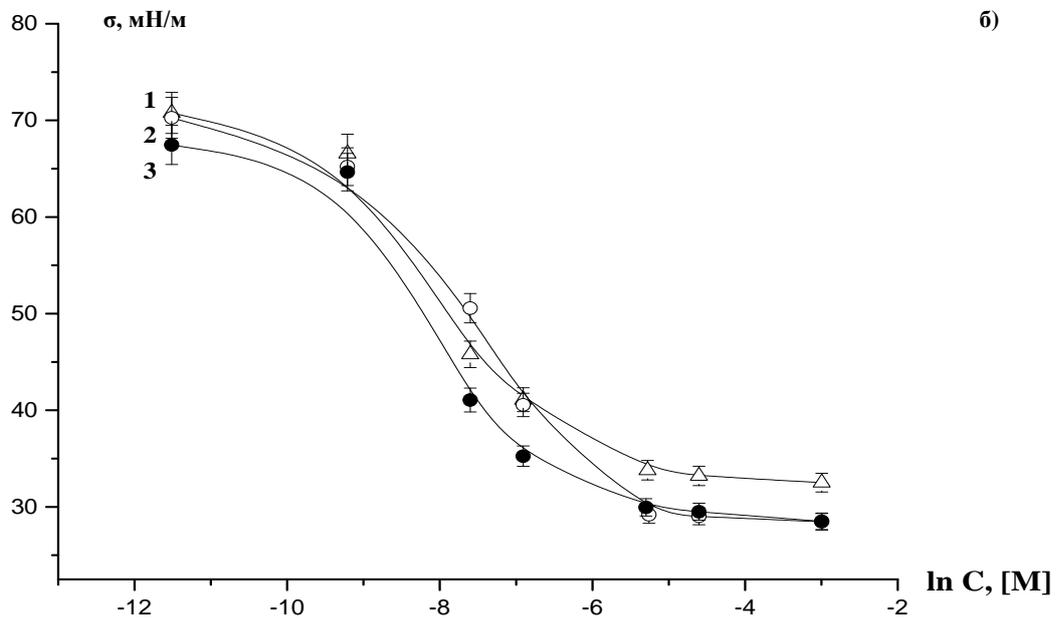
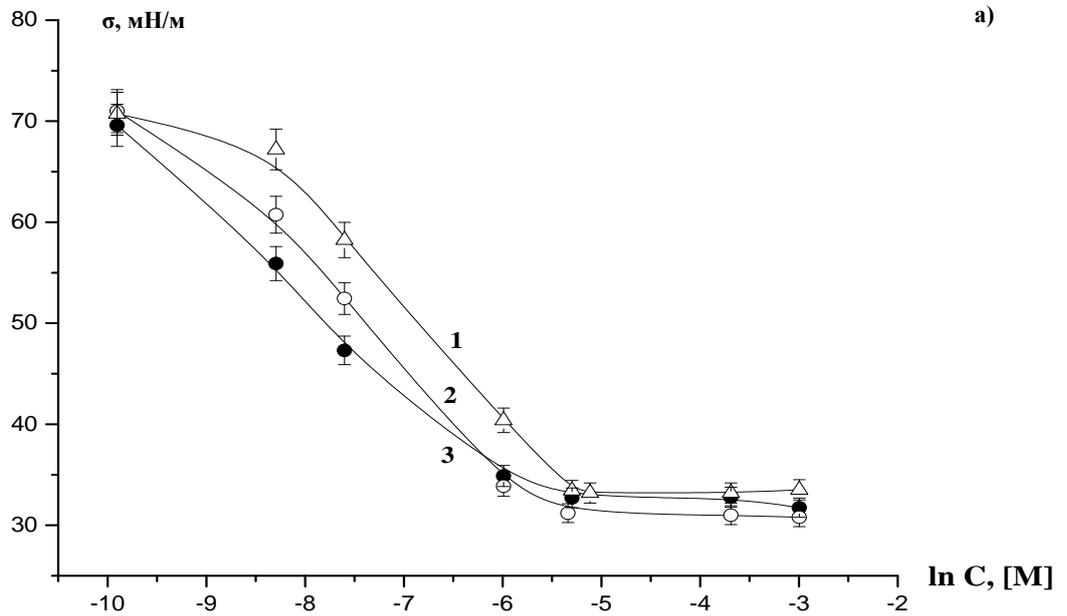


Рисунок 3.5 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов смесей ПАВ: а) CCG/SDS: 1- 1/5; 2- 5/1; 3- 1/1; б) CCG/CAPB: 1- 1/5; 2- 5/1; 3- 5/2.

С использованием найденных значений критической концентрации мицеллообразования строили зависимости ККМ от состава бинарных смесей, которые приведены на рисунках 3.6 и 3.7. Для рассмотренных систем можно отметить взаимное снижение ККМ, что свидетельствует о синергетическом эффекте.

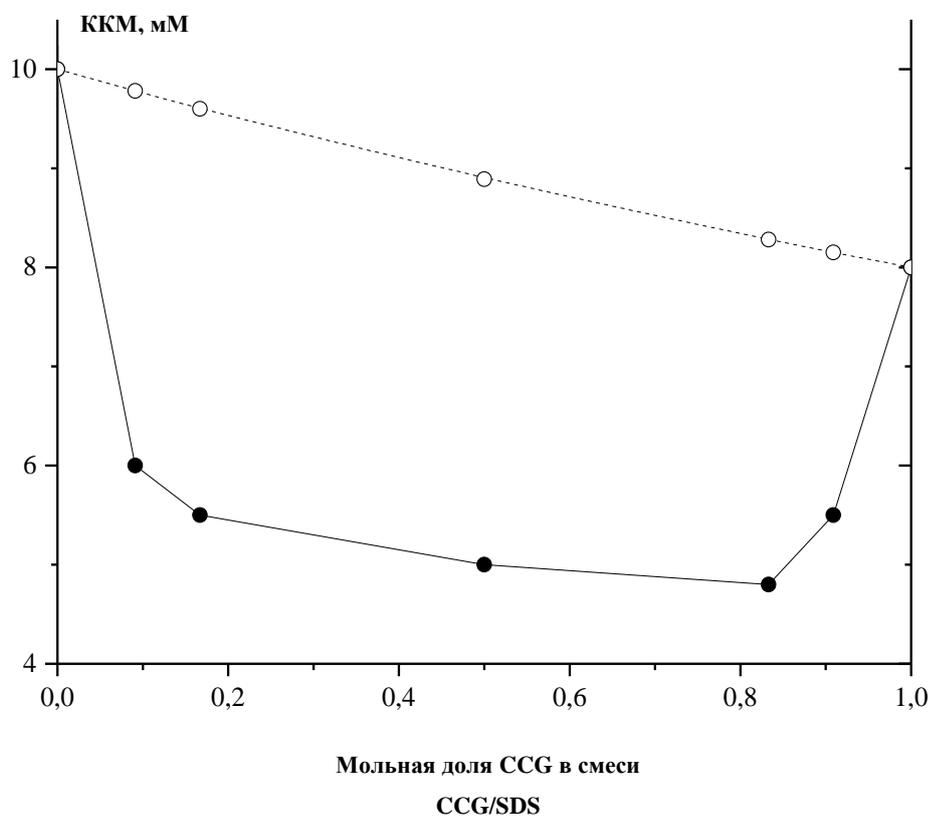


Рисунок 3.6 – Зависимость ККМ от состава смесей ПАВ ССГ/SDS.

Экспериментально полученные значения ККМ сопоставляли со значениями, рассчитанными по уравнению Ланге-Бека (1.4) в предположении идеального смешения, т.е. коэффициенты активности каждого ПАВ в мицелле принимались равными 1, а силы взаимодействия между разнотипными и однотипными компонентами считались одинаковыми. Зависимости ККМ, рассчитанных в предположении идеального смешения, от состава смесей обозначены на рисунках 3.6 и 3.7 пунктирной линией.

Для всех смесей экспериментальные значения ККМ оказались меньше, чем рассчитанные по уравнению Ланге-Бека, что свидетельствует об отрицательном отклонении от идеального поведения, что, вероятно, связано с взаимным притяжением ПАВ в смешанных мицеллах.

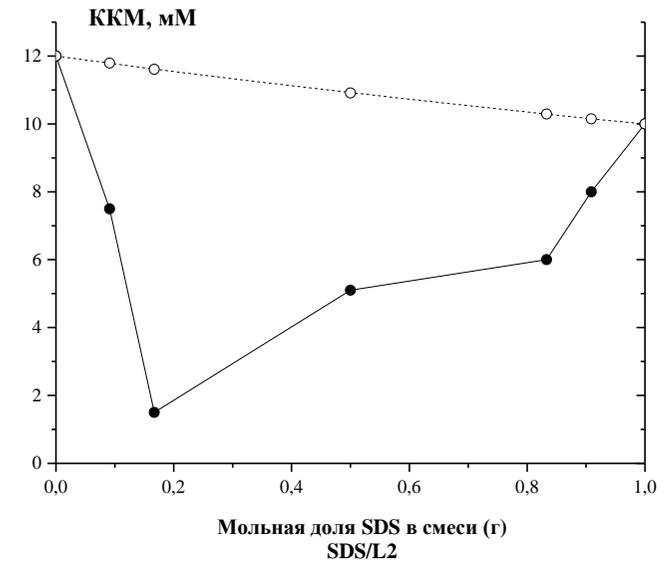
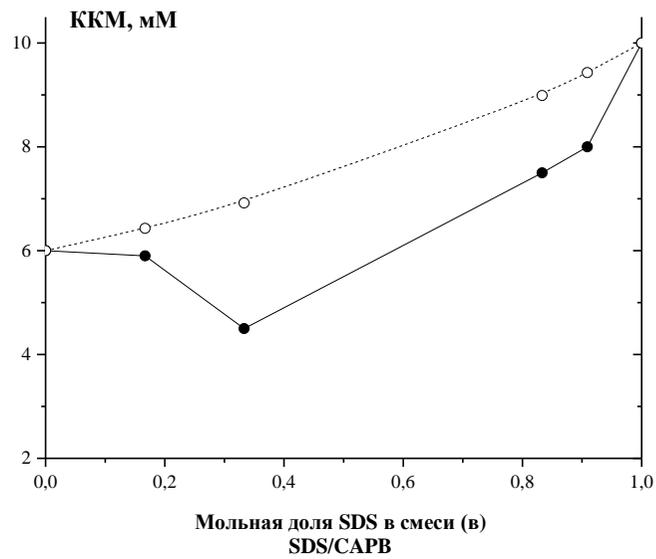
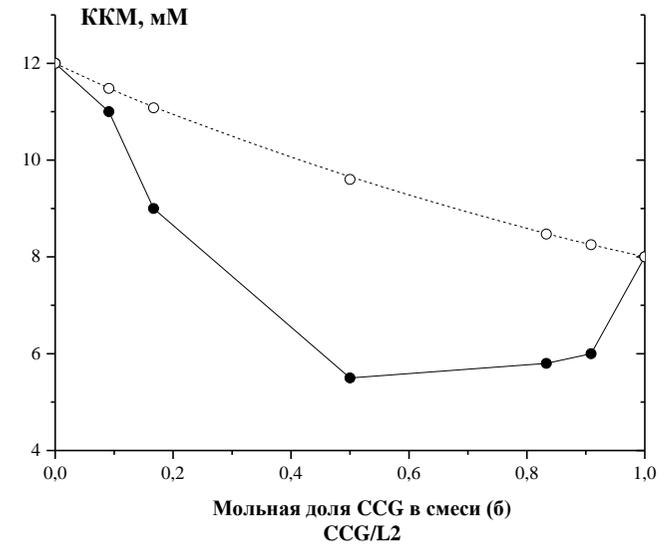
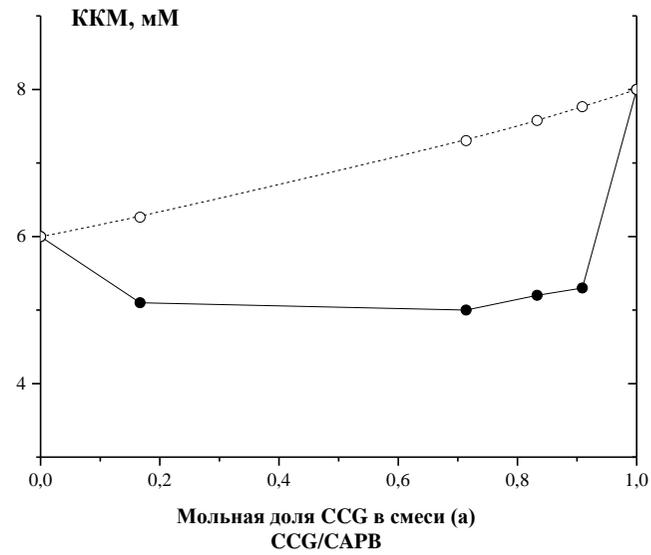


Рисунок 3.7 – Зависимость ККМ от состава смесей ПАВ: а) CCG/CAPB; б) CCG/L2; в) SDS/CAPB; г) SDS/L2.

Наиболее существенное отклонение характерно для смесей АПАВ с НПАВ (ССГ и L2), компоненты которых имеют близкие значения ККМ, что хорошо согласуется с литературными данными [86, 89].

Оценку состава мицелл и характера взаимодействий молекул ПАВ в смешанных мицеллах проводили с использованием термодинамического подхода Рубина, в основе которого лежит теория регулярных растворов. Модель с успехом используется при анализе поведения мицеллярных растворов смесей ПАВ разной природы [38-42].

Зная значения ККМ отдельных компонентов и их смеси, состав смешанных мицелл можно найти, решая численным методом уравнение:

$$(x_1^m)^2 \ln \left[\frac{\alpha_1 C_{12}}{x_1^m C_1} \right] / (1 - x_1^m)^2 \ln \left[\frac{(1 - \alpha_1) C_{12}}{(1 - x_1^m) C_2} \right] = 1 \quad (3.5),$$

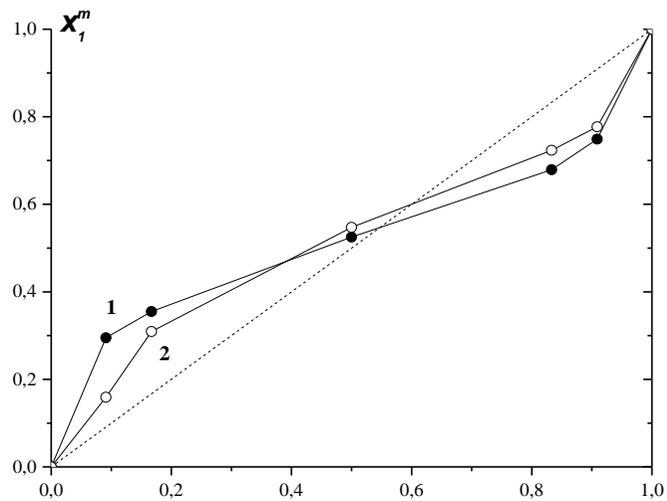
где α_1 и $(1 - \alpha_1)$ – мольные доли ПАВ 1 и 2 в смеси; x_1^m и $(1 - x_1^m)$ – мольные доли ПАВ 1 и 2 в мицелле; C_{12} – ККМ смеси; C_1 и C_2 – ККМ ПАВ 1 и 2, соответственно.

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

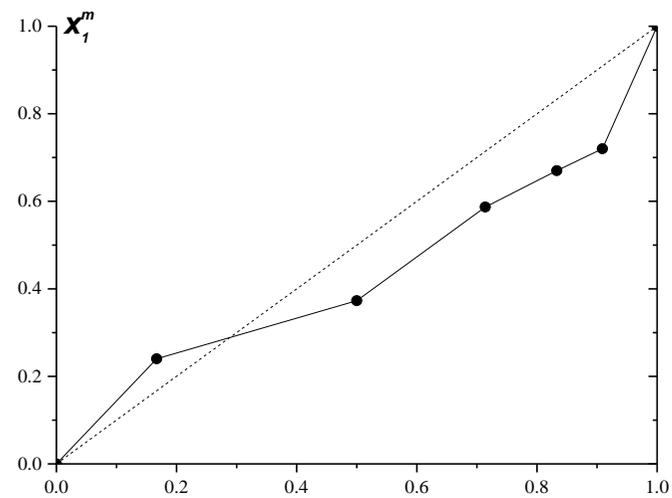
$$\beta_m = \ln[\alpha_1 C_{12} / (x_1^m C_1)] / [(1 - x_1^m)^2] \quad (3.6).$$

Зависимости мольной доли ПАВ в мицеллах от состава бинарных смесей ПАВ представлены на рисунке 3.8. Пунктирная линия на рисунках соответствует одинаковому составу исходной бинарной смеси и мицелл ПАВ, сплошная – результат расчета по уравнению (3.5).

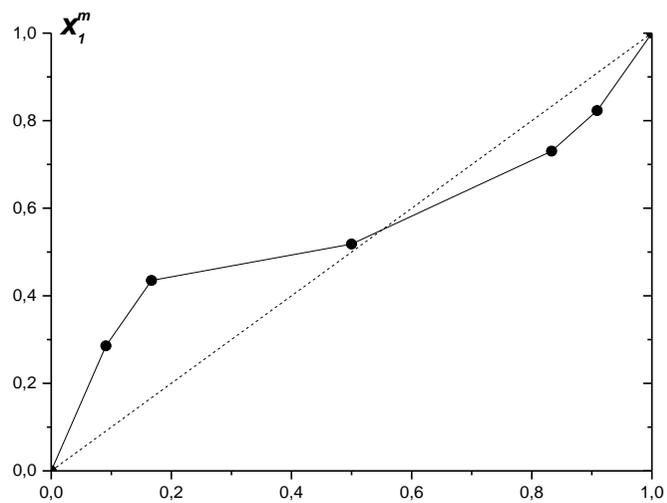
Для всех рассмотренных бинарных систем ПАВ кривые зависимости мольной доли ПАВ₁ (ССГ или SDS) в мицелле от его мольной доли в растворе имеют S-образную форму, что говорит о неидеальном поведении молекул ПАВ в мицеллах, а конкретно, об аттракционном взаимодействии полярных



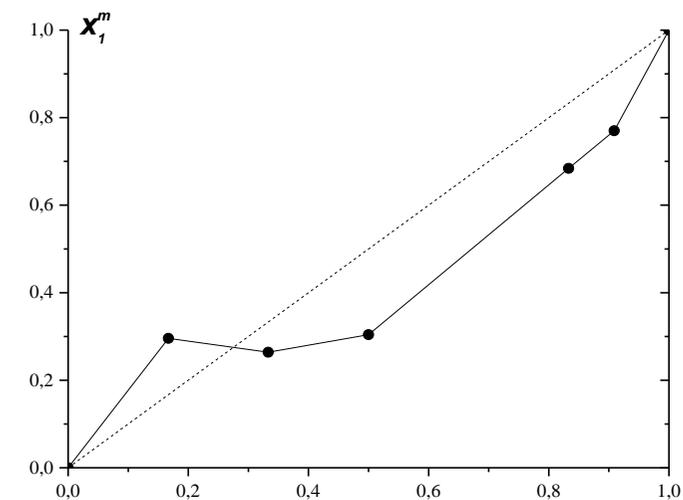
Мольная доля CCG в смеси (а)
1) CCG/SDS; 2) CCG/L2



Мольная доля CCG в смеси (б)
CCG/CAPB



Мольная доля SDS в смеси (в)
SDS/L2



Мольная доля SDS в смеси (г)
SDS/CAPB

Рисунок 3.8 – Зависимость состава мицелл от состава смесей ПАВ: а) 1- CCG/SDS; 2-CCG/L2; б) CCG/CAPB в) SDS/ L2; г) SDS/CAPB.

групп [43]. С увеличением содержания ПАВ₁ в растворе его мольная доля в мицелле возрастает. Точка, в которой состав мицелл равен составу исходной смеси соответствует оптимальному составу смеси. Подобные S-образные зависимости были получены для бинарных смесей SDS с оксиэтилированным НПAB C₁₂E₈ [59], β-додецилмальтозидом [60], алкилполиглюкозидами [88] и др.

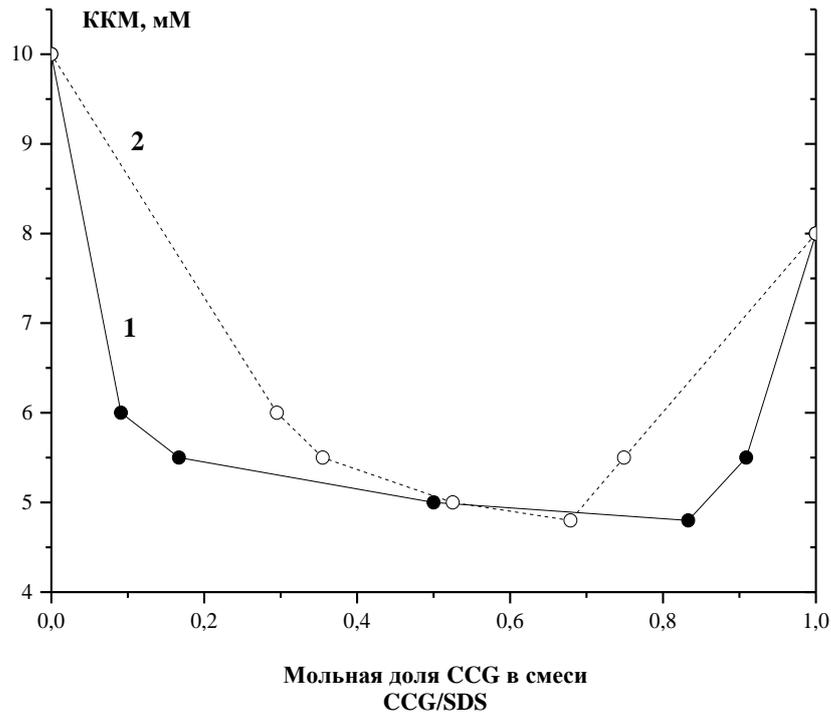


Рисунок 3.9 – Зависимость ККМ от мольной доли ССГ в растворе (1) и от его мольной доли в мицеллах (2) для смесей ССГ/SDS.

Для рассмотренных бинарных смесей сравнивали между собой зависимости ККМ смесей от мольной доли ПАВ₁ в растворе и в смешанных мицеллах (рисунки 3.9 и 3.10). Для смесей, включающих ССГ, видно, что кривые соприкасаются в точках, соответствующих оптимальному составу. Таким образом, вначале мольная доля ССГ в мицеллах превышает его мольную долю в растворе, после достижения оптимального соотношения компонентов содержание ССГ становится больше в растворе. Аналогичные зависимости описаны, например, для бинарных смесей SDS с оксиэтилированным НПAB C₈E₄ [50].

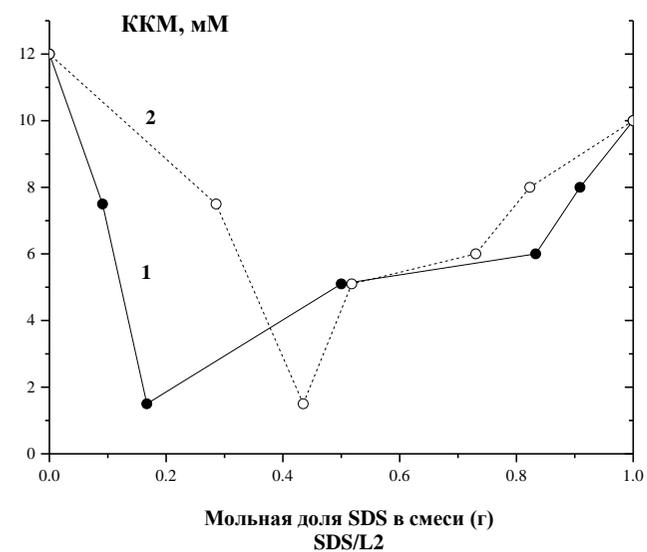
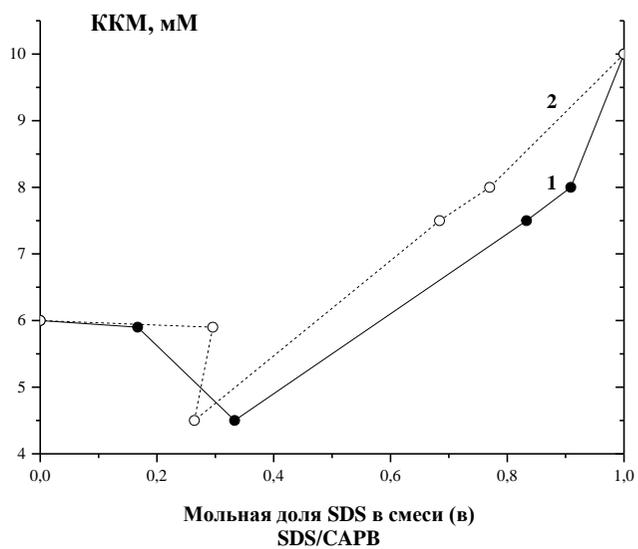
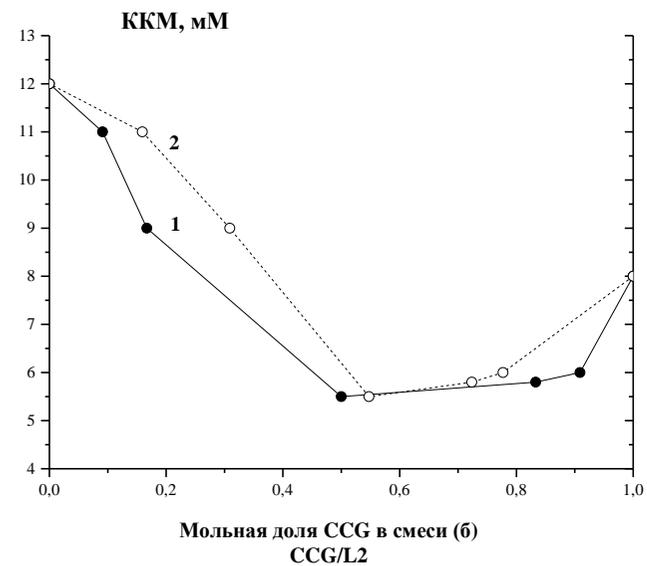
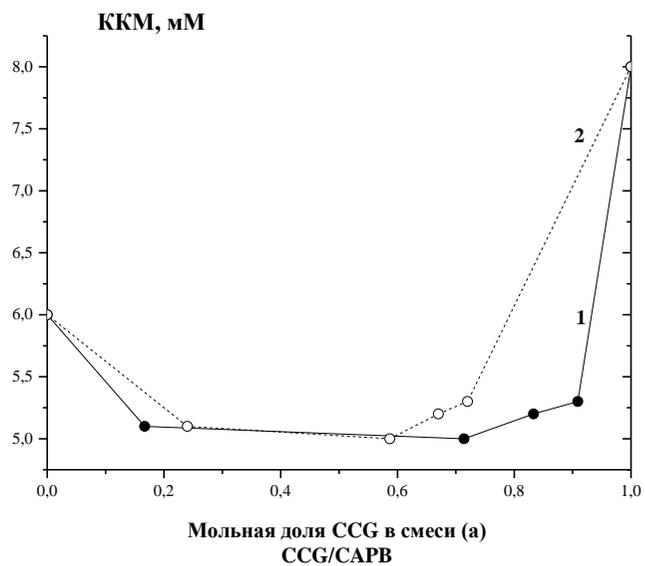


Рисунок 3.10 – Зависимость ККМ от мольной доли ПАВ в растворе (1) и от мольной доли его в мицеллах (2):
а) CCG/CAPB; б) CCG/L2; в) SDS/CAPB; г) SDS/L2.

Рассчитанные по уравнению (3.2) значения параметра межмолекулярного взаимодействия приведены в таблице 3.2. Согласно теории регулярных растворов [42], коэффициенты активности ПАВ₁ и ПАВ₂ в смешанной мицелле связаны с параметром взаимодействия β_m следующими соотношениями:

$$f_1^m = \exp[\beta_m(1 - x_1^m)^2] \quad (3.7);$$

$$f_2^m = \exp[\beta_m(x_1^m)^2] \quad (3.8).$$

Уравнение (3.9) позволяет определить избыточную энергию Гиббса образования смешанных мицелл G_m^E :

$$G_m^E = RT(x_1^m \ln f_1^m + x_2^m \ln f_2^m) \quad (3.9).$$

Таблица 3.2 – Характеристики смешанного мицеллообразования в бинарных смесях ПАВ

Смесь ПАВ ₁ /ПАВ ₂	α_1	C_{12} , ммоль/л	x_1^m	β_m	f_1^m	f_2^m	G_m^E , кДж/моль
	0	10,0	0	-	-	-	-
	0,091	6,0	0,295	-2,89	0,231	0,774	-1,52
	0,167	5,5	0,355	-2,72	0,323	0,710	-1,54
CCG(1)/SDS(2)	0,500	5,0	0,525	-2,30	0,595	0,531	-1,42
	0,833	4,8	0,679	-2,97	0,736	0,254	-1,60
	0,909	5,5	0,749	-2,87	0,834	0,200	-1,34
	1	8,0	1	-	-	-	-

Продолжение таблицы 3.2

Смесь ПАВ ₁ /ПАВ ₂	α_1	C_{12} , ммоль/л	x_1^m	β_m	f_1^m	f_2^m	G_m^E , кДж/моль
ССГ(1)/САРВ(2)	0	6,0	0	-	-	-	-
	0,167	5,1	0,240	-1,45	0,434	0,920	-0,65
	0,500	11,0	0,373	0,09	1,036	1,013	0,05
	0,714	5,0	0,587	-1,61	0,761	0,575	-0,96
	0,833	5,2	0,670	-1,95	0,808	0,416	-1,07
	0,909	5,3	0,720	-2,28	0,837	0,307	-1,14
	1	8,0	1	-	-	-	-
ССГ(1)/L2(2)	0	12,0	0	-	-	-	-
	0,091	11,0	0,159	-0,34	0,785	0,991	-0,11
	0,167	9,0	0,309	-1,05	0,607	0,905	-0,55
	0,500	5,5	0,547	-2,27	0,628	0,506	-1,39
	0,833	5,8	0,724	-2,36	0,835	0,291	-1,17
	0,909	6,0	0,777	-2,63	0,877	0,204	-1,13
	1	8,0	1	-	-	-	-
SDS(1)/САРВ(2)	0	6,0	0	-	-	-	-
	0,167	5,9	0,296	-0,82	0,665	0,931	-0,42
	0,333	4,5	0,264	-2,32	0,284	0,851	-1,12
	0,500	9,0	0,304	0,81	1,480	1,078	0,42
	0,833	7,5	0,684	-0,89	0,915	0,658	-0,48
	0,909	8,0	0,770	-1,08	0,945	0,527	-0,47
	1	10,0	1	-	-	-	-

Продолжение таблицы 3.2

Смесь ПАВ ₁ /ПАВ ₂	α_1	C_{12} , ммоль/л	x_1^m	β_m	f_1^m	f_2^m	G_m^E , кДж/моль
SDS(1)/L2(2)	0	12,0	0	-	-	-	-
	0,091	7,5	0,286	-2,81	0,239	0,795	-1,42
	0,167	1,5	0,435	-8,94	0,057	0,184	-5,44
	0,500	5,1	0,518	-3,05	0,492	0,441	-1,89
	0,833	6,0	0,730	-5,21	0,685	0,062	-2,54
	0,909	8,0	0,823	-3,96	0,884	0,069	-1,43
	1	10,0	1	-	-	-	-

Для большинства рассмотренных бинарных систем за исключением смесей CCG/CAPB в соотношении 1/1 и SDS/CAPB в соотношении 1/1 получены отрицательные параметры взаимодействия β_m , что указывает на существование взаимного притяжения молекул ПАВ разной природы в мицеллах. В случае смесей CCG/CAPB и CCG/L2 увеличение содержания CCG в растворе приводит к увеличению его мольной доли в смешанных мицеллах и увеличению параметра взаимодействия по абсолютной величине. Для смесей CCG/SDS, SDS/CAPB и SDS/L2 однозначной зависимости между составом смеси и величиной параметра взаимодействия нет.

Можно отметить, что при всех изученных соотношениях CCG взаимодействует сильнее с анионным ПАВ SDS, чем с неионогенным ПАВ L2. Сходное поведение описано для смесей *n*-додецил- β -D-мальтозида с анионным ПАВ (SDS) и неионогенным ПАВ (додециловый эфир пентаэтиленгликоля) [96]. Это связано с тем, что синергизм в смесях НПAB/АПAB обусловлен главным образом ион-дипольными взаимодействиями полярных групп ПАВ, в то время как для смесей НПAB/НПAB превалирующую роль играют более слабые диполь-дипольные и лондоновские взаимодействия.

Наибольшие значения параметров взаимодействия по абсолютной величине среди рассмотренных смесей наблюдаются в системах CCG/SDS и

SDS/L2, что указывает на более сильные взаимодействия между молекулами по сравнению с остальными парами ПАВ. По-видимому, добавление НПАВ (CCG и L2) способствует вовлечению АПАВ в мицеллы, что приводит к уменьшению взаимного отталкивания одноименно заряженных групп и уменьшению поверхностной плотности заряда. При внедрении молекул НПАВ между ионами АПАВ, по-видимому, имеют место силы притяжения углеводородных радикалов и образование водородных связей с атомами кислорода полярных заряженных групп (этоксильными/гидроксильными), что снижает электростатическое отталкивание. Кроме того, следует отметить, что внутри мицеллы притяжение между молекулами анионного ПАВ SDS и неионогенного этоксилированного ПАВ L2 сильнее, чем между молекулами анионного ПАВ SDS и неионогенного ПАВ типа АПГ (CCG).

Критерием синергизма при мицеллообразовании в бинарных смесях ПАВ является выполнение двух условий: 1) $\beta_m < 0$; 2) $|\beta_m| > |\ln C_1/C_2|$ [43]. Среди рассмотренных систем им удовлетворяют все смеси CCG/SDS, смеси CCG/CAPB за исключением соотношения 1/1, смеси CCG/L2 за исключением соотношения 1/5, все смеси SDS/L2 и смесь SDS/CAPB в соотношении 1/2.

Приведенные в таблице 3.2 значения коэффициентов активности f_1^m и f_2^m ПАВ₁ и ПАВ₂, меньшие единицы (за исключением смесей CCG/CAPB 1/1 и SDS/CAPB 1/1), свидетельствуют об отклонении от идеальности при образовании смешанных мицелл. Отрицательное отклонение от идеального поведения при смешанном мицеллообразовании подтверждается также изменением избыточной энергии Гиббса G^E в зависимости от состава смеси. В большинстве рассмотренных систем термодинамически более выгодно образование смешанных мицелл при концентрациях, меньших по сравнению с ККМ индивидуальных ПАВ, что соответствует литературным данным [54, 90].

3.1.3. Мицеллообразование в растворах тройных смесей ПАВ

Тройные смеси ПАВ для исследования их поведения на границе раствор-воздух готовили на основе бинарной смеси ССГ/SDS в соотношении 5/1, параметр взаимодействия молекул в которой наибольший по абсолютной величине ($\beta_m = -2,97$) среди рассмотренных систем ССГ/SDS. Содержание третьего компонента (L2 или CAPB) в тройных смесях варьировалось. Такие тройные смеси интересны, например, в качестве компонентов пеномоющих композиций (шампуни, гели для душа и т.д.). На рисунках 3.11 и 3.12 представлены изотермы поверхностного натяжения растворов тройных смесей ССГ/SDS/L2 и ССГ/SDS/CAPB, по которым тензиометрическим методом были определены значения ККМ (таблица 3.3).

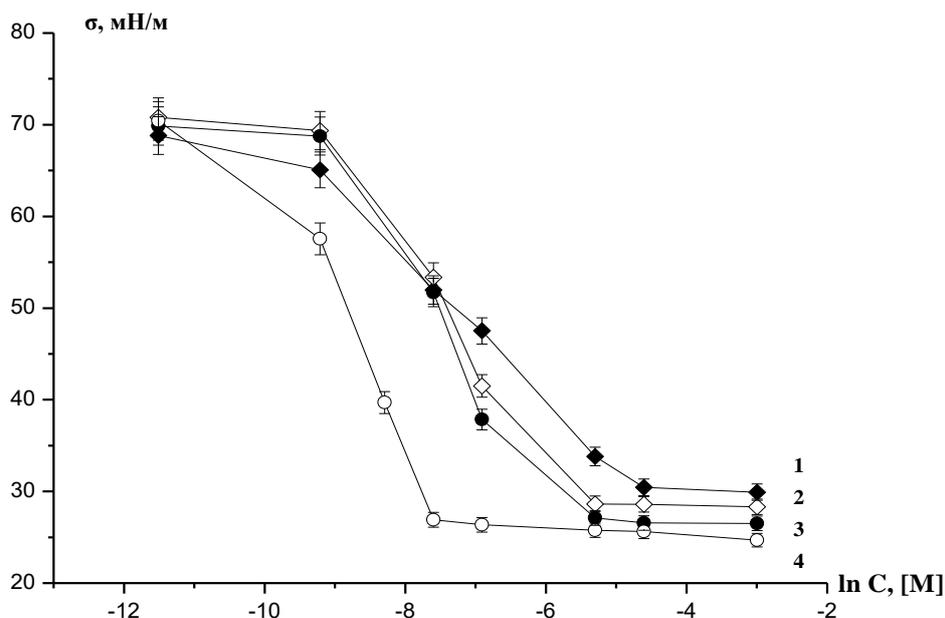


Рисунок 3.11 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов тройных смесей ПАВ ССГ/SDS/L2: 1- 5/1/0,2; 2- 5/1/1; 3- 5/1/2; 4- 5/1/5.

В случае тройных смесей ССГ/SDS/L2 минимальное значение поверхностного натяжения и величина ККМ уменьшаются с увеличением содержания НПАВ L2 в системе и достигают минимальных величин при соотношении компонентов 5/1/5.

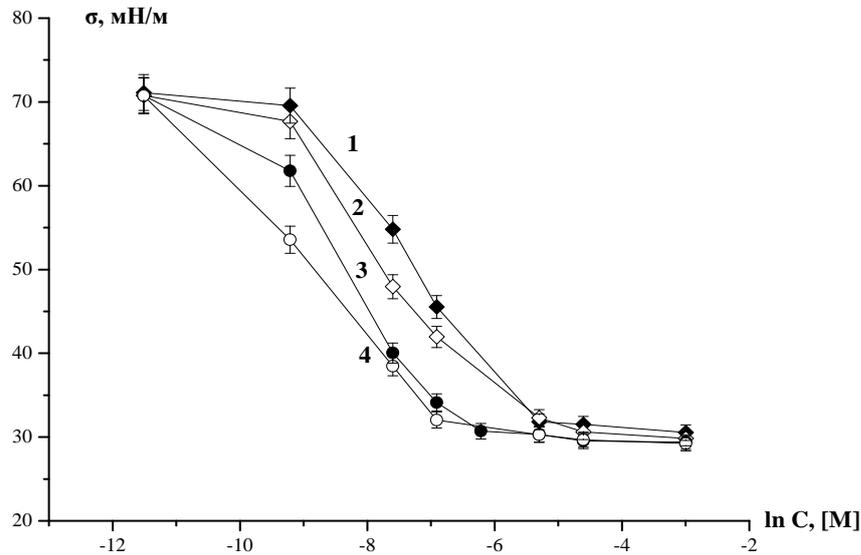


Рисунок 3.12 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов тройных смесей ПАВ CCG/SDS/CAPB: 1- 5/1/0,2; 2- 5/1/1; 3- 5/1/2; 4- 5/1/5.

Для тройных смесей CCG/SDS/CAPB зависимость поверхностного натяжения и величины ККМ от состава неоднозначная. Среди рассмотренных систем минимальное значение ККМ имеет смесь при соотношении компонентов 5/1/2.

Таблица 3.3 – Значения ККМ тройных смесей ПАВ

Смесь	ККМ _{тенз.} , ммоль/л	ККМ _{идеал.} , ммоль/л
CCG/SDS/L2		
5/1/0,2	9,5	8,4
5/1/1	5,3	8,7
5/1/2	5,0	9,0
5/1/5	0,5	9,6
CCG/SDS/CAPB		
5/1/0,2	5,0	8,2
5/1/1	7,2	7,9
5/1/2	2,0	7,6
5/1/5	2,5	7,1

Значения ККМ, найденные тензиометрическим методом, сравнивали со значениями, рассчитанными по уравнению Ланге-Бека (1.4) в предположении идеального смешения. Экспериментальные значения ККМ для рассмотренных

систем оказались меньше, чем рассчитанные по уравнению Ланге-Бека, что указывает на отрицательное отклонение от идеального поведения, при образовании смешанных мицелл.

Для описания поведения тройных смесей использовали «псевдобинарный» подход Рубина [78-81]. В данном подходе тройную смесь рассматривают как двойную систему, когда за первый компонент принимают любое индивидуальное ПАВ, а за второй компонент - оставшуюся пару ПАВ. Таким образом, в уравнении (3.5) за C_1 принимали поочередно ККМ каждого из индивидуальных ПАВ, за C_2 – ККМ оставшейся бинарной смеси ПАВ, а за C_{12} – ККМ тройной смеси. Расчеты проводили для тройных смесей CCG/SDS/L2 в соотношении 5/1/5 и CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2, которым соответствуют минимальные значения ККМ.

Для применения подхода Рубина к тройным смесям использовали значения ККМ и параметры взаимодействия между ПАВ в бинарных смесях, входящих в тройную смесь, полученные ранее (см. раздел 3.2). Результаты расчетов параметров взаимодействия между ПАВ и состав мицелл в выбранных тройных смесях приведены в таблице 3.4.

Все найденные термодинамические параметры взаимодействия между ПАВ в мицелле являются отрицательными, что свидетельствует о притяжении молекул ПАВ в смешанных мицеллах, образующихся в растворах тройных смесей ПАВ. Для тройной смеси CCG/SDS/L2 в соотношении 5/1/5 параметр β_m , рассчитанный при рассмотрении бинарной смеси SDS/L2 как индивидуального ПАВ, несколько ниже по абсолютной величине двух других параметров. Также можно отметить, что для всех случаев параметры взаимодействия в тройной смеси ближе всего по абсолютной величине (см. табл. 3.2) к параметру взаимодействия в бинарной смеси SDS/L2 в соотношении 1/5 ($\beta_m = -8,94$). Это означает, по-видимому, что явление синергизма в данной тройной смеси в большей степени обусловлено взаимодействием между SDS и L2.

Таблица 3.4 – Характеристики смешанного мицеллообразования в тройных смесях ПАВ

Смесь ПАВ ₁ / (ПАВ ₂ /ПАВ ₃)	α_1	ККМ _{см.} C_{123} , ммоль/л	x_1^m	β_m
CCG/SDS/L2 в соотношении 5/1/5				
CCG / (SDS/L2)	0,455	0,5	0,401	-7,39
SDS / (CCG/L2)	0,091	0,5	0,399	-12,42
L2 / (CCG/SDS)	0,455	0,5	0,457	-10,80
CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2				
CCG / (SDS/CAPB)	0,625	2,0	0,495	-4,52
SDS / (CCG/CAPB)	0,125	2,0	0,332	-5,82
CAPB / (CCG/SDS)	0,250	2,0	0,395	-4,25

Для тройной смеси CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2 значения параметра взаимодействия несильно различаются между собой по абсолютному значению, но превышают значения параметров взаимодействия в бинарных смесях, входящих в рассмотренную тройную систему (см. таблицу 3.2).

Как видно из данных таблицы 3.4, полученные значения x_1^m и β_m зависят от выбора пары ПАВ, которую рассматривают при расчетах как индивидуальное ПАВ. Аналогичные случаи описаны в литературе для других смесей ПАВ [78-81]. Несовпадение рассчитанных значений β_m для рассмотренных систем объясняется разницей между ККМ исследуемых индивидуальных ПАВ [81].

Состав смешанных мицелл и значение ККМ в растворах тройных смесей ПАВ (таблица 3.5) также рассчитывали с помощью подхода Рубина-Холланда [38]. Для этого решали систему уравнений:

$$x_1 f_1 C_1 = \alpha_1 C_{123} \quad (3.11);$$

$$x_2 f_2 C_2 = \alpha_2 C_{123} \quad (3.12);$$

$$(1 - x_1 - x_2)f_3C_3 = (1 - \alpha_1 - \alpha_2)C_{123} \quad (3.13);$$

$$\frac{1}{C_{123}} = \frac{\alpha_1}{f_1C_1} + \frac{\alpha_2}{f_2C_2} + \frac{1-\alpha_1-\alpha_2}{f_3C_3} \quad (3.14).$$

Коэффициенты активности молекул ПАВ в смешанных мицеллах выражали, используя уравнение:

$$\ln f_i = \sum_{j=1}^n (j \neq i) \beta_{ij} x_j^2 + \sum_{j=1}^n (i \neq j \neq k) \sum_{k=1}^{j-1} (\beta_{ij} + \beta_{ik} - \beta_{jk}) x_j x_k \quad (3.15),$$

где β_{ij} – параметр взаимодействия между компонентами i и j ; x_j – мольная доля j -го компонента в смешанной мицелле.

Таблица 3.5 – Характеристики смешанного мицеллообразования в тройных смесях ПАВ, рассчитанные по теории Рубина-Холланда

Смесь ПАВ ₁ /ПАВ ₂ /ПАВ ₃	α_1	C_1 , ммоль/л	β_{12}	x_1^m	ККМ _{см.}
	α_2	C_2 , ммоль/л	β_{13}	x_2^m	C_{123} ,
	α_3	C_3 , ммоль/л	β_{23}	x_3^m	ммоль/л
CCG/SDS/L2 в соотношении 5/1/5	0,455	8,0	-2,97	0,167	2,3
	0,091	10,0	-2,27	0,359	
	0,455	12,0	-8,94	0,474	
CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2	0,625	8,0	-2,97	0,484	4,3
	0,125	10,0	-1,61	0,214	
	0,250	6,0	-2,32	0,302	

Значения ККМ, рассчитанные по теории Рубина-Холланда, оказались выше значений, полученных экспериментально. Следует отметить, что ККМ тройных смесей по Рубину-Холланду, как и экспериментально полученные ККМ, ниже, чем значения ККМ, найденные в предположении идеального смешения. Кроме того, составы смешанных мицелл и растворов, как и в случае бинарных смесей, не совпадают, что свидетельствует о неидеальном поведении рассмотренных систем. В растворе тройной смеси ПАВ CCG/SDS/L2 в соотношении 5/1/5 в смешанных мицеллах преобладает НПАВ L2, а в растворе CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2 – НПАВ CCG.

3.1.4. Исследование взаимодействий молекул ПАВ в смешанных адсорбционных слоях на границе раствор-воздух

Для описания процесса адсорбции ПАВ на границе смешанный раствор-воздух использовали подход Розена с сотр. [44]. Согласно подходу Розена, состав смешанных адсорбционных слоев и параметры взаимодействия в смешанных слоях вычисляются из уравнений, аналогичных (3.5) и (3.6):

$$(x_1^\sigma)^2 \ln \left[\frac{\alpha_1 C_{12}^\sigma}{x_1^\sigma C_1^\sigma} \right] = (1 - x_1^\sigma)^2 \ln \left[\frac{\alpha_2 C_{12}^\sigma}{(1 - x_1^\sigma) C_2^\sigma} \right] \quad (3.16),$$

где x_1^σ и $(1 - x_1^\sigma)$ - мольная доля ПАВ₁ и ПАВ₂ в адсорбционном слое; α_1, α_2 - мольные доли ПАВ₁ и ПАВ₂ в смеси; C_1^σ, C_2^σ - концентрация растворов ПАВ₁ и ПАВ₂ при заданном значении поверхностного натяжения; C_{12}^σ - концентрация раствора смеси ПАВ при заданном значении поверхностного натяжения.

$$\beta_\sigma = \ln \left[\alpha_1 C_{12}^\sigma / (x_1^\sigma C_1^\sigma) \right] / \left[(1 - x_1^\sigma)^2 \right] \quad (3.17).$$

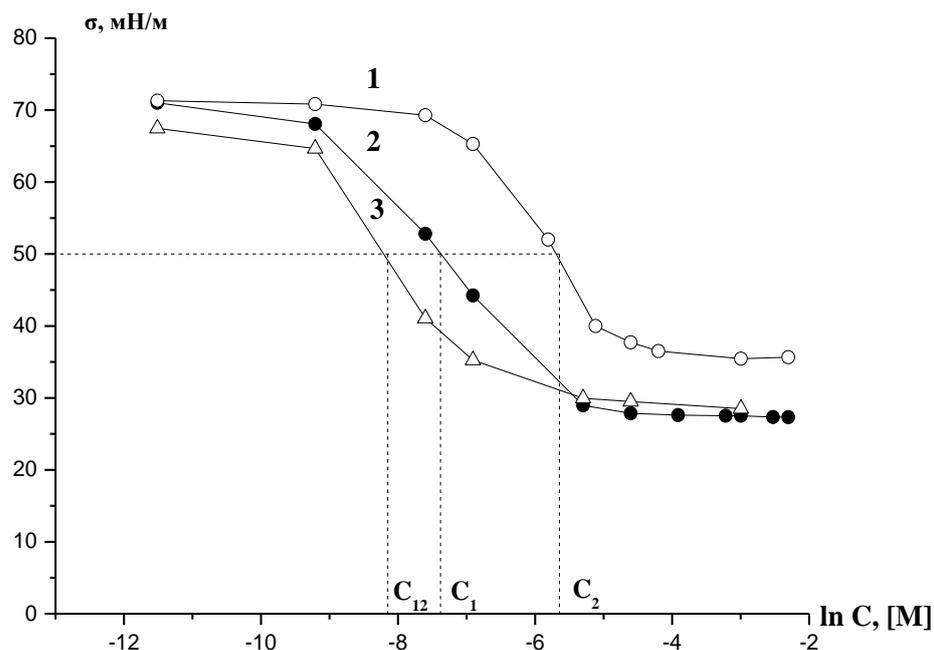


Рисунок 3.13 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов: 1- CAPB; 2- CCG; 3- CCG/CAPB 5/2.

Для расчета состава смешанного адсорбционного слоя и параметра взаимодействия β_σ на изотермах поверхностного натяжения (рисунок 3.13) проводили секущие $\sigma = \text{const}$ и по точкам пересечения находили концентрации

растворов индивидуальных ПАВ (C_1^σ, C_2^σ) и их смешанных растворов (C_{12}^σ), при которых достигается выбранное значение поверхностного натяжения. Исследования проводили для трех сечений: 60, 50, 40 мН/м – для смесей CCG/SDS, CCG/CAPB, SDS/CAPB и CCG/L2, а также 50, 40, 30 мН/м для смесей SDS/L2. При выбранных значениях поверхностного натяжения секущие проходят через все рассматриваемые изотермы. Результаты расчетов представлены в таблице 3.6.

Как видно из таблицы, для рассмотренных смесей ПАВ при определенных соотношениях при адсорбции на границе водный раствор/воздух параметр β_σ отрицательный, что указывает на аттракционное взаимодействие молекул ПАВ в смешанных поверхностных слоях. При этом можно отметить, что с ростом концентрации раствора (т.е. при снижении σ) и увеличении содержания CCG в бинарных смесях CCG/SDS параметр взаимодействия растет по абсолютной величине. В случае бинарных смесей CCG/SDS (в соотношениях 5/1 и 10/1) CCG/L2 (в соотношениях 1/1, 5/1 и 10/1) поверхностный слой существенно обогащен алкилполиглюкозидом. Для смесей CCG/CAPB и SDS/CAPB с уменьшением содержания CAPB в растворе ($1-\alpha_1$) его мольная доля в поверхностном слое снижается. С увеличением мольной доли SDS в растворе SDS/L2 его содержание в смешанном адсорбционном слое увеличивается. При любых соотношениях компонентов в смеси SDS/L2 поверхностный слой обогащен SDS, что связано с его большей поверхностной активностью по сравнению с L2 (см. таблицу 3.1).

Таблица 3.6 – Параметры взаимодействия молекул ПАВ в поверхностном слое на границе раствор бинарной смеси ПАВ-воздух

	$\sigma, \text{мН/м}$	60		50		40	
Смесь ПАВ ₁ /ПАВ ₂	α_l	x_1^σ	$\beta\sigma$	x_1^σ	$\beta\sigma$	x_1^σ	$\beta\sigma$
CCG(1)/SDS(2)	0,091	-	-	-	-	-	-
	0,167	-	-	-	-	-	-
	0,5	-	-	0,377	-0,43	0,452	-1,19
	0,833	0,838	1,68	0,789	0,55	0,750	-0,40
	0,909	0,727	-0,49	0,763	-0,99	0,786	-1,20
CCG(1)/CAPB(2)	0,091	0,485	-14,40	0,480	-11,98	0,462	-10,43
	0,167	0,535	-6,93	0,529	-7,51	0,511	-5,57
	0,5	0,884	6,70	0,850	-0,05	0,800	0,75
	0,714	0,692	-4,95	0,663	-6,08	0,629	-6,78
	0,833	0,771	-4,05	0,792	-3,44	0,744	-3,91
	0,909	0,707	-7,78	0,730	-6,61	0,716	-6,34
SDS (1)/CAPB(2)	0,091	0,522	-11,47	0,502	-11,07	0,476	-11,01
	0,167	0,578	-6,25	0,539	-7,34	0,503	-7,84
	0,333	~1	-	0,703	-0,87	0,576	-0,82
	0,5	~0	10,39	~0	9,67	~0	9,39
	0,833	~1	-	~1	-	~1	-
	0,909	~1	-	~1	-	0,957	-0,92
CCG(1)/L2(2)	0,091	0,480	-16,22	0,466	-12,49	0,439	-3,88
	0,167	0,498	-7,14	0,483	-6,03	0,489	0,67
	0,5	0,850	0,22	0,715	-0,96	0,671	-0,96
	0,833	0,747	-4,25	0,723	-4,43	-	-
	0,909	0,757	-5,35	0,725	-5,90	-	-

Продолжение таблицы 3.6

	σ , мН/м	50		40		30	
Смесь ПАВ ₁ /ПАВ ₂	α_1	x_1^σ	$\beta\sigma$	x_1^σ	$\beta\sigma$	x_1^σ	$\beta\sigma$
SDS (1)/L2(2)	0,091	0,488	-13,24	0,445	-15,10	0,417	-9,36
	0,167	0,520	-6,16	0,487	-7,71	0,449	-9,67
	0,5	-	-	0,525	-6,28	0,542	-2,83
	0,833	-	-	0,608	-7,28	0,698	-2,99
	0,909	-	-	0,674	-5,73	0,813	-1,98

Из литературы известно, что чаще всего значения β_σ и β_m и для одной и той же пары ПАВ не совпадают [142-144]. Для рассмотренных соотношений в большинстве случаев $|\beta_\sigma| > |\beta_m|$, т.е. притяжение между молекулами разнотипных ПАВ в смешанном поверхностном слое сильнее, чем в смешанной мицелле (см. таблицу 3.2). Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [142, 145]. В работе [145] такое поведение объясняется тем, что полярные группы ПАВ эффективнее взаимодействуют на плоской поверхности раствор-воздух по сравнению с искривленной поверхностью мицеллы. Кроме того, аттракционные взаимодействия между углеводородными радикалами разнотипных ПАВ, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса, в адсорбционном слое на границе раствор-воздух будут сильнее, чем в объеме мицеллы. Подобные результаты были получены для смесей децилглюкозида и децилмальтозида с АПАВ [142] и джемими-КПАВ [95], а также смесей КПАВ с НПАВ [143, 144].

При расчете параметров межмолекулярного взаимодействия ПАВ в адсорбционном слое для тройных смесей систему рассматривали как комбинацию индивидуального ПАВ и бинарной смеси, используя «псевдобинарный» подход Розена [82, 83].

Таблица 3.7 – Параметр взаимодействия молекул ПАВ в поверхностном слое на границе раствор тройной смеси ПАВ-воздух

	$\sigma, \text{мН/м}$	60		50		40	
Смесь	α_l	x_1^σ	$\beta\sigma$	x_1^σ	$\beta\sigma$	x_1^σ	$\beta\sigma$
CCG/SDS/L2 в соотношении 5/1/5							
CCG / (SDS:L2)	0,455	0,423	-3,15	0,403	-3,37	0,384	-4,21
SDS / (CCG:L2)	0,091	0,455	-5,63	0,419	-6,66	0,416	-8,74
L2 / (CCG:SDS)	0,455	0,409	-7,45	0,421	-7,71	0,437	-8,75
CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2							
CCG / (SDS:CAPB)	0,625	0,556	-3,54	0,549	-3,90	0,545	-4,73
SDS / (CCG:CAPB)	0,125	0,297	-1,26	0,211	-1,36	0,149	-1,35
CAPB / (CCG:SDS)	0,250	0,334	-6,57	0,339	-6,80	0,353	-6,77

Расчеты проводили для рассмотренных ранее тройных смесей CCG/SDS/L2 в соотношении 5/1/5 и CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2 для трех сечений: 60, 50, 40 мН/м. Полученные результаты приведены в таблице 3.7. Видно, что при снижении σ (с увеличением концентрации смеси) параметр взаимодействия $\beta\sigma$ для всех случаев растет по абсолютной величине. Все рассчитанные параметры взаимодействия между молекулами разных ПАВ в адсорбционном слое являются отрицательными, что позволяет говорить о наличии взаимного притяжения молекул ПАВ в адсорбционных слоях.

Для тройной смеси CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2 значения параметра взаимодействия при рассмотрении бинарной смеси CCG/CAPB как индивидуального ПАВ несколько ниже по абсолютной величине, чем другие параметры, что можно объяснить низкой мольной долей SDS в смешанном монослое [83].

3.1.5. Пенообразующая способность бинарных и тройных смесей ПАВ

Заключительным этапом изучения поведения смесей ПАВ на границе раздела раствор-воздух было исследование их пенообразующей способности

при выбранных мольных соотношениях 1/10, 1/5, 1/1, 5/1 и 10/1. Такие исследования полезны при разработке рецептур пеномоющих композиций, в состав которых чаще всего входят смеси ПАВ различной природы.

Результаты определения пенообразующей способности растворов по методу Росса-Майлса при температуре 25°C представлены в виде диаграмм (рисунки 3.14-3.16). Определение пенообразующей способности индивидуальных ПАВ и их смесей проводили в водопроводной воде с жесткостью 3,3 мг-экв/л. Устойчивость пены во всех случаях высокая (Приложение 1).

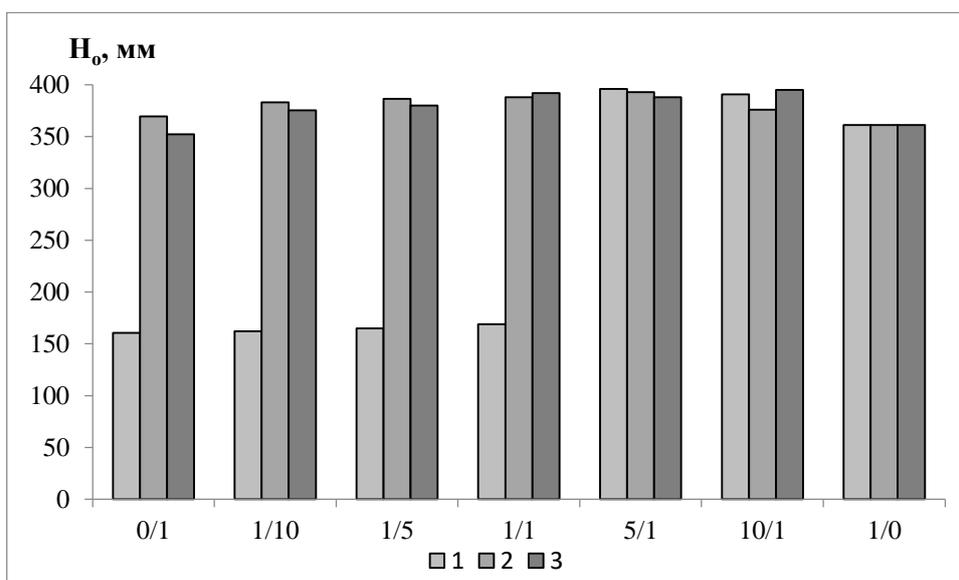


Рисунок 3.14 – Пенообразующая способность по Россу-Майлсу водных растворов смесей ПАВ: 1- CCG/L2; 2- CCG/SDS; 3- CCG/CAPB.

Как видно из диаграмм (рисунок 3.14), увеличение содержания неионогенного ПАВ CCG в бинарных смесях способствует улучшению пенообразующей способности растворов. Схожие результаты были получены для смесей алкилполиглюкозидов с SDS в работе [85]. Наибольшую пенообразующую способность проявляют бинарные смеси CCG/L2 в соотношении 5/1, CCG/SDS в соотношении 5/1 и CCG/CAPB в соотношении 10/1.

По сравнению с растворами индивидуальных ПАВ пенообразующая способность растворов бинарных смесей ПАВ увеличивается при повышении содержания анионного ПАВ SDS и достигает максимума при определенных

соотношениях компонентов (рисунок 3.15): для смеси SDS/L2 – при соотношении 5/1, для смеси SDS/CCG - при соотношении 1/5 и для смеси SDS/CAPB - при соотношении 1/1.

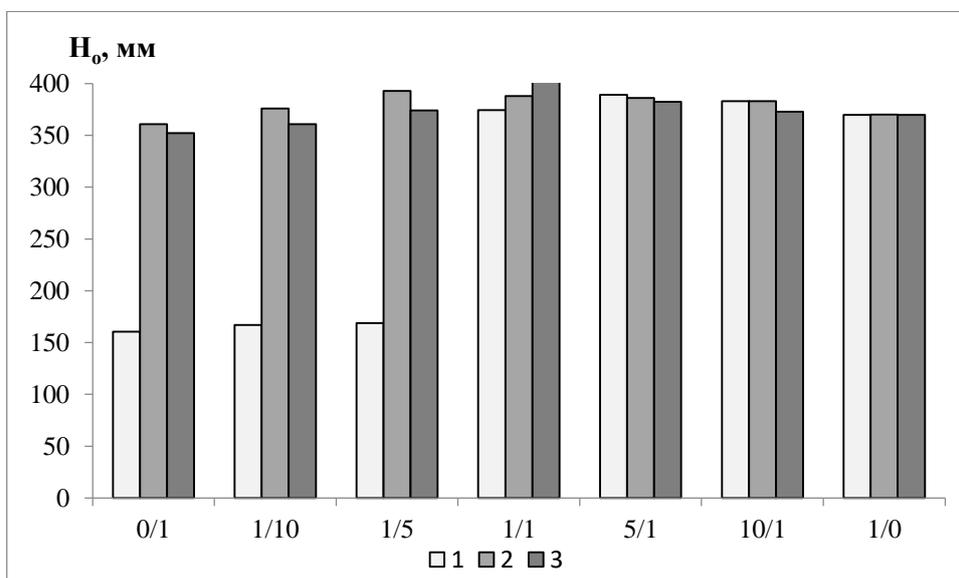


Рисунок 3.15 – Пенообразующая способность по Россу-Майлсу водных растворов смесей ПАВ: 1- SDS/L2; 2- SDS/CCG; 3- SDS/CAPB.

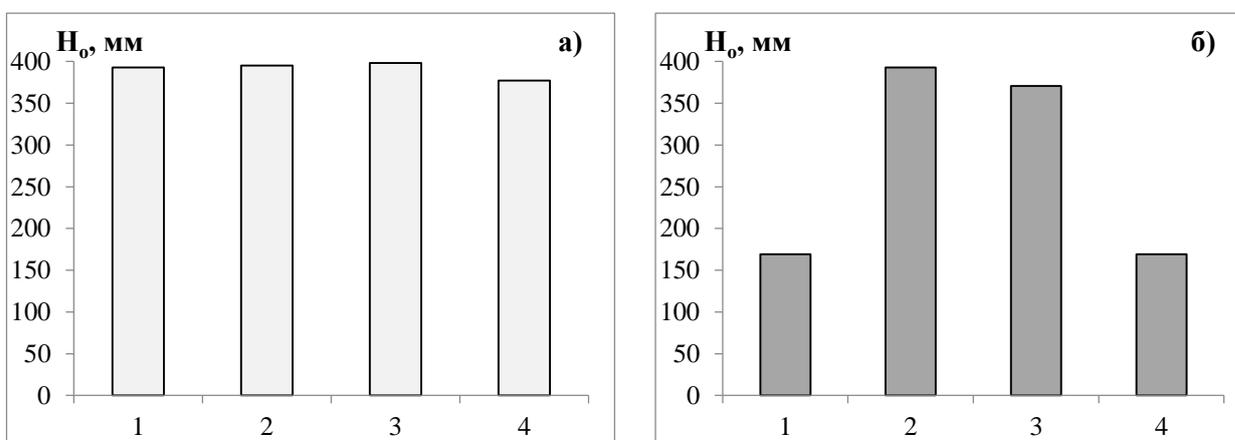


Рисунок 3.16 – Пенообразующая способность по Россу-Майлсу водных растворов смесей ПАВ: а) 1- CCG/SDS (5/1); 2- CCG/CAPB (5/2); 3- CCG/SDS/CAPB (5/1/2); 4- SDS/CAPB (1/2); б) 1- CCG/L2 (1/1); 2- CCG/SDS (5/1); 3- CCG/SDS/L2 (5/1/5); 4- SDS/L2 (1/5).

Говоря о пенообразующей способности растворов тройных смесей ПАВ (рисунок 3.16), следует отметить, что тройная смесь CCG/SDS/CAPB в соот-

ношении 5/1/2 продемонстрировала лучшие результаты ($H_0=398$ мм) в сравнении как с растворами индивидуальных ПАВ, так и с растворами бинарных смесей ПАВ.

Тройная смесь CCG/SDS/L2 в соотношении 5/1/5 несколько уступает в пенообразовании бинарной смеси CCG/SDS в соотношении 5/1, но оказывается лучше индивидуальных ПАВ и бинарных смесей CCG/L2 в соотношении 1/1 и SDS/L2 в соотношении 1/5.

По всей видимости, при исследованных мольных соотношениях ПАВ 1/10, 1/5, 1/1, 5/1 и 10/1 на поверхности раздела фаз раствор-воздух формируется смешанный адсорбционный слой из более выгодных и прочных структур, которые способны наилучшим образом стабилизировать пузырьки воздуха - образовавшуюся пену.

3.2. Исследование коллоидно-химического поведения бинарных и тройных смесей ПАВ на границе раствор-масло

3.2.1. Коллоидно-химические характеристики исследуемых ПАВ на границе раствор-масло

Многокомпонентные смеси поверхностно-активных веществ часто применяют в качестве стабилизаторов эмульсий различного назначения. При разработке эмульсионных составов несомненный интерес представляют исследования поведения ПАВ и их смесей не только на границе раствор-воздух, но и раствор-масло. В качестве масляной фазы использовали каприлик/каприк триглицерид, который часто применяется при производстве косметических и химико-фармацевтических средств. Межфазное натяжение на границе раствор-масло измеряли методом веса-объема капли. Полученные изотермы межфазного натяжения растворов индивидуальных ПАВ приведены на рисунке 3.17.

Изотермы межфазного натяжения исследуемых ПАВ на границе раствор/масло, как и на границе, раствор-воздух, имеют классический вид. При

малых концентрациях ПАВ в растворе межфазное натяжение значительно снижается и достигает низких постоянных величин. Сильнее всего межфазное натяжение снижают ССГ и SDS, что объясняется их более сильной адсорбцией на границе раствор-масло.

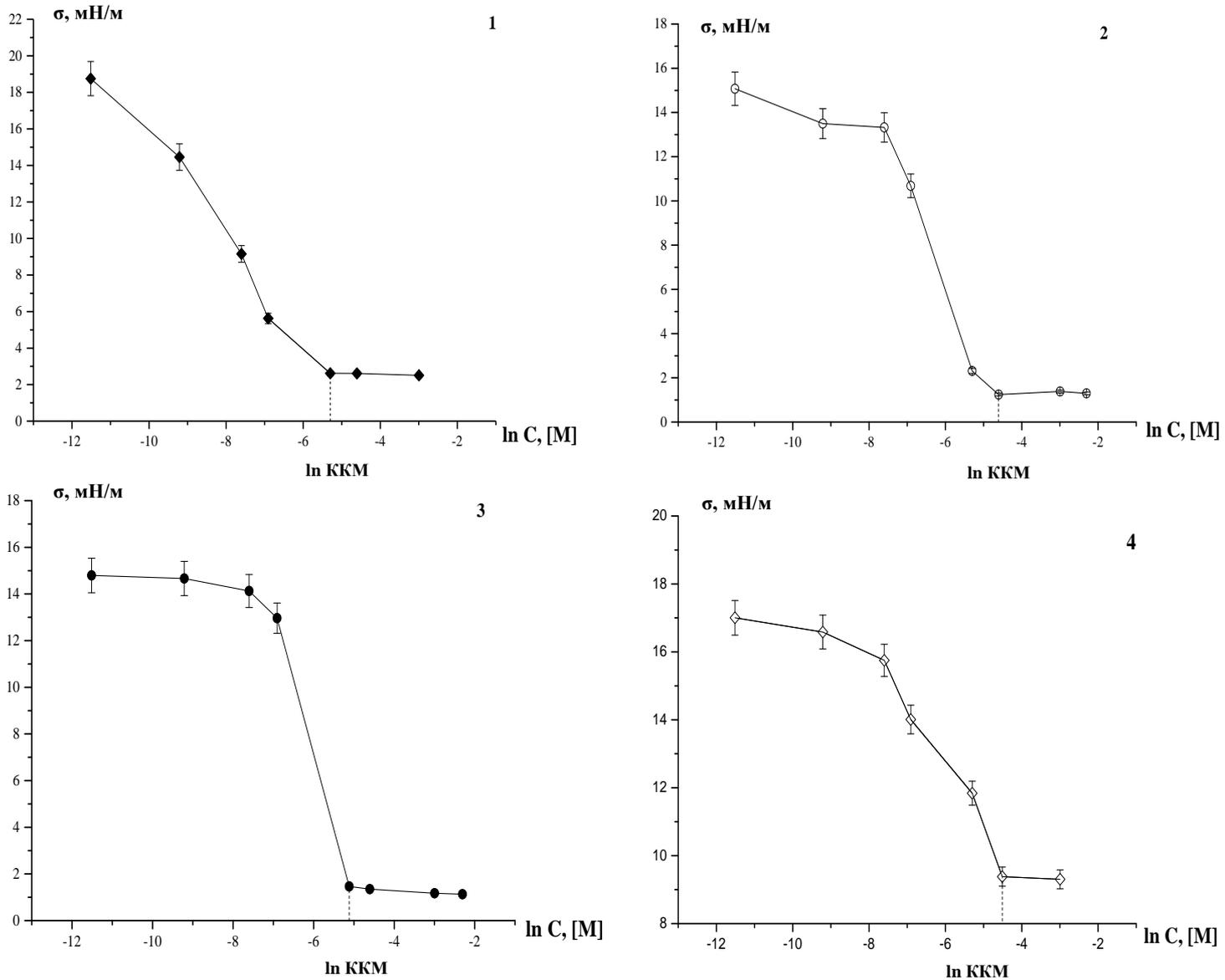


Рисунок 3.17 – Изотермы межфазного натяжения на границе раствор-масло:

1- CAPB; 2- SDS; 3- ССГ; 4- L2.

Как и в предыдущем разделе 3.1, изотермы межфазного натяжения индивидуальных ПАВ на границе раствор-воздух были обработаны в рамках уравнения Шишковского (3.1). Расчетные зависимости (пунктирные линии на

рисунок 3.18) описывают экспериментальные данные с коэффициентами корреляции от 0,95 до 0,98.

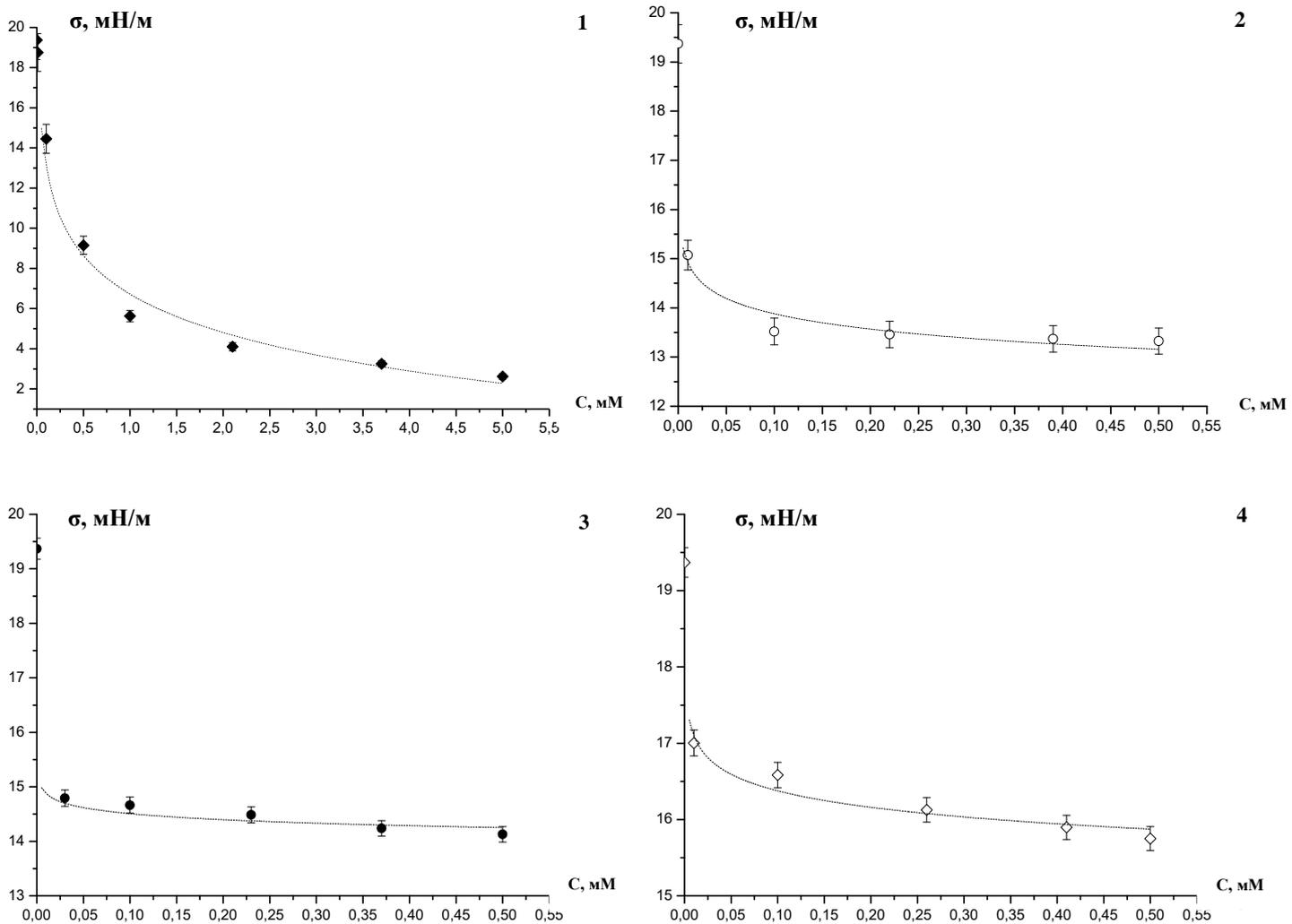


Рисунок 3.18 – Обработка по уравнению Шишковского начальных участков изотерм межфазного натяжения водных растворов ПАВ: 1- CAPB; 2- SDS; 3- CCG; 4- L2.

Параметры адсорбционных слоев индивидуальных ПАВ на границе раствор-масло, а также значения ККМ, определенные по излому на изотермах межфазного натяжения (рис. 8.1), представлены в таблице 3.8. Там же для сравнения приведены данные, полученные ранее по изотермам поверхностного натяжения (см. раздел 3.1.1).

На границе раствор-масло, в отличие от границы раствор-воздух, лучше адсорбируется этоксилированное ПАВ L2. Молекулы данного НПАВ образуют более плотный монослой вследствие того, что посадочная площадка его молекул существенно меньше, чем у остальных ПАВ.

Таблица 3.8 – Значения параметров адсорбционных слоёв индивидуальных ПАВ на границах водный раствор-воздух и водный раствор-масло

	SDS		CAPB		CCG		L2	
	раствор-воздух	раствор-масло	раствор-воздух	раствор-масло	раствор-воздух	раствор-масло	раствор-воздух	раствор-масло
ККМ, ммоль/л	10,0	10,0	6,0	5,0	8,0	6,0	12,0	11,0
S_0 , нм ²	0,36	1,55	0,38	0,89	0,13	0,84	0,45	0,56
A_∞ , мкмоль/м ²	4,6	1,1	4,3	1,9	12,3	2,0	3,7	2,9
δ , нм	1,4	0,3	1,4	0,6	4,3	0,5	1,1	0,9

Сопоставляя данные таблицы 3.8, можно отметить, что на границе раствор-масло исследуемые ПАВ образуют более разряженные адсорбционные слои, так как значения максимальной адсорбции A_∞ меньше, а площадь, занимаемая одной молекулой в насыщенном слое, s_0 – больше. Возможно, на межфазной границе раствор-масло углеводородные радикалы молекул ПАВ располагаются не перпендикулярно плоскости границы раздела и переплетаются. Аналогичные данные получены в работе [146] и для других ПАВ.

Также необходимо отметить, что на границе с маслом для неионогенных и цвиттер-ионного ПАВ 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.

3.2.2. Влияние состава бинарных смесей ПАВ на величину критической концентрации мицеллообразования

Влияние состава смеси на межфазное натяжение на границе раствор-масло исследовали на примере бинарных смесей CCG/SDS при ранее используемых мольных соотношениях 1/10, 1/5, 1/1, 5/1 и 10/1. Значения ККМ смесей определяли тензиометрическим методом по изотермам межфазного натяжения на границе раствор-масло (рисунок 3.19).

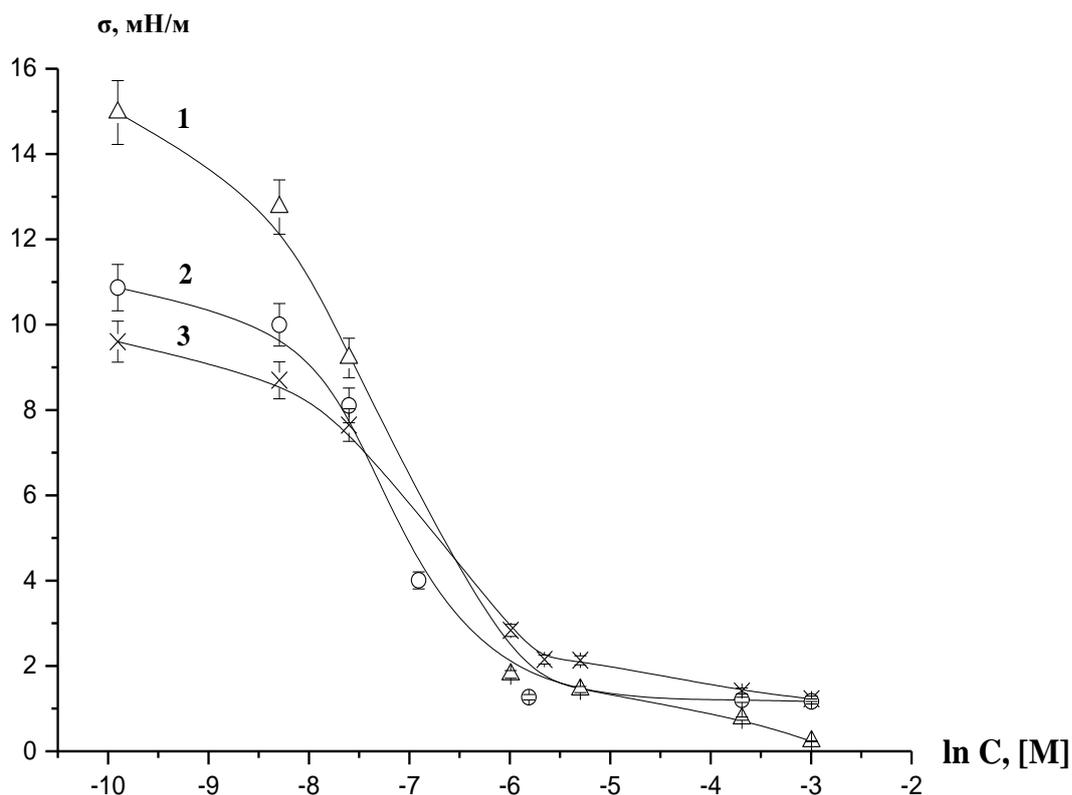


Рисунок 3.19 – Изотермы межфазного натяжения на границе раствор-масло смесей ПАВ CCG/SDS: 1- 1/5; 2- 1/1; 3- 5/1.

На рисунке 3.20 представлена зависимость критической концентрации мицеллообразования от состава бинарных смесей, полученная по данным межфазного натяжения на границе раствор-масло. Кривая аналогична зависимости, полученной по данным поверхностного натяжения (рисунок 3.6). На зависимостях, приведенных на рисунках 3.6 и 3.20, можно отметить взаимное

снижение ККМ и наличие минимума при соотношении компонентов смеси CCG/SDS 5/1.

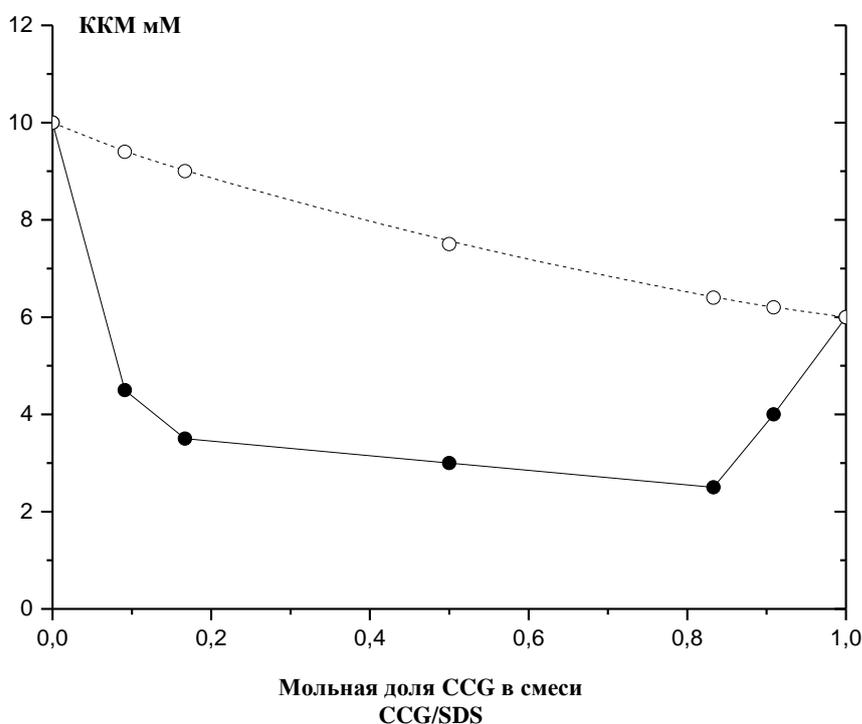


Рисунок 3.20 – Зависимость ККМ от состава смесей ПАВ CCG/SDS.

На рисунке 3.20 пунктирной линией обозначена зависимость величин ККМ идеальной смешанной мицеллы, полученных по уравнению Ланге-Бека (1.4), от состава смесей. Для всех смесей экспериментальные значения ККМ оказались меньше, чем значения ККМ идеальной смешанной мицеллы, что говорит об отрицательном отклонении от идеального поведения, обусловленном, по-видимому, аттракционными взаимодействиями молекул ПАВ в смешанных мицеллах.

Состав мицелл и характер взаимодействий молекул ПАВ в смешанных мицеллах оценивали с применением термодинамического подхода Рубина. На рисунке 3.21 показана зависимость мольной доли CCG в мицеллах от состава бинарной смеси CCG/SDS. Пунктирная линия на рисунке соответствует одинаковому составу исходной бинарной смеси и мицелл ПАВ, сплошная — результат расчета по уравнению (3.5).

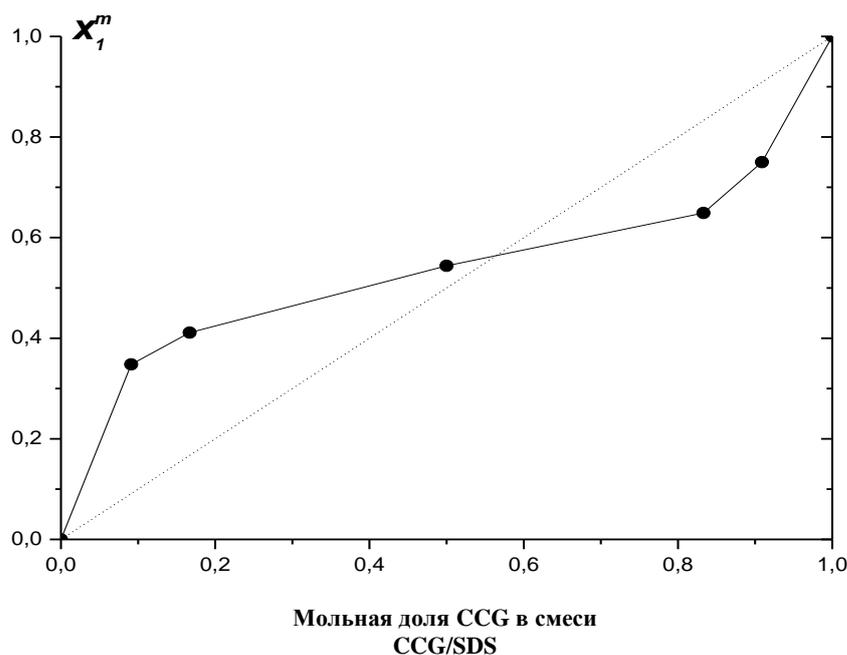


Рисунок 3.21 – Зависимость состава мицелл от состава смесей ПАВ CCG/SDS.

Зависимость мольной доли CCG в мицелле от его мольной доли в растворе аналогично зависимости, полученной по данным поверхностного натяжения (рисунок 3.8), имеет S-образную форму, что свидетельствует о неидеальном поведении молекул ПАВ в мицеллах, а именно, о взаимном притяжении полярных групп [43]. С увеличением содержания ПАВ₁ в растворе его мольная доля в мицелле возрастает. Точка, в которой состав мицелл равен составу исходной смеси соответствует оптимальному составу смеси.

На рисунке 3.22 представлены зависимости ККМ бинарных смесей CCG/SDS от мольной доли CCG в растворе и в смешанных мицеллах. Мольная доля CCG в мицеллах превышает его мольную долю в растворе до точки минимума, после которого содержание CCG становится больше в растворе.

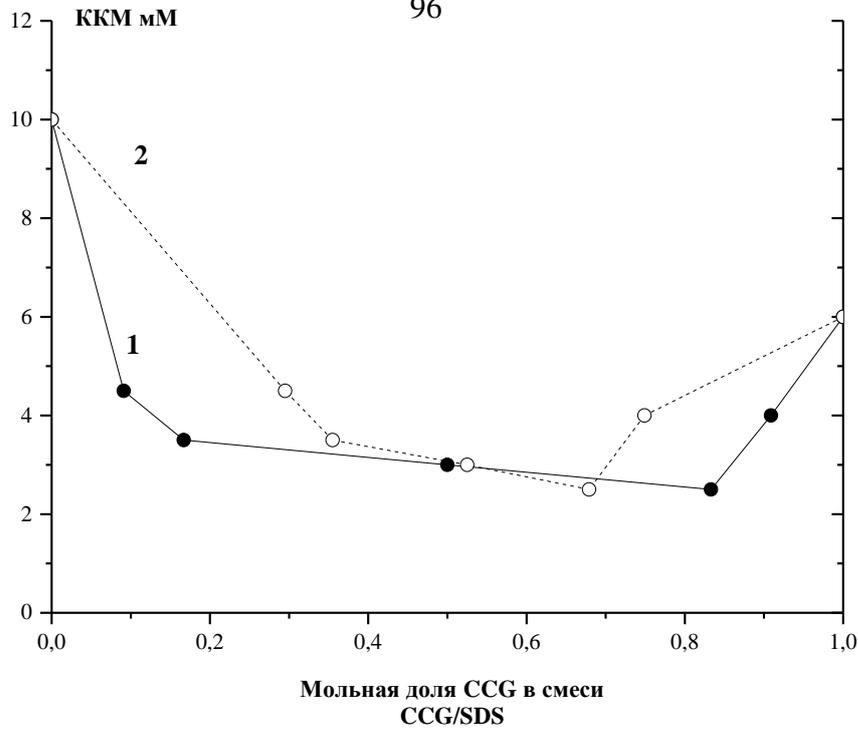


Рисунок 3.22 – Зависимость ККМ от мольной доли ССГ в растворе (1) и от его мольной доли в мицеллах (2) для смесей ССГ/СДС.

В таблице 3.9 приведены значения параметров межмолекулярного взаимодействия, коэффициентов активности ССГ и СДС в смешанной мицелле, а также избыточной энергии Гиббса образования смешанных мицелл G^E .

Таблица 3.9 – Характеристики смешанного мицеллообразования в бинарных смесях ПАВ ССГ/СДС по данным межфазного натяжения на границе водный раствор-масло.

Смесь	α_1	C_{12} , ммоль/л	x_1^m	β_m	f_1^m	f_2^m	G_m^E , кДж/моль
ССГ(1)/СДС(2)	0	10,0	0	-	-	-	-
	0,091	4,5	0,348	-3,84	0,195	0,628	-2,16
	0,167	3,5	0,411	-4,16	0,236	0,495	-2,49
	0,5	3,0	0,544	-3,75	0,459	0,330	-2,30
	0,833	2,5	0,649	-5,06	0,536	0,118	-2,86
	0,909	4,0	0,750	-3,42	0,807	0,146	-1,59
	1	6,0	1	-	-	-	-

Как и в случае индивидуальных неионогенных и цвиттер-ионного ПАВ (таблица 3.9), для рассмотренных бинарных смесей ССГ/SDS на границе с маслом межфазное натяжение выходит на постоянное значение при меньших концентрациях смеси, что, по-видимому, связано с улучшением растворимости каприлик/каприк триглицерида в присутствии ПАВ, что приводит к иницированию мицеллообразования в водном растворе.

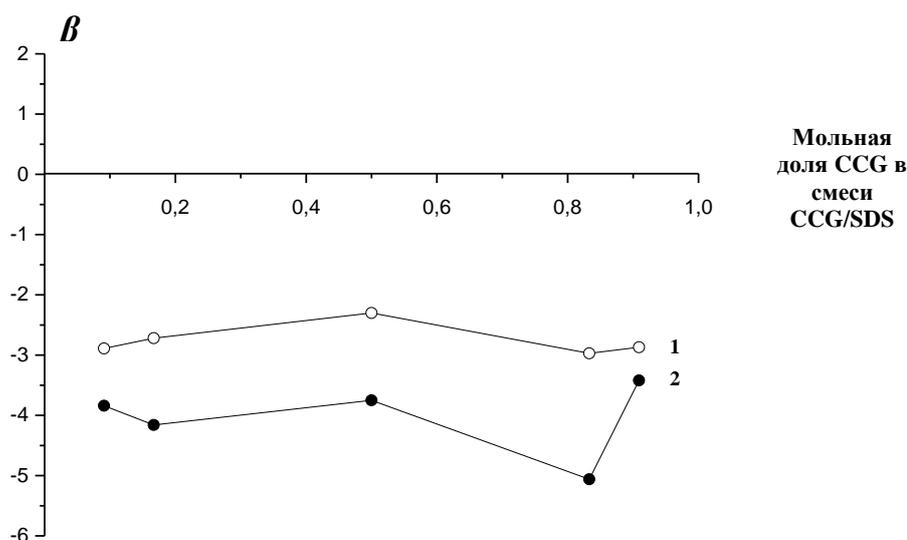


Рисунок 3.23 – Зависимости параметра взаимодействия молекул ПАВ в смешанных мицеллах от состава смеси ССГ/SDS, полученные по данным: 1- поверхностного натяжения; 2- межфазного натяжения на границе водный раствор-масло.

Параметры взаимодействия β_m во всех рассмотренных бинарных системах ССГ/SDS имеют отрицательное значение, что свидетельствует о притяжении разнотипных молекул ПАВ при образовании смешанных мицелл. Для всех исследованных соотношений компонентов в смеси значения параметров взаимодействия β_m больше по абсолютному значению параметров взаимодействия, найденных по данным поверхностного натяжения (см. таблицу 3.2). При этом максимальное значение параметра взаимодействия по абсолютной величине также характерно для смеси ССГ/SDS в соотношении 5/1 (рисунок 3.23).

Критериям синергизма в бинарных смесях ПАВ при мицеллообразовании 1) $\beta_m < 0$; 2) $|\beta_m| > |\ln C_1/C_2|$ [43] удовлетворяют все смеси CCG/SDS.

Коэффициенты активности f_1^m и f_2^m CCG и SDS, меньшие единицы, указывают на отрицательное отклонение от идеальности при смешанном мицеллообразовании. Об этом также свидетельствует изменение избыточной энергии Гиббса G^E в зависимости от состава смеси. Для всех изученных двойных систем термодинамически более выгодным является образование смешанных мицелл при концентрациях, меньших по сравнению с ККМ индивидуальных ПАВ.

3.2.3. Мицеллообразование в растворах тройных смесей ПАВ

Поведение ранее изученных тройных смесей CCG/SDS/L2 (в соотношении 5/1/5) и CCG/SDS/CAPB (в соотношении 5/1/2) на границе раствор-масло сопоставляли с поведением индивидуальных ПАВ и их бинарных смесей, входящих в состав указанных тройных систем. На рисунках 3.24 и 3.25 представлены изотермы межфазного натяжения растворов индивидуальных ПАВ и их многокомпонентных смесей на границе раствор-масло.

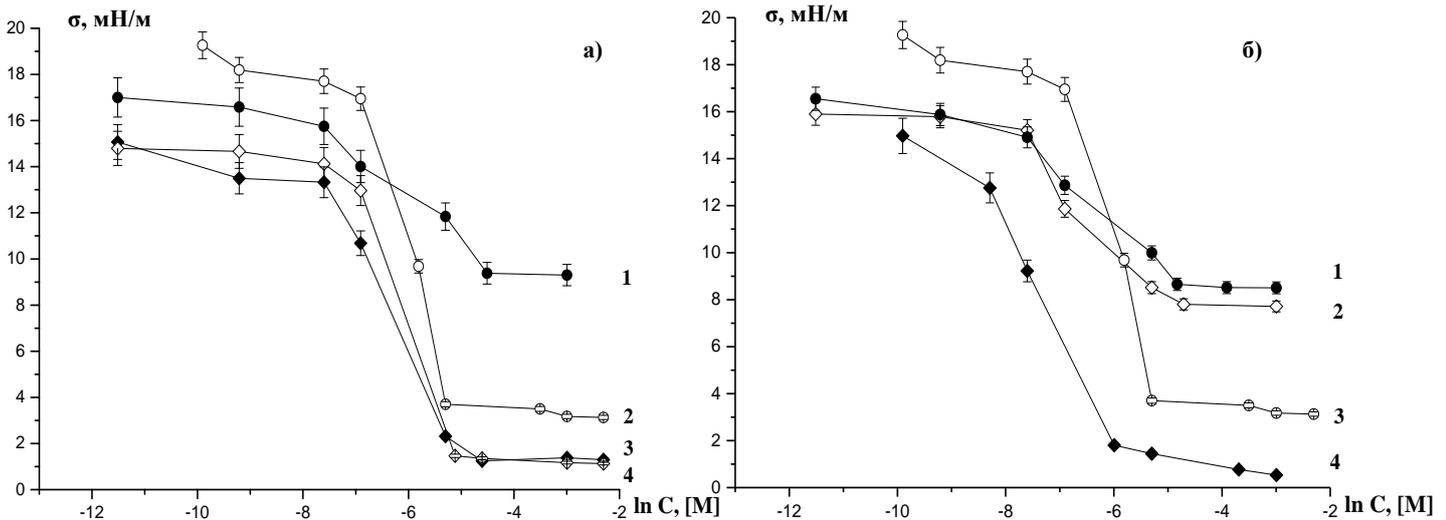


Рисунок 3.24 – Изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор-масло: а) 1- L2; 2- CCG/SDS/L2 5/1/5; 3- SDS; 4- CCG; б) 1- SDS/L2 1/5; 2- CCG/L2 1/1; 3- CCG/SDS/L2 5/1/5; 4- CCG/SDS 5/1.

На границе водный раствор-масло тройная смесь CCG/SDS/L2 при соотношении компонентов 5/1/5 снижает межфазное натяжение лучше, чем входящие в ее состав индивидуальные НПАВ L2, а также бинарные смеси CCG/L2 (в соотношении 1/1) и SDS/L2 (в соотношении 1/5), достигая значения 3,13 мН/м. В то же время данная тройная смесь оказывается менее активной по сравнению с индивидуальными ПАВ CCG и SDS и их смесью в соотношении 5/1.

Тройная смесь CCG/SDS/CAPB при соотношении компонентов 5/1/2 позволяет снизить межфазное натяжение на границе водный раствор-масло до 1,43 мН/м, что меньше, чем в случае индивидуального ПАВ CAPB (2,51 мН/м) и бинарной смеси SDS/CAPB в соотношении 1/2 (2,29 мН/м). Однако, значение минимального межфазного натяжения для тройной смеси CCG/SDS/CAPB выше по сравнению со значениями, полученными для индивидуальных ПАВ CCG и SDS, а также бинарных смесей CCG/CAPB в соотношении 5/2, и CCG/SDS в соотношении 5/1.

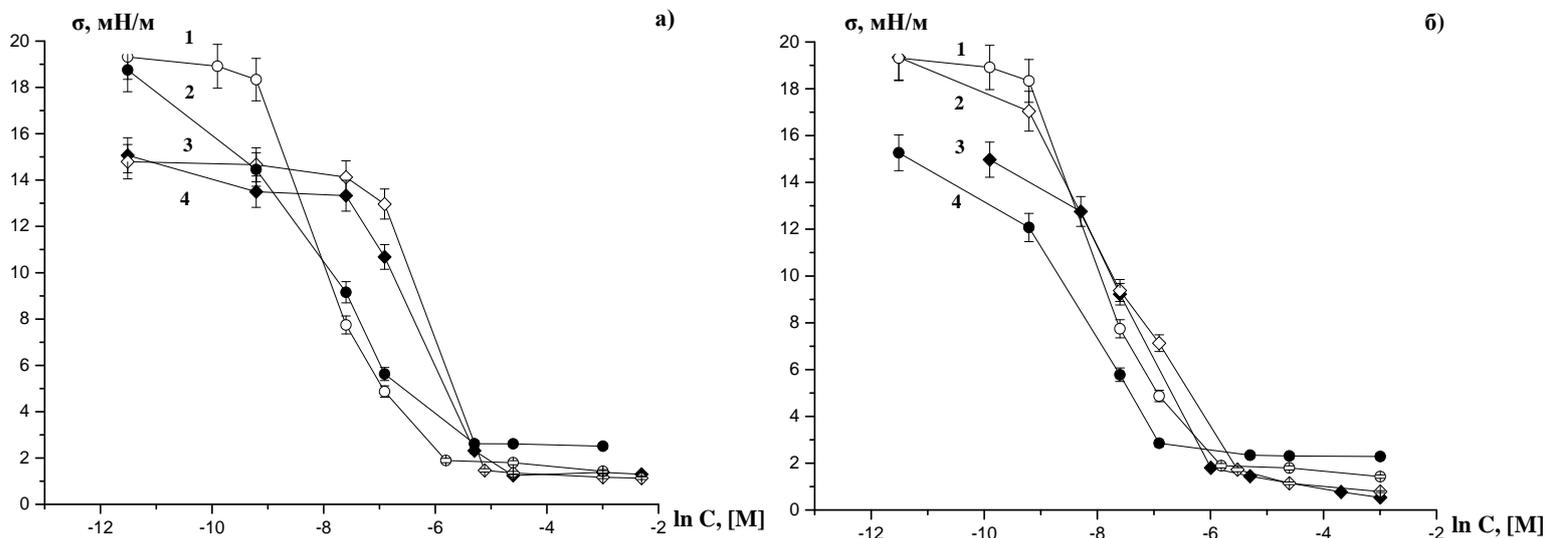


Рисунок 3.25 – Изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор-масло: а) 1- CCG/SDS/CAPB 5/1/2; 2- CAPB; 3- CCG; 4- SDS; б) 1- CCG/SDS/CAPB 5/1/2; 2- CCG/CAPB 5/2; 3- CCG/SDS 5/1; 4- SDS/CAPB 1/2.

Поведение тройных смесей по данным межфазного натяжения на границе водный раствор-масло также анализировали, используя «псевдобинарный» подход Рубина [78-81]. Для применения подхода Рубина к тройным смесям использовали значения ККМ бинарных и тройных смесей, полученные по изотермам межфазного натяжения на границе водный раствор-масло (рис. 3.24 и 3.25). В уравнении (3.5) за C_1 принимали поочередно ККМ каждого из индивидуальных ПАВ, за C_2 – ККМ оставшейся бинарной смеси ПАВ, а за C_{12} – ККМ тройной смеси. Результаты расчетов параметров взаимодействия между ПАВ и состав мицелл для двойных и тройных смесей приведены в таблице 3.10.

Для тройной смеси CCG/SDS/L2 в соотношении 5/1/5 критическая концентрация мицеллообразования, полученная по данным межфазного натяжения на границе раствор/масло, составляет 5,0 ммоль/л. Таким образом, ККМ данной тройной смеси оказывается ниже по величине, чем ККМ индивидуальных ПАВ и бинарных смесей (кроме смеси CCG/SDS в соотношении 5/1), входящих в ее состав. Параметры взаимодействия между ПАВ в бинарных смесях за исключением системы CCG/L2 (1/1) являются отрицательными, что указывает на аттракционный характер взаимодействия молекул ПАВ в смешанных мицеллах, образующихся в растворах.

Для тройной смеси CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2 критическая концентрация мицеллообразования, полученная по данным межфазного натяжения на границе раствор/масло, составляет 3,5 ммоль/л. Таким образом, ККМ данной тройной смеси оказывается ниже по величине, чем ККМ индивидуальных ПАВ и бинарных смеси CCG / CAPB в соотношении 5/2, входящих в ее состав. Параметры взаимодействия между ПАВ в бинарных смесях являются отрицательными, что указывает на аттракционный характер взаимодействия молекул ПАВ в смешанных мицеллах, образующихся в растворах.

Таблица 3.10 – Характеристики смешанного мицеллообразования в бинарных и тройных смесях ПАВ по данным межфазного натяжения на границе водный раствор-масло

Смесь ПАВ ₁ / ПАВ ₂	α_1	ККМ _{см.} C ₁₂ , ммоль/л	x_1^m	β_m
CCG / SDS (5/1)	0,833	2,5	0,649	-5,06
CCG / L2 (1/1)	0,5	9,0	0,708	0,67
SDS / L2 (1/5)	0,167	8,0	0,299	-1,64
Смесь ПАВ ₁ / (ПАВ ₂ /ПАВ ₃)				
Смесь ПАВ ₁ / (ПАВ ₂ /ПАВ ₃)	α_1	ККМ _{см.} C ₁₂₃ , ммоль/л	x_1^m	β_m
CCG/SDS/L2 в соотношении 5/1/5				
CCG / (SDS/L2)	0,455	5,0	0,516	-1,32
SDS / (CCG/L2)	0,091	5,0	0,296	-3,78
L2 / (CCG/SDS)	0,455	5,0	-	-
Смесь ПАВ ₁ / ПАВ ₂				
Смесь ПАВ ₁ / ПАВ ₂	α_1	ККМ _{см.} C ₁₂ , ммоль/л	x_1^m	β_m
CCG / SDS (5/1)	0,833	2,5	0,649	-5,06
CCG / CAPB (5/2)	0,714	4,0	0,604	-1,51
SDS / CAPB (1/2)	0,333	1,0	0,430	-7,86
Смесь ПАВ ₁ / (ПАВ ₂ : ПАВ ₃)				
Смесь ПАВ ₁ / (ПАВ ₂ : ПАВ ₃)	α_1	ККМ _{см.} C ₁₂₃ , ммоль/л	x_1^m	β_m
CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2				
CCG / (SDS/CAPB)	0,625	3,5	-	-
SDS / (CCG/CAPB)	0,125	3,5	0,180	-2,11
CAPB / (CCG/SDS)	0,250	3,5	-	-

Для тройной смеси CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2 значения параметра взаимодействия удалось рассчитать только при рассмотрении взаимодействия SDS с бинарной смесью CCG / CAPB (5/2). Это связано с тем, что

ККМ данной тройной системы превышает по величине ККМ бинарных смесей CCG/SDS (5/1) и SDS/CAPB (1/2), входящих в ее состав. Но в то же время тройная смесь имеет значение ККМ ниже по сравнению с ККМ всех индивидуальных ПАВ. Следовательно, в рассмотренной тройной смеси CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2 на границе раствор/масло также наблюдается явление синергизма.

Данные межфазного натяжения на границе раствор/масло для тройных смесей также анализировали в рамках подхода Рубина-Холланда (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Характеристики смешанного мицеллообразования в тройных смесях ПАВ, рассчитанные по теории Рубина-Холланда

Смесь ПАВ ₁ /ПАВ ₂ /ПАВ ₃	α_1	C_1 , ммоль/л	β_{12}	x_1^m	ККМ _{теор.} C_{123} , ммоль/л	ККМ _{идеал.} C_{123} , ммоль/л
	α_2	C_2 , ммоль/л	β_{13}	x_2^m		
	α_3	C_3 , ммоль/л	β_{23}	x_3^m		
CCG/SDS/L2 в соотношении 5/1/5	0,455	6,0	-5,06	0,597	4,0	7,9
	0,091	10,0	0,67	0,329		
	0,455	11,0	-1,64	0,074		
CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2	0,625	6,0	-5,06	0,313	1,7	6,0
	0,125	10,0	-1,51	0,331		
	0,250	5,0	-7,86	0,356		

Найденные значения ККМ тройной смеси ниже, чем значения ККМ, полученные экспериментально, и значения ККМ идеальных смешанных систем, что свидетельствует о отрицательном отклонении от идеальности. Составы смешанных мицелл и растворов тройных смесей не совпадают.

В таблице 3.12 для тройных смесей CCG /SDS/L2 в соотношении 5/1/5 и CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2 сопоставляются характеристики смешанного мицеллообразования, полученные по данным поверхностного и межфазного натяжения.

Для рассмотренных в таблице 3.12 бинарных и тройных смесей значения ККМ, полученные по изотермам поверхностного и межфазного натяжения, не совпадают между собой. Следует отметить, что параметры взаимодействия в тройных смесях, полученные по данным межфазного натяжения на границе раствор/масло, ниже по абсолютной величине, чем полученные по данным поверхностного натяжения. Составы смешанных мицелл и растворов и для двойных, и тройных смесей не совпадают.

Таблица 3.12 – Характеристики смешанного мицеллообразования в бинарных и тройных смесях ПАВ по данным поверхностного и межфазного натяжения

Смесь ПАВ ₁ / ПАВ ₂	α_1	ККМ _{см.} C_{12} , ММОЛЬ/Л		x_1^m		β_m	
		раствор- воздух	раствор- масло	раствор- воздух	раствор- масло	раствор- воздух	раствор- масло
CCG / SDS (5/1)	0,833	4,8	2,5	0,679	0,649	-2,97	-5,06
CCG / L2 (1/1)	0,5	5,5	9,0	0,547	0,708	-2,27	0,67
SDS / L2 (1/5)	0,167	1,5	8,0	0,435	0,299	-8,94	-1,64
CCG / CAPB (5/2)	0,714	5,0	4,0	0,587	0,604	-1,61	-1,51
SDS/CAPB (1/2)	0,333	4,5	1,0	0,264	0,430	-2,32	-7,86
Смесь ПАВ ₁ / (ПАВ ₂ / ПАВ ₃)	α_1	ККМ _{см.} C_{123} , ММОЛЬ/Л		x_1^m		β_m	
		раствор- воздух	раствор- масло	раствор- воздух	раствор- масло	раствор- воздух	раствор- масло
CCG / (SDS/L2)	0,455	0,5	5,0	0,401	0,516	-7,39	-1,32
SDS / (CCG/L2)	0,091			0,399	0,296	-12,42	-3,78
L2 / (CCG/SDS)	0,455			0,457	-	-10,80	-
CCG / (SDS/CAPB)	0,625	2,0	3,5	0,495	-	-4,52	-
SDS / (CCG/CAPB)	0,125			0,332	0,180	-5,82	-2,11
CAPB / (CCG/SDS)	0,250			0,395	-	-4,25	-

В связи с предполагаемой возможностью использования рассмотренных ПАВ, например, в технологии моющих и эмульсионных составов, представляло определенный интерес изучить солюбилизирующее и эмульгирующее действие индивидуальных ПАВ и их смесей.

3.2.4. Особенности солюбилизирующего действия мицеллярных растворов индивидуальных ПАВ и их многокомпонентных смесей

Одно из важнейших свойств мицеллярных систем - их способность солюбилизовать различные соединения. Прямые мицеллы поверхностно-активных веществ солюбилизируют незначительно растворимые в воде органические вещества, существенно повышая их растворимость в водной среде. Для производства косметико-гигиенических моющих средств явление солюбилизации представляет особый интерес. Во-первых, раствор ПАВ (или смеси ПАВ) используется как среда для растворения вспомогательных веществ (за счет солюбилизации), включаемых в состав композиции, а во-вторых, солюбилизация используется как фактор моющего действия раствора ПАВ по отношению к кожному и волосяному покровам [147, 148]. Однако литературные данные о солюбилизации в растворах ПАВ, используемых в косметических композициях, немногочисленны и отрывочны, и представлены, в основном, только в рекламной информации производителей ингредиентов.

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

Предварительно снятый спектр спиртового раствора отдушки (см. рисунок 2.1) позволил исключить возможность поглощения света отдушкой в диапазоне длин волн анализа. Оптическую плотность растворов измеряли при длине волны 450 нм, так как в этой области длин волн поглощение света практически отсутствует, что видно из электронного спектра поглощения спиртового раствора отдушки.

В ходе определения солубилизационной емкости (СЕ) в растворы ПАВ (смеси ПАВ), концентрации которых превышали ККМ, добавляли отдушку и измеряли оптическую плотность. Предельную емкость солубилизации находили по резкому росту оптической плотности исследуемых образцов в условиях, когда содержание отдушки начинает превышать эту емкость. Рост оптической плотности в этих условиях обусловлен увеличением рассеяния света за счет не растворившейся в мицеллах парфюмерной композиции.

Из литературы известно [149], что достижение равновесия при солубилизации без какого-либо дополнительного воздействия происходит в течение нескольких суток. Для ускорения наступления солубилизационного равновесия на практике используют перемешивание. Отбор проб для анализа осуществляли через 6 часов после смешения компонентов. В течение этого времени образцы находились на лабораторной качалке. Время достижения равновесия (6 часов) было установлено в предварительных опытах. Все исследования проводили при 25°C.

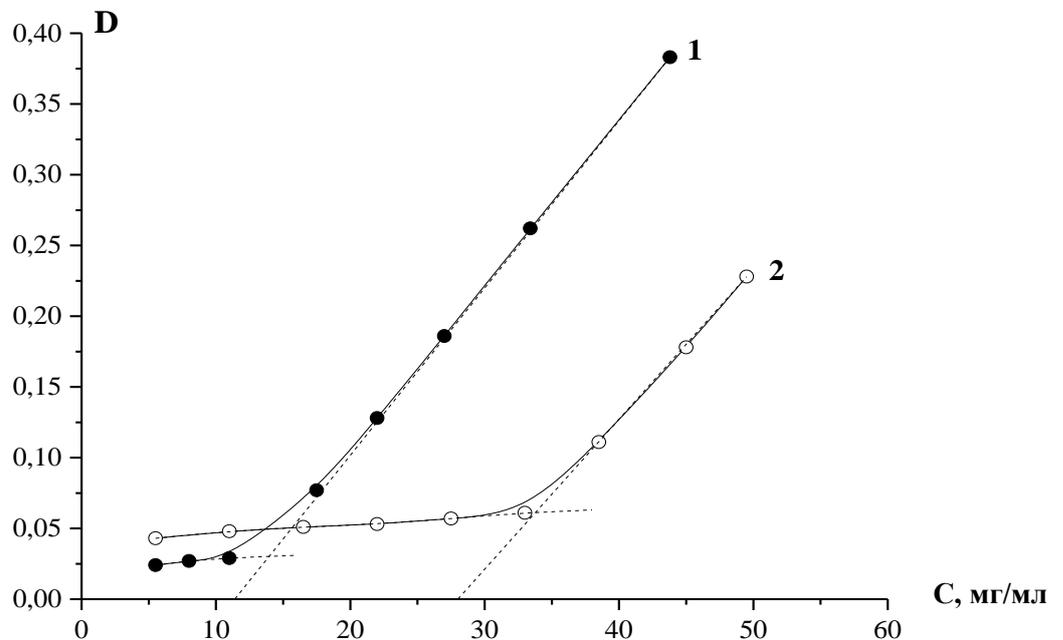


Рисунок 3.26 – Кривые спектрофотометрического титрования растворов ССГ разной концентрации: 1-2,0 ККМ; 2- 3,5 ККМ.

На рисунке 3.26 в качестве примера приведены кривые спектрофотометрического титрования растворов ССГ в форме зависимости оптической плотности раствора от концентрации введенной отдушки. По полученным кривым титрования была определена солюбилизационная способность растворов ПАВ (смесей ПАВ) S в миллиграммах отдушки на 1 мл раствора. С увеличением концентрации ПАВ количество солюбилизированной отдушки в 1 мл раствора возрастает. Результаты определения солюбилизационной способности растворов разной концентрации индивидуальных ПАВ и некоторых их смесей представлены на рисунках 3.27-3.29 в форме изотерм солюбилизации.

На рисунке 3.27 представлены равновесные изотермы солюбилизации отдушки в водных мицеллярных растворах индивидуальных ПАВ. В связи с мутностью водных растворов L2 при высоких концентрациях определение солюбилизационных характеристик для данного ПАВ не представлялось возможным. Из рисунка 3.27 видно, что лучшей солюбилизирующей способностью по отношению к исследуемой отдушке обладает неионогенное ПАВ ССГ.

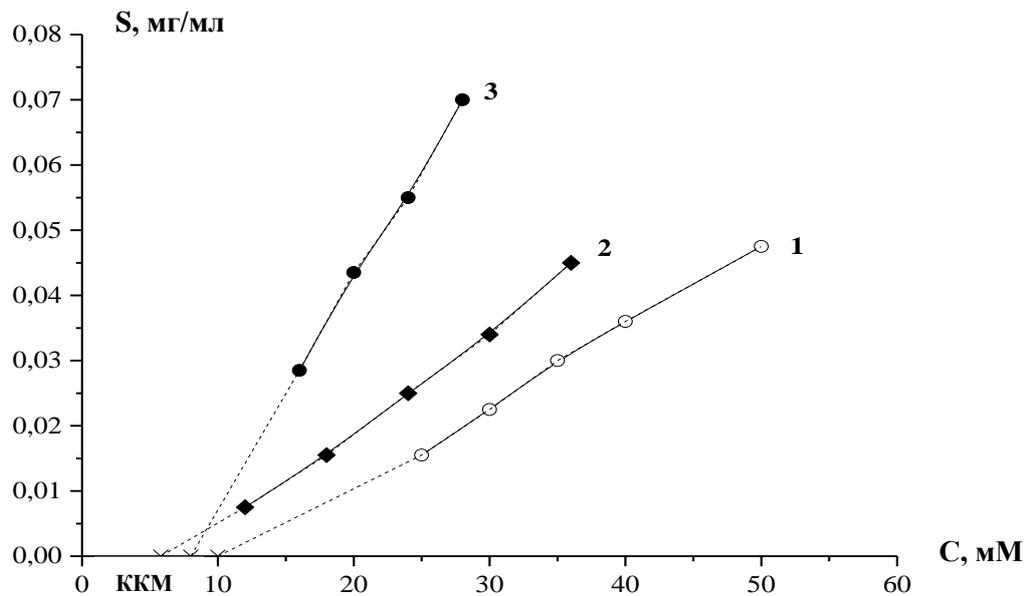


Рисунок 3.27 – Изотермы солюбилизации отдушки в растворах индивидуальных ПАВ: 1- SDS; 2- CAPB; 3- ССГ.

На рисунке 3.28 представлены равновесные изотермы солубилизации отдушки в водных мицеллярных растворах бинарных смесей CCG/SDS в соотношениях 1/10, 1/5 и 1/1. Установить точное количество солубилизированной отдушки в системе для растворов бинарных смесей CCG/SDS в соотношениях 5/1 и 10/1 оказалось невозможным, так как при высоких суммарных концентрациях ПАВ растворы были мутными. Как следует из рисунка 3.28 с увеличением содержания CCG в системах CCG/SDS солубилизирующая способность бинарной смеси ПАВ становится выше.

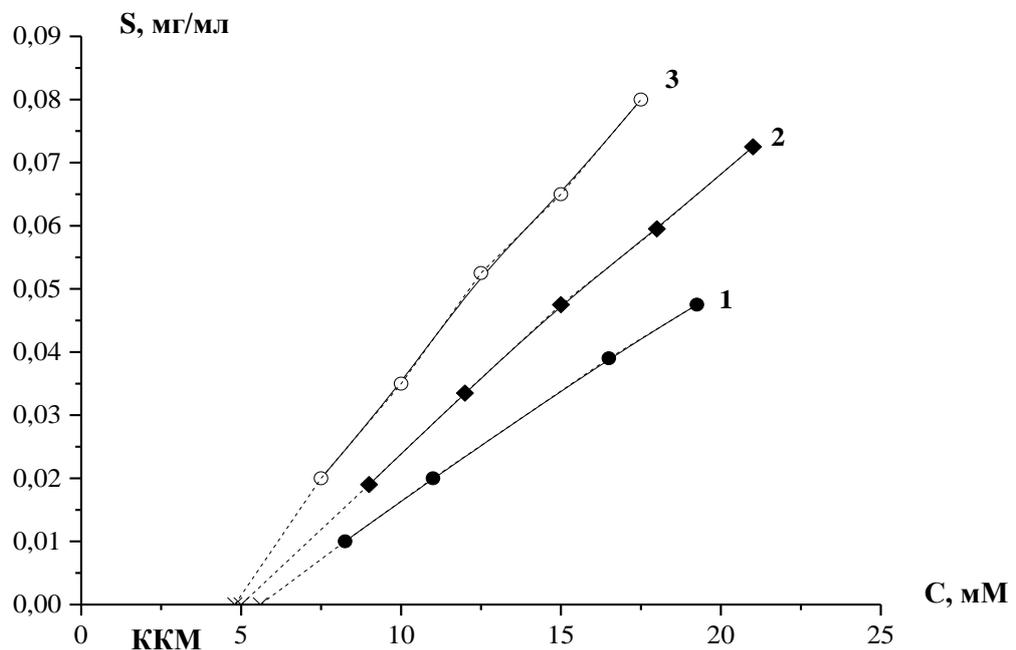


Рисунок 3.28 – Изотермы солубилизации отдушки в растворах бинарной смеси CCG/SDS в соотношении: при соотношениях: 1– 1/10; 2 – 1/5; 3 – 1/1.

Равновесные изотермы солубилизации отдушки в водных мицеллярных растворах бинарных смесей CCG/CAPB в соотношениях 1/5 и 1/1 и тройной смеси CCG/CAPB/SDS в соотношении 5/2/1 приведены на рисунке 3.29. Растворы бинарных смесей CCG/CAPB в соотношениях 1/10, 5/1 и 10/1 при высоких концентрациях были мутными, из-за чего равновесные изотермы солубилизации получены не были. При увеличении содержания CCG в бинарных системах CCG/CAPB, в отличие от систем CCG/SDS, солубилизирующая способность бинарной смеси ПАВ уменьшается.

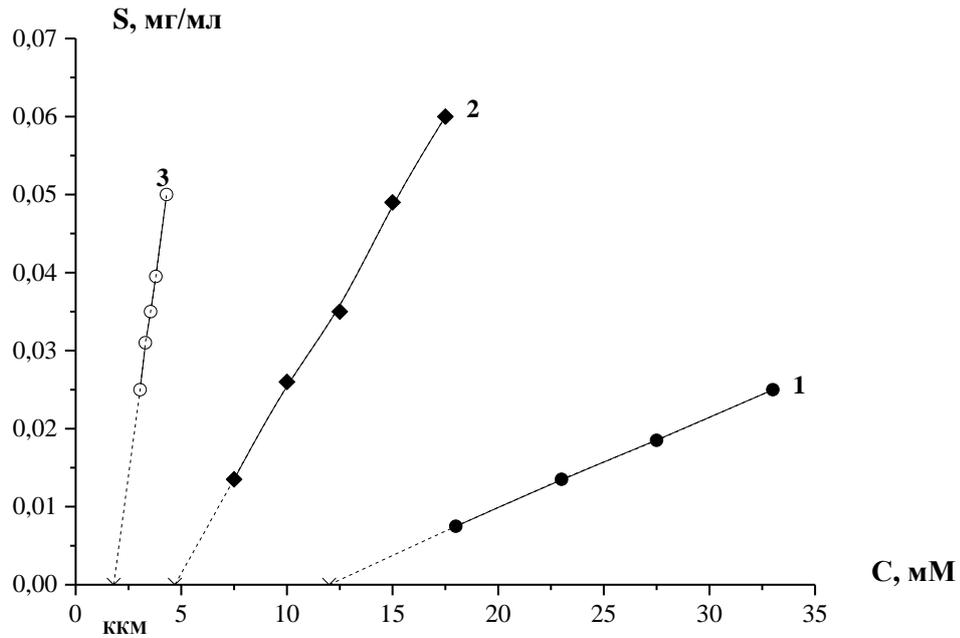


Рисунок 3.29 – Изотермы солюбилизации отдушки в растворах: 1- бинарной смеси ССГ/САРВ при соотношении 1/1; 2- бинарной смеси ССГ/САРВ при соотношении 1/5; 3- тройной смеси ССГ/САРВ/SDS при соотношении 5/2/1.

Из рисунков 3.27-3.29 видно, что с ростом концентрации индивидуальных ПАВ или их смесей наблюдалось линейное возрастание количества солюбилизированной отдушки. Из литературы известно [1], что линейность изотермы солюбилизации свидетельствует о неизменности формы самоорганизованных ансамблей молекул ПАВ в исследованном интервале концентраций, что позволяет определить их солюбилизационную емкость по отношению к выбранному солюбилизату. Солюбилизационную емкость, как правило, характеризуют отношением числа молекул солюбилизата к числу молекул солюбилизатора в мицелле. В нашем случае, поскольку молярная масса солюбилизата не известна, величину СЕ находили по тангенсу угла наклона изотермы солюбилизации к оси концентраций и выражали в миллиграммах отдушки на 1 ммоль ПАВ.

Кроме того, изотермы солюбилизации, приведенные на рисунках 3.27-3.29, позволяют определить значения критических концентраций мицеллообразования, для чего изотермы солюбилизации необходимо экстраполировать

до оси концентраций. Отрезки, отсекаемые на оси концентраций, дают искомые значения ККМ. Найденные таким образом значения СЕ и ККМ представлены в таблице 3.13.

Следует отметить, что для растворов индивидуальных ПАВ и их смесей значения ККМ, найденные с использованием спектрофотометрического метода, хорошо согласуются со значениями ККМ, полученными ранее тензиометрическим методом (см. таблицу 3.2).

Из данных, приведенных в таблице 3.14, следует, что с увеличением содержания НПAB в смесях CCG/SDS солюбилизующая 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 (см. раздел 3.1.2).

Таблица 3.13 – Свойства индивидуальных ПАВ и их смесей при различных соотношениях компонентов

ПАВ	СЕ, мг/ммоль ПАВ	ККМ, ммоль/л
CCG	50,0	8,0
SDS	30,0	10,0
CAPB	30,0	5,8
CCG/CAPB (1/5)	90,0	5,1
CCG/CAPB (1/1)	20,0	12,0
CCG/SDS (1/10)	70,0	5,6
CCG/SDS (1/5)	110,0	5,0
CCG/SDS (1/1)	130,0	4,8
CCG/CAPB/SDS 5/2/1	400,0	1,8

В отличие от смесей CCG/SDS, увеличение концентрации неионного ПАВ в смеси CCG/CAPB ведет к переходу от синергизма к антагонизму, на

что указывает падение солубилизационной емкости, рост значений ККМ и смена знака у параметра β_m (см. таблицу 3.2).

В случае тройной смеси ПАВ солубилизационная емкость по отношению к отдушке существенно возрастает как по сравнению с индивидуальными ПАВ, так и по сравнению с их бинарными смесями. При этом ККМ заметно снижается и составляет всего 1,8 ммоль/л. С практической точки зрения это означает, что для солубилизации одного и того же количества отдушки в случае тройной смеси потребуется меньшее количество ПАВ.

Отличные друг от друга значения солубилизационной емкости рассмотренных систем ПАВ, по-видимому, связаны с различным размером смешанных мицелл [145]. Поэтому далее в настоящей работе было решено оценить влияние состава смеси ПАВ на размер, образующихся в растворе мицелл. Определение среднего гидродинамического диаметра мицелл в растворах ПАВ осуществляли методом динамического светорассеяния. Концентрация ПАВ в растворах для заметного рассеяния света составляла 4 ККМ. Такой выбор концентрации был сделан на основе литературных данных [150], в соответствии с которыми при концентрации ПАВ до 10 ККМ мицеллы можно рассматривать как сферические. Значения среднего гидродинамического диаметра мицелл, образующихся в рассмотренных бинарных и тройных смесях ПАВ, приведены в таблице 3.14.

Полученные данные свидетельствуют о том, что состав смеси сильно влияет на размер образующихся в растворе мицелл. Для всех рассмотренных смесей при определенных соотношениях диаметр мицелл достигает максимума. Например, в смесях CCG/SDS при соотношении компонентов 1/1 диаметр мицелл составляет 13,5 нм, а в смеси SDS/CAPB при соотношении компонентов 1/5 – 24,5 нм. Размер смешанных мицелл отличается от размера мицелл, образующихся в растворах индивидуальных ПАВ, что указывает на наличие взаимодействий между молекулами ПАВ в смешанных системах, под-

тверждаемое расчетными данными о составе мицелл (см. таблицу 3.2). В тройных смесях ССГ/SDS/L2 при соотношении компонентов 5/1/5 и ССГ/SDS/САРВ при соотношении компонентов 5/1/2 диаметр образующихся мицелл больше, чем диаметр мицелл, образующихся в растворах индивидуальных ПАВ.

Таблица 3.14 – Значения среднего гидродинамического диаметра мицелл в смесях ПАВ

Смесь ПАВ ₁ /ПАВ ₂	Мольная доля ПАВ в смеси, α_1	$d_{миц.}$, нм
ССГ(1)/SDS(2)	0	2,4
	0,091	2,3
	0,167	3,3
	0,500	13,5
	0,833	3,4
	0,909	2,3
	1	4,8
ССГ(1)/САРВ(2)	0	5,1
	0,167	5,4
	0,500	7,6
	0,714	7,9
	0,833	4,3
	0,909	4,8
	1	4,8
ССГ(1)/L2(2)	0	2,5
	0,091	-
	0,167	-
	0,500	-
	0,833	6,0
	0,909	3,3
	1	4,8

Продолжение таблицы 3.14

Смесь ПАВ ₁ /ПАВ ₂	Мольная доля ПАВ в смеси, α_1	$d_{миц.},$ нм
SDS(1)/CAPB(2)	0	5,1
	0,091	6,6
	0,167	4,5
	0,333	6,6
	0,500	4,3
	0,833	3,3
	0,909	2,2
	1	2,4
SDS(1)/L2(2)	0	2,5
	0,091	-
	0,167	2,0
	0,500	8,3
	0,833	2,3
	0,909	4,1
	1	2,4
CCG/SDS/L2	0,455/0,091/0,455	9,4
CCG/SDS/CAPB	0,625/0,125/0,250	12,1

Для бинарных смесей CCG/SDS и CCG/CAPB увеличение содержания CCG в растворе способствует увеличению его мольной доли в мицелле (см. таблицу 3.2), что приводит к росту диаметра смешанных мицелл до определенных соотношений между ПАВ в смесях. В случае бинарной смеси CCG/SDS увеличение размера мицелл (рисунок 3.30) приводит к возрастанию солюбилизационной емкости смешанных растворов ПАВ, а в случае бинарной смеси CCG/CAPB – к уменьшению, что свидетельствует о разном характере взаимодействия CCG с SDS и CAPB.

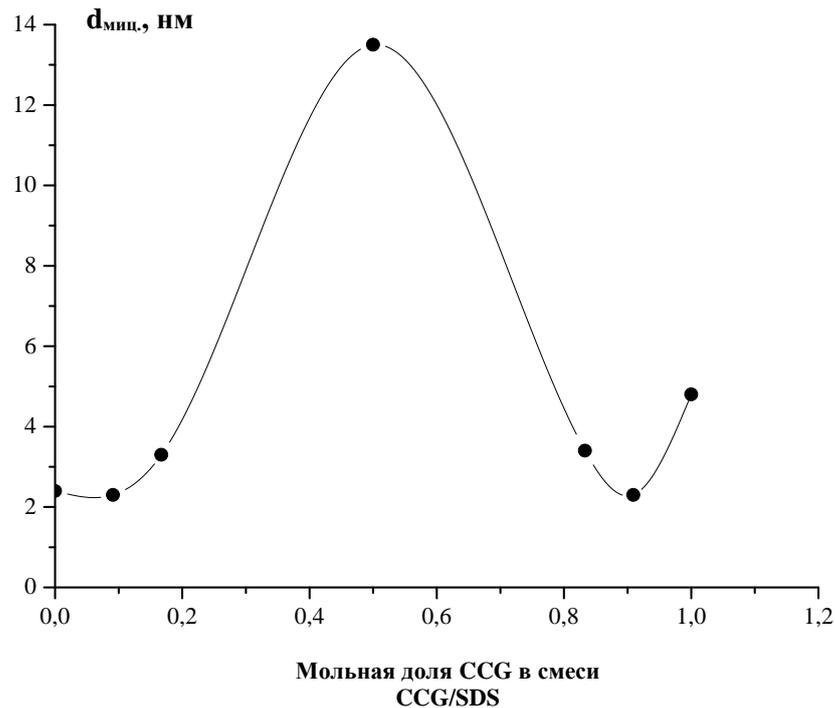


Рисунок 3.30 – Зависимость диаметра мицелл от состава бинарной смеси CCG/SDS.

Для водных растворов бинарной смеси CCG/SDS в соотношении 1/1 и тройной смеси CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2 достигаются наибольшие значения диаметров мицелл и, вероятно как следствие, наибольшие значения величины сольубилизационной емкости по отношению к парфюмерной композиции. Кроме того, для данных смесей характерна высокая пенообразующая способность (см. раздел 3.1.5), что позволяет рекомендовать их в качестве основы при составлении рецептур бытовых и косметических пеномоющих составов.

3.2.5. Дисперсионный анализ модельных эмульсий

Проведенные исследования не дают сделать однозначный вывод о том, смесь ПАВ в каком из рассмотренных соотношений является наиболее удачной для получения устойчивых эмульсий. Для выбора такого соотношения необходимо иметь в виду, что помимо величин межфазных натяжений, большую роль в определении устойчивости эмульсий играет размер капель – чем он меньше, тем, как правило, эффективнее стабилизатор. Поэтому дальнейшие

исследования были посвящены установлению зависимости размера капель эмульсии от соотношения ПАВ в смеси.

Модельные системы представляли собой прямые эмульсии. В качестве масляной фазы было выбрано полярное масло - каприлик/каприк триглицерид. Выбор данного соединения обусловлен его низким межфазным натяжением на границе вода-масло - 19,4 мН/м, что обеспечивает его неплохую диспергируемость в воде. Помимо этого, оно хорошо растекается и впитывается кожей, что вполне достаточно для модельной эмульсии. Для достижения необходимой вязкости и формирования структуры в композицию вводили цетеариловый спирт.

В качестве стабилизаторов эмульсии рассматривали ранее изученные бинарные смеси CCG/SDS при мольных соотношениях 1/10, 1/5, 1/1, 5/1 и 10/1, а также тройную смесь CCG/SDS/CAPB при соотношении компонентов 5/1/2.

Предварительными экспериментами было установлено, что наиболее устойчивыми являются эмульсии, содержащие 6 % (масс.) масляной фазы. Содержание структурообразователя в исследуемых системах составляло 3 и 4 % (масс.). Суммарное содержание смесей ПАВ, используемых для стабилизации эмульсий, составляло 1,2 % (масс.) по активному веществу.

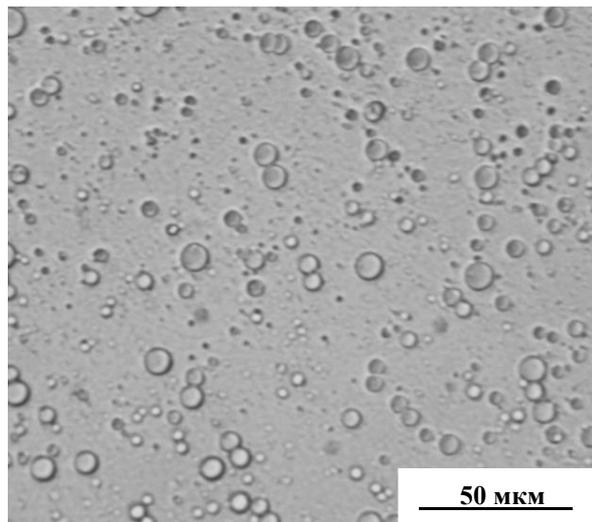


Рисунок 3.31 – Фотография капель эмульсии, стабилизированной бинарной смесью CCG/SDS в соотношении 5/1. Содержание структурообразователя - 3 % (масс.).

Для свежеприготовленных модельных эмульсий определяли размер и полидисперсность капель. На рисунках 3.31 и 3.32 для модельной эмульсии, стабилизированной бинарной смесью CCG/SDS в соотношении 5/1, представлены микрофотография и гистограмма распределения капель по размерам.

Данную микрофотографию обрабатывали в программе ImageTool (версия 3.0) для выбранных 250 капель и строили гистограмму распределения капель эмульсии по размерам. Как видно из рисунка 3.32, модельная эмульсия представляет собой полидисперсную систему с наивероятнейшим диаметром капель 4,5 мкм.

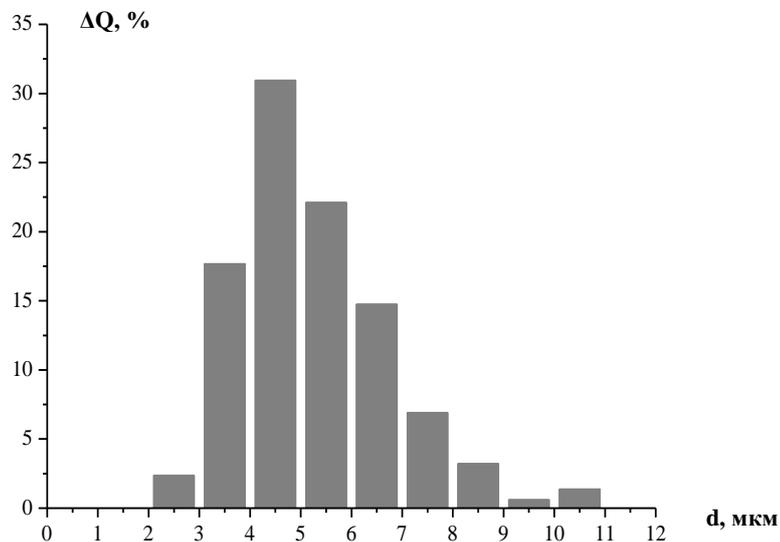


Рисунок 3.32 – Гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью CCG/SDS в соотношении 5/1. Содержание структурообразователя - 3 % (масс.).

Аналогичные исследования проводились для модельных эмульсий, стабилизированных бинарными смесями CCG/SDS при остальных соотношениях и тройной смесью CCG/SDS/CAPB при соотношении компонентов 5/1/2. Микрофотографии и гистограммы распределения капель по размерам для исследованных композиций приведены в Приложении 2. В сводной таблице 3.15 представлены наивероятнейший диаметр капель эмульсии (d_n) и степень полидисперсности капель (II) в зависимости от соотношений ПАВ и содержания

структурообразователя. Степень полидисперсности капель эмульсии рассчитывали по формуле:

$$P = d_{max}/d_{min}.$$

Таблица 3.15 – Характеристики модельных эмульсий, стабилизированных смесями ПАВ

Мольное соотношение ПАВ CCG/SDS	Содержание структурообразователя			
	3 % (масс.)		4 % (масс.)	
	d_n , мкм	P	d_n , мкм	P
1/10	4,5	11,0	2,5	5,0
1/5	5,5	8,3	5,5	7,0
1/1	3,5	11,7	4,5	8,2
5/1	4,5	4,2	3,5	15,0
10/1	4,5	3,8	3,5	6,3
CCG/SDS/CAPB (5/1/2)	5,5	13,7	5,5	8,2

Как видно из представленных данных, все исследованные эмульсии представляют собой полидисперсные системы. Анализ результатов свидетельствует о том, что в зависимости от соотношения ПАВ и содержания структурообразователя в системе, заметно различается степень полидисперсности. За исключением модельных эмульсий, стабилизированных бинарными смесями CCG/SDS в соотношениях 5/1 и 10/1, при содержании структурообразователя 3 % (масс.) степень полидисперсности больше, чем в случае 4 % (масс.).

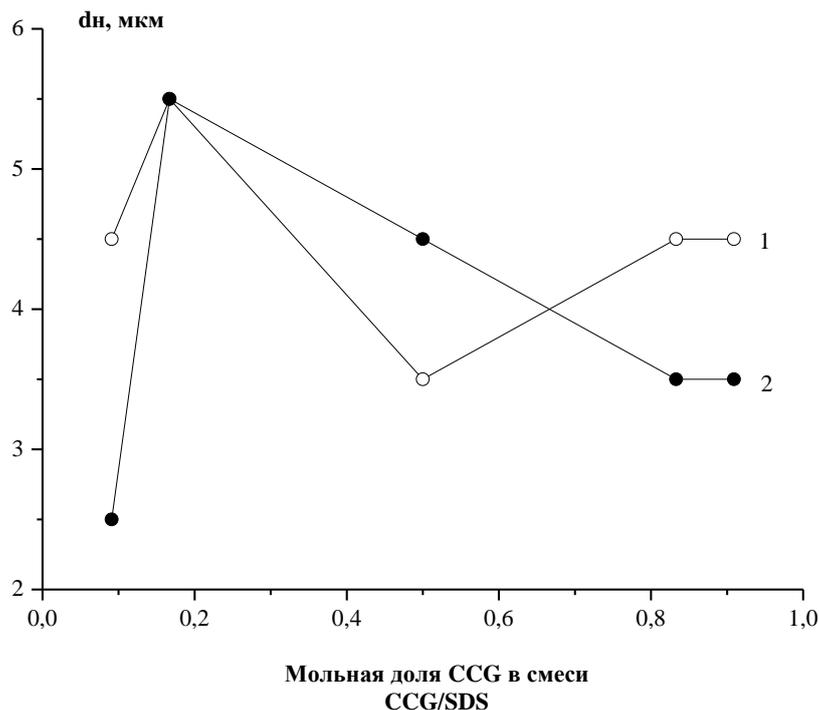


Рисунок 3.33 – Зависимости наиболее вероятного диаметра капель модельных эмульсий от состава смешанного стабилизатора CCG/SDS. Содержание структурообразователя: 1) 3 % (масс.); 2) 4 % (масс.).

На рисунке 3.33 приведены зависимости наиболее вероятного диаметра капель в зависимости от соотношения ПАВ CCG/SDS в смешанном стабилизаторе. Наиболее вероятный диаметр капель меняется в зависимости от состава смеси и колеблется в пределах 3,0-6,0 мкм. Кроме того, на величину размера капель модельных эмульсий оказывает влияние содержание структурообразователя, что следует учитывать при разработке рецептур эмульсионных составов.

3.2.6. Исследование реологических свойств модельных эмульсий

Заключительным этапом работы было определение реологических характеристик исследуемых эмульсий, поскольку именно они в основном определяют потребительские качества конечных композиций. Интересно было оценить влияние состава стабилизатора на реологическое поведение модельных систем.

На рисунках 3.34 и 3.35 приведены реологические кривые модельных эмульсий, стабилизированных бинарными смесями CCG/SDS при мольных соотношениях 1/10, 1/5, 1/1, 5/1 и 10/1.

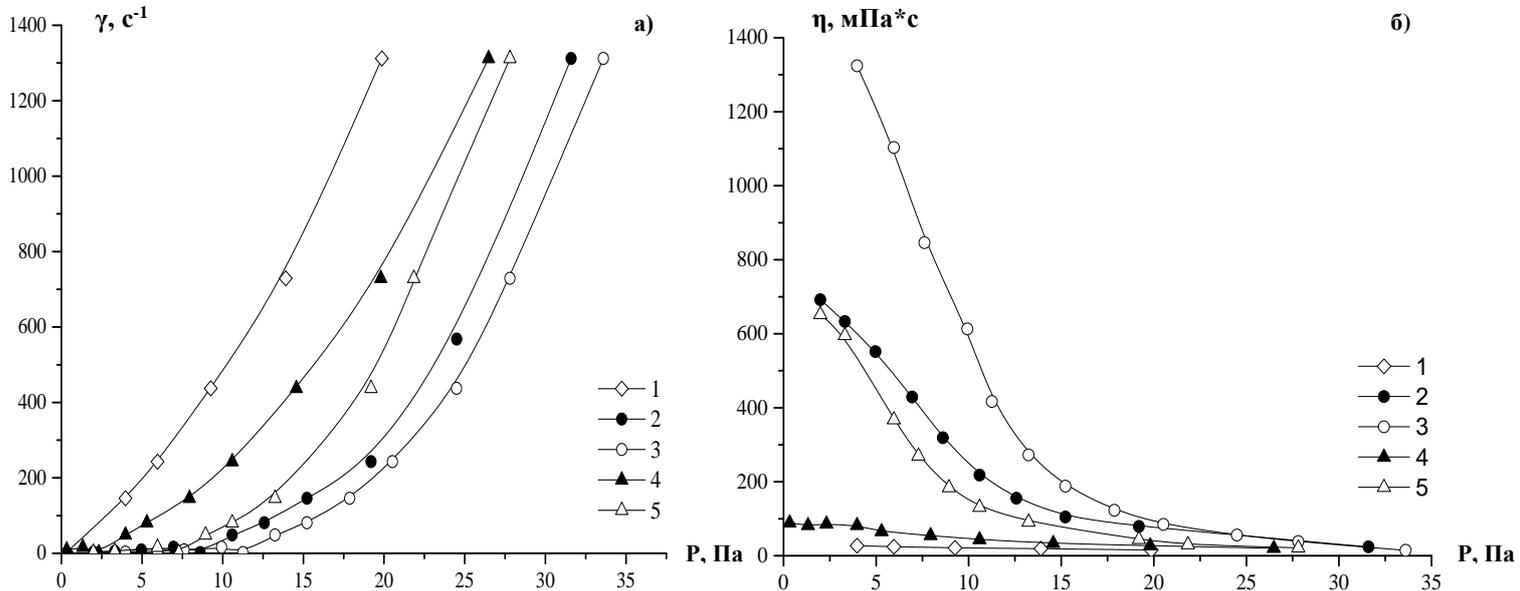


Рисунок 3.34 – Кривые течения (а) и кривые вязкости (б) модельных эмульсий, стабилизированных смесями ПАВ CCG/SDS: 1- 1/1; 2- 5/1; 3- 1/5; 4- 10/1; 5- 1/10. Содержание структурообразователя - 3 % (масс.).

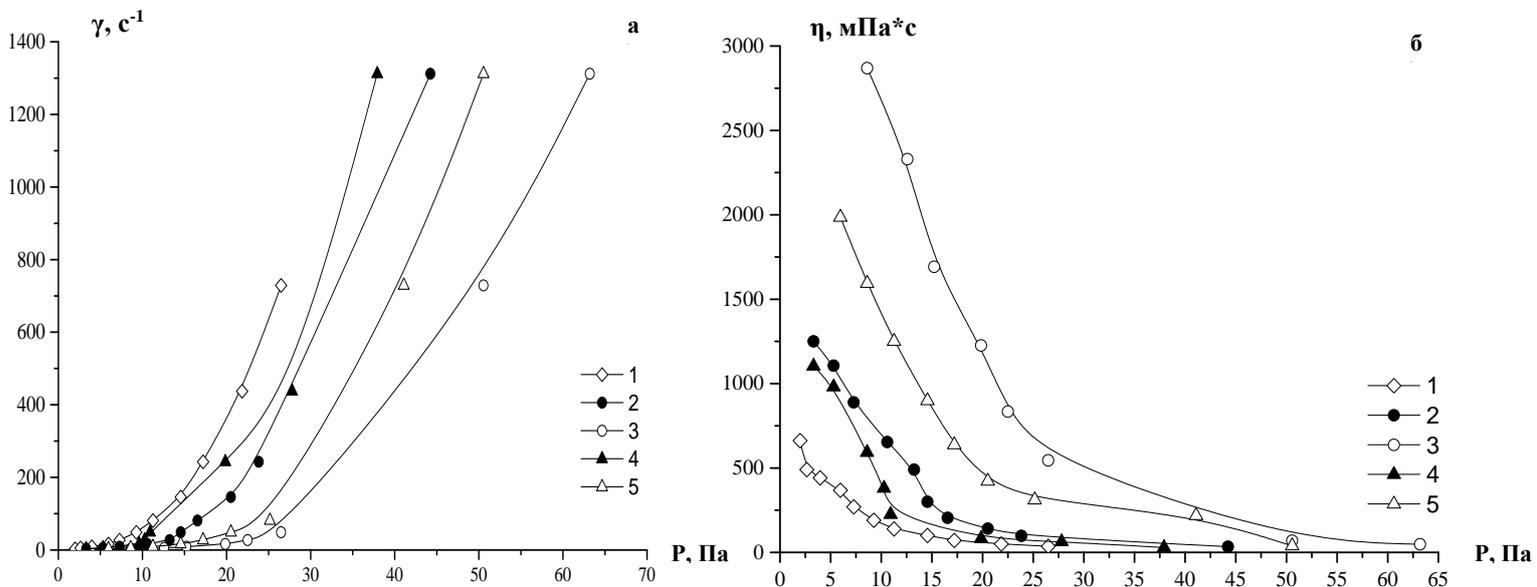


Рисунок 3.35 – Кривые течения (а) и кривые вязкости (б) модельных эмульсий, стабилизированных смесями ПАВ CCG/SDS: 1- 1/1; 2- 5/1; 3- 1/5; 4- 10/1; 5- 1/10. Содержание структурообразователя - 4 % (масс.).

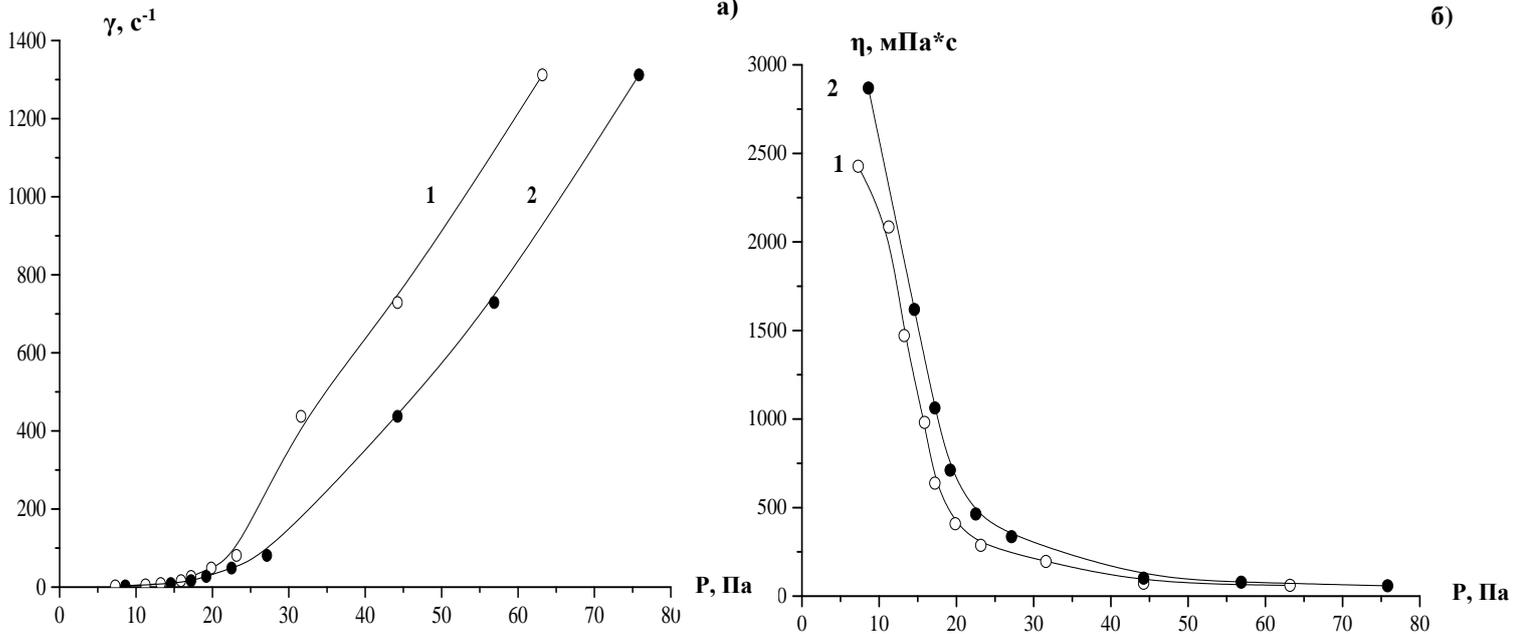


Рисунок 3.36 – Кривые течения (а) и кривые вязкости (б) модельных эмульсий, стабилизированных тройной смесью ПАВ ССГ/SDS/САРВ в соотношении 5/1/2. Содержание структурообразователя: 1- 3 % (масс.); 2- 4 % (масс.).

На рисунке 3.36 приведены реологические кривые модельных эмульсий, стабилизированных тройной смесью ССГ/SDS/САРВ при соотношении компонентов 5/1/2. Все эмульсии исследовали при 3 и 4 % (масс.) содержании структурообразователя.

По представленным кривым течения определяли величину предела текучести по Бингаму (P_T), которая косвенно характеризует прочность структуры модельной эмульсии. Полученные значения P_T представлены в таблице 3.16.

Набольшее значение предела текучести наблюдается для модельных эмульсий, стабилизированных бинарной смесью ССГ/SDS при соотношении 1/5 и тройной смесью ССГ/SDS/САРВ при соотношении ПАВ 5/1/2. При данных соотношениях ПАВ получают наиболее структурированные системы. Увеличение содержания структурообразователя с 3 до 4 % (масс.) для всех систем приводит к возрастанию предела текучести.

Таблица 3.16 – Значения пределов текучести модельных эмульсий, стабилизированных смесями ПАВ

Мольное соотношение ПАВ CCG/SDS	Предел текучести P_T , Па	
	Содержание структурообразователя	
	3 % (масс.)	4 % (масс.)
1/10	15,0	30,0
1/5	21,0	34,0
1/1	7,0	15,0
5/1	19,7	19,5
10/1	11,5	22,5
CCG/SDS/CAPB (5/1/2)	20,0	30,0

С использованием найденных значений предела текучести рассчитывали прочность единичного контакта в модельных эмульсиях. Для расчета применяли микрореологическую модель Куна [151]. Данная модель рассматривает два вида сил, которые действуют на агрегаты: гидродинамические (направлены на их разрушение) и поверхностные (приводят к возникновению контактов между частицами и образованию пространственной структуры). Если преобладают поверхностные силы, то агрегаты увеличиваются в результате их коагуляции; если преобладают гидродинамические силы, то агрегаты разрушаются, что приводит к появлению в системе агрегатов меньших размеров. При равенстве поверхностных и гидродинамических сил в потоке устанавливается тиксотропное равновесие, когда каждой скорости сдвига соответствует определенный размер кинетических единиц. Прочность единичного контакта между частицами определяют из следующего уравнения:

$$P_T = \frac{2\varphi\bar{F}_1}{3\pi d^2},$$

где P_T – предел текучести по Бингаму; φ – объемная доля дисперсной фазы; \bar{F}_1 – прочность единичного контакта; d – диаметр капель эмульсии.

Объемную долю дисперсной фазы рассчитывали с учетом содержания масла и структурообразователя в композиции.

При 3 % (масс.) содержании структурообразователя:

$$\varphi = 0,0669 + 0,0401 = 0,1070.$$

При 4 % (масс.) содержании структурообразователя:

$$\varphi = 0,0669 + 0,0527 = 0,1196.$$

Для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью ССГ/SDS при соотношении 1/5 и содержании структурообразователя 3 % (масс.) прочность единичного контакта составит:

$$\bar{F}_1 = \frac{3\pi d^2 P_T}{2\varphi} = \frac{3 \cdot 3,14 \cdot (5,5 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 21,0}{2 \cdot 0,1070} = 27,9 \cdot 10^{-9} \text{ Н.}$$

Данные расчета для остальных эмульсий приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Значения прочности единичного контакта для модельных эмульсий, стабилизированных смесями ПАВ

Мольное соотношение ПАВ ССГ/SDS	Содержание структурообразователя	
	3 % (масс.)	4 % (масс.)
	$\bar{F}_1 \cdot 10^9, \text{ Н}$	$\bar{F}_1 \cdot 10^9, \text{ Н}$
1/10	13,4	7,4
1/5	28,0	40,5
1/1	3,8	12,0
5/1	17,6	9,4
10/1	10,3	10,9
ССГ/SDS/САРВ (5/1/2)	26,6	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. Взаимодействие капель в мо-

дельных эмульсиях протекает на расстоянии, соответствующем второму энергетическому минимуму. Наибольшие значения 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. Формирование структуры в эмульсиях, во-первых, препятствует их разжижению, а во-вторых, способствует равномерному нанесению и распределению по поверхности кожи.

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 солюбилизационной емкости и критической концентрации мицеллообразования. Для смесей ПАВ установлены сходные синергетические эффекты в отношении снижения ККМ и увеличения солюбилизационной емкости мицелл. В случае тройной смеси ПАВ ССГ/САРВ/SDS в соотношении 5/2/1 солюбилизационная 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 ССГ/SDS при соотношении 1/5 ($40,5 \cdot 10^{-9}$ Н) и тройной смесью ССГ/SDS/САРВ при соотношении ПАВ 5/1/2 ($35,7 \cdot 10^{-9}$ Н).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ИПАВ – ионогенное поверхностно-активное вещество;

АПАВ – анионное поверхностно-активное вещество;

ДЭА – диэтаноламин;

ТЭА – триэтаноламин;

КПАВ – катионное поверхностно-активное вещество;

АмПАВ – амфотерное поверхностно-активное вещество;

НПАВ – неионогенное поверхностно-активное вещество;

АППГ – алкилполиглюкозид;

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования;

ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс;

ДПХ – додецилпиридиний хлорид;

ЦПХ – цетилпиридиний хлорид;

ТТАБ – тетрадецилтриметиламмоний бромид;

Тритон X-100 и Тритон X-114 – п-третоктилфениловые эфиры полиоксиэтиленгликоля;

ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид;

Span 20 – сорбитан монолаурат;

Span 80 – сорбитан моноолеат;

Tween 20 – полиоксиэтилен (20) сорбитан монолаурат;

Tween 40 – полиоксиэтилен (20) сорбитан монопальмитат;

Tween 60 – полиоксиэтилен (20) сорбитан моностеарат;

Tween 80 – полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат;

ПАУ – полиароматические углеводороды;

SDS – додецилсульфат натрия;

CCG – каприлил/каприл глюкозид;

L2 – лаурет 2;

САРВ – кокамидопропилбетаин;

СЕ - солюбилизационная емкость;

σ – поверхностное (межфазное) натяжение, мН/м;

β_m – параметр межмолекулярного взаимодействия молекул ПАВ в смешанных мицеллах;

β_σ – параметр межмолекулярного взаимодействия молекул ПАВ в смешанных адсорбционных слоях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: моногр. / Русанов А.И., Щекин А.К. СПб.: Лань, 2016. 612 с.
- [2]. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др. Под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979. 376 с.
- [3]. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 526 с.
- [4]. Мицеллообразование, солубилизация и микроэмульсии // Под ред. К.Миттела. М.: Мир, 1980. 598с.
- [5]. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. М.: Альянс, 2004. 464 с.
- [6]. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. 768 с.
- [7]. Alkyl polyglycosides: Technology, properties and applications / Ed. K. Hill, W. von Rybinski, G. Stoll New York.: Weinheim, 1997. 243p.
- [8]. Rybinski W., Hill K. Alkyl Polyglycosides // Novel surfactants: preparation, applications, and biodegradability. 2nd Edn., Revised and Expanded / Ed. K. Holmberg. New York: Marcel Dekker, 2003. P. 49–107.
- [9]. Piispanena P.S., Perssonb M., Claessonb P., Norina T. Surface properties of surfactants derived from natural products. Part 1: syntheses and structure/property relationships - solubility and emulsification // J. of Surfactants and Detergents. 2004. V. 7. №2. P. 147-159.
- [10]. Piispanena P.S., Perssonb M., Claessonb P., Norina T. Surface properties of surfactants derived from natural products. Part 2: structure/property relationships - foaming, dispersion, and wetting // J. of Surfactants and Detergents. 2004. V. 7. №2. P. 161-167.

- [11]. Ware A.M., Waghmare J.T., Momin S.A. Alkylpolyglycoside: carbohydrate based surfactant // *J. of Dispersion Science and Technology*. 2007. V. 28. №2. P. 437-444.
- [12]. El-Sukkary M. M. A., Syed N. A., Aiad I., El-Azab W. I. M. Synthesis and characterization of some alkyl polyglycosides // *J. Surf. Deterg.* 2008. V. 11. № 2. P. 129-137.
- [13]. Файнгольд С.И., Кууск А.Э., Кийк Х.Э. Химия анионных и амфолитных азотсодержащих поверхностно-активных веществ. Таллин: Вагус, 1984. 292 с.
- [14]. Вережников В.Н. Избранные главы коллоидной химии: учеб. пособие для вузов / Вережников В.Н. Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2011. 187 с.
- [15]. IUPAC. Compendium of chemical terminology, 2nd ed. (the «Gold Book»). Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://old.iupac.org/goldbook/C01395.pdf>
- [16]. Коллоидная химия: Учебник для университетов и химико-технолог. вузов / Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. – 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. 445с.
- [17]. Junquera E., Tardajos G., Aicart E. Effect of the presence of beta-cyclodextrin on the micellization process of sodium dodecyl sulfate or sodium perfluorooctanoate in water // *Langmuir*. 1993. V. 9. № 5. P. 1213–1219.
- [18]. Umlong I.M., Ismail K. Micellization behaviour of sodium dodecyl sulfate in different electrolyte media // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. V. 299. № 3. P. 8-14.
- [19]. Soniaa S.S., Panjabib S.H., Sastryaa N.V. Effect of non-electrolyte additives on micellization and clouding behavior of silicone surfactant in aqueous solutions // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2011. V. 377. № 3. P. 205-211.

- [20]. Mohajeri Eh., Noudeh Gh.D. Effect of temperature on the critical micelle concentration and micellization thermodynamic of nonionic surfactants: Polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters // *E-Journal of Chemistry*. 2012. V. 9. № 4. P. 2268–2274.
- [21]. Bhat P.Ah., Sheikh F.Ah., Tantry H.Iz. Effect of Electrolyte and Temperature on Micellization Behavior of N-Ethyl-N,N-dimethyl-1-hexadecanaminium Bromide // *J. Chem. Eng. Data*. 2014. V. 59. № 6. P. 2013–2020.
- [22]. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства // Москва, Мир. 1966. -319 с.
- [23]. Глухарева Н.А., Колесникова Е.Н., Лукьянова А.Н. Использование кондуктометрии для определения термодинамических функций мицеллообразования тридецилсульфосукцината натрия // *Научные ведомости*. 2003. №3 (23), вып.4. С.38-42.
- [24]. Власов А. Ю., Савчук К. Р., Старикова А. А., Смирнова Н. А. Проявления специфичности противоионов в водно-солевых растворах додецилсульфатов щелочных металлов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2011. № 4 (38). С.90-102.
- [25]. Русанов А.И., Файнерман В.Б. Поверхностное натяжение растворов ПАВ и характеристики мицелл // *ДАН СССР*. 1989.Т.308. С.651-654.
- [26]. Русанов А.И. Детализация теории мицеллообразования неионного ПАВ на основе закона действия масс // *Коллоидный журнал*. 2016. Т.78. №3. С.358-364.
- [27]. Holland P.M., Rubingh D.N. Mixed surfactant systems. An overview // *Mixed surfactant systems (ASC Symp. Ser., V.501)* / Ed. Holland P.M., Rubingh D.N. Washington, DC, Am. Chem. Soc. 1992. P. 2-30.
- [28]. Shinoda K., Hutchinson E. Pseudo-phase separation model for thermodynamic calculations on micellar solutions. // *J. Phys. Chem*. 1962. V. 66. №4. P. 577-582.

- [29]. Benjamin L. Calorimetric Studies of the Micellization of Dimethyl-n-alkylamine Oxides // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. №12. P. 3575-3581.
- [30]. Lange H. Über die Mizellenbildung in Mischlösungen homologer Paraffinkettensalze // Kolloid Z. 1953. V. 131. № 2. P. 96-103.
- [31]. Shinoda K. The Critical Micelle Concentration of Soap Mixtures (Two-Component Mixture) // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 7. P. 541-544.
- [32]. Lange H., Beck K.H. Zur mizellbildung in mischlosungen homologer und nichthomologer tenside // Coll. Polymer Sci. 1973. V. 251. 1973. № 6. P. 424-431.
- [33]. Clint J.H. Micellization of Mixed Nonionic Surface Active Agents // J. Chem. Soc. Farad. Trans. (I). 1975. V.71. P. 1327-1334.
- [34]. Harusawa F., Tanaka M. Mixed micelle formation in two-phase systems // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 7. P. 882-885.
- [35]. Graciaa A., Lachaise J., Sayous J.G., Grenier P., Yiv S., Schechter R.S. and Wade W.H. The partitioning of complex surfactant mixtures between oil/microemulsion/water phases at high surfactant concentration // Journal of Colloid and Interface Science. 1983. V. 93. № 2. P. 474-486.
- [36]. Graciaa A., Lachaise J., Bourrel I., Osborne-Lee I., Schechter R.S. and Wade W.H. Partitioning of nonionic and anionic surfactant mixtures between oil/microemulsion/water phases // SPE Reservoir Eng. 1987. № 2. P. 305-314.
- [37]. Rubingh D.N. In Solution Chemistry of Surfactants // Ed. Mittal K.L. New York: Plenum Press, 1979. V. 3. P. 337-354.
- [38]. Holland P.M., Rubingh D.N. Nonideal multicomponent mixed micelle model // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 11. P.1984-1190.
- [39]. Holland P.M. Nonideal mixed micellar solutions // Adv. Colloid and Interface Sci. 1986. № 26. P. 111-129.

- [40]. Соболева О.А., Кривобокова М.В. Смешанные мицеллы и адсорбционные слои неионогенного поверхностно-активного вещества с катионным (мономерным и димерным) // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2 Химия. 2004. Т.45. № 5. С. 344–349.
- [41]. Holland P.M. In Structure/Performance Relationships in Surfactants // (ASC Symp. Ser. V.253) / Ed. Rosen M. J. Washington, DC, Am. Chem. Soc. 1984. P. 141-151.
- [42]. Holland P.M. Modeling mixed surfactant systems // Mixed surfactant systems (ASC Symp. Ser., V.501) / Ed. Holland P.M., Rubingh D.N. Washington, DC, Am. Chem. Soc. 1992. P. 31-44.
- [43]. Rosen M.J. Synergism in binary mixtures of surfactants at various interfaces // Mixed surfactant systems (ASC Symp. Ser., V.501) / Ed. Holland P.M., Rubingh D.N. Washington, DC, Am. Chem. Soc. 1992. P. 316-326.
- [44]. Rosen M.J., Hua X.Y. Surface concentrations and molecular interactions in binary mixtures of surfactants // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 86. №1. P. 164- 172.
- [45]. Graciaa A., Ben Ghoulam M., Marion G., Lachaise J. Critical concentrations and compositions of mixed micelles of sodium dodecylbenzenesulfonate, tetradecyltrimethylammonium bromide and polyoxyethylene octylphenols // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 10. P. 4167–4173.
- [46]. Holland P.M. Modeling polydispersity in multicomponent nonideal mixed surfactant systems // Mixed surfactant systems (ASC Symp. Ser., V.501) / Ed. Holland P.M., Rubingh D.N. Washington, DC, Am. Chem. Soc. 1992. P. 115-125.
- [47]. Graciaa A., Ben Ghoulam M., Schechter R. S. // Mixed surfactant systems (ASC Symp. Ser., V.501) Ionic—nonionic interactions in the partitioning of polydistributed nonionic surfactants / Ed. Holland P.M., Rubingh D.N. Washington, DC, Am. Chem. Soc. 1992. P. 165-179.

- [48]. Olsson D.M. A sequential simplex program for solving minimization problems // *J. Qual. Technol.* 1974. № 6. P. 53-57.
- [49]. Kamrath R.F., Franses E.I. // *In Phenomena in Mixed Surfactant Systems (ASC Symp. Ser. V.311)* / Ed. Scamehorn J. F. Washington, DC, Am. Chem. Soc. 1986. P. 44-60.
- [50]. Motomura K., Yamanaka M., Aratono M. Thermodynamic consideration of the mixed micelle of surfactants // *Colloid Polym. Sci.* 1984. V. 262. № 12. P. 948–955.
- [51]. Motomura K., Matsukiyo H., Aratono M. // *Phenomena in mixed surfactant systems (ASC Symp. Ser., V.311)* / Ed. J. F. Scamehorn. Washington, DC, Am. Chem. Soc. 1986. – P. 163-171.
- [52]. Motomura K., Ando N., Matsuki H., Aratono M. Thermodynamic studies on adsorption at interfaces: VII. Adsorption and micelle formation of binary surfactant mixtures // *J. Colloid Interface Sci.* 1990. V. 139. № 1. P. 188–197.
- [53]. Aratono M., Villeneuve M., Takiue T., et al. Thermodynamic Consideration of Mixtures of Surfactants in Adsorbed Films and Micelles // *J. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 200. № 1. P. 161–171.
- [54]. Rodenas E., Valiente M., Villafruela M.S. Different theoretical approaches for the study of the mixed tetraethylene glycol mono-n-dodecyl ether/hexadecyltrimethylammonium bromide micelles // *J. Phys. Chem.* 1999. V. 103. № 21. P. 4549–4554.
- [55]. Motomura K., Iwanaga S.-I., Yamanaka M., Aratono M., Matuura R. Thermodynamic studies on adsorption at interfaces: V. Adsorption from micellar solution // *J. Colloid Interface Sci.* 1982. V. 186. № 1. P. 151–157.
- [56]. Aratono M., Uryu S., Hayami Y., Motomura K., Matuura R. Mixed adsorbed film of dodecylammonium chloride with decylammonium chloride at water-air interface // *J. Colloid Interface Sci.* 1983. V. 93. № 1. P. 162–168.

- [57]. Ohta A., Matsubara H., Ikeda N., Aratono M. Miscibility of binary surfactant mixtures in the adsorbed film and micelle: the effect of size of polar head group // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001. V. 183–185. P. 403–413.
- [58]. Kamrath R.F., Franses E.I. Mass-action model of mixed micellization // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. № 8. P. 1642–1648.
- [59]. Nagarajan R. Molecular theory for mixed micelles // *Langmuir*. 1985. V.11. № 3. P. 331–341.
- [60]. Nagarajan R. Micellization of binary surfactant mixture // *Mixed surfactant systems (ASC Symp. Ser., V.501)* / Ed. Holland P.M., Rubingh D.N. Washington, DC, Am. Chem. Soc. 1992. P. 54-95.
- [61]. Puvvada S., Blankschtein D. Molecular-thermodynamic theory of mixed micellar solutions // *Mixed surfactant systems (ASC Symp. Ser., V.501)* / Ed. Holland P.M., Rubingh D.N. Washington, DC, Am. Chem. Soc. 1992. P. 96-113.
- [62]. Das Ch., Chakraborty T., Ghosh S., Das B. Physicochemistry of mixed micellization binary and ternary mixtures of cationic surfactants in aqueous medium // *Colloid Journal*. 2010. V. 72. № 6. P. 788–798.
- [63]. Sarmoria C., Puvvada S., Blankschtein D. Prediction of critical micelle concentrations of nonideal binary surfactant mixtures // *Langmuir*. 1992. V. 8. №11. P. 2690–2697.
- [64]. Puvvada S., Blankschtein D. Molecular-thermodynamic approach to predict micellization, phase behavior and phase separation of micellar solutions. I. Application to nonionic surfactants // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 92. № 6. P. 3710–3724.
- [65]. Смирнова Н. А. Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ // *Усп. хим.* 2005. Т.74. № 2. С. 138-154.

- [66]. Shiloach A., Blankschtein D. Prediction of critical micelle concentrations of nonideal ternary surfactant mixtures // *Langmuir*. 1998. V. 14. № 15. P. 4105-4114.
- [67]. Murphy A., Taggart G. A comparison of predicted and experimental critical micelle concentration values of cationic and anionic ternary surfactant mixtures using molecular-thermodynamic theory and pseudophase separation theory // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2002. V. 205. № 3. P. 237-248.
- [68]. Ray G.B., Chakraborty I., Ghosh S., Moulik S.P., Holgate C., Glenn K., Palepu R.M. Studies on binary and ternary amphiphile combinations of tetradecyltrimethylammonium bromide ($C_{14}TAB$), tetradecyltriphenylphosphonium bromide ($C_{14}TPB$), and tetradecylpyridinium bromide ($C_{14}PB$). A critical analysis of their interfacial and bulk behaviors // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. № 33. P. 9828–9837.
- [69]. Chakraborty T., Ghosh S., Moulik S.P. Micellization and related behavior of binary and ternary surfactant mixtures in aqueous medium: cetyl pyridinium chloride (CPC), cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), and polyoxyethylene (10) cetyl ether (Brij-56) derived system // *J. Phys. Chem.* 2005. V. 109. № 31. P. 14813–14823.
- [70]. Moulik S.P., Ghosh S. Surface chemical and micellization behaviours of binary and ternary mixtures of amphiphiles (Triton X-100, Tween-80 and CTAB) in aqueous medium // *J. Mol. Liq.* 1997. V. 72. № . 1-3. P. 145–161.
- [71]. Dar A.A., Rather G.M., Ghosh S., Das A.R. Micellization and interfacial behavior of binary and ternary mixtures of model cationic and nonionic surfactants in aqueous NaCl medium // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 322. № 2. P. 572–581.

- [72]. Ghosh S., Moulik S.P. Interfacial and micellization behaviors of binary and ternary mixtures of amphiphiles (Tween-20, Brij-35, and Sodium Dodecyl Sulfate) in aqueous medium // *J. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 208. № 2. P. 357–366.
- [73]. Burman A.D., Dey T., Mukherjee B., Das A.R. Solution properties of the binary and ternary combination of sodium dodecyl benzene sulfonate, polyoxyethylene sorbitan monolaurate, and polyoxyethylene lauryl ether // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 26. P. 10020-10027.
- [74]. Jabeen S., Chat O.A., Rather G.M., Dar A.A. Investigation of antioxidant activity of Quercetin (2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-4H-chromen-4-one) in aqueous micellar media medium // *Food Research International*. 2013. V. 51. № 1. P. 294–302.
- [75]. Ghosh S. Surface chemical and micellar properties of binary and ternary surfactant mixtures (Cetyl Pyridinium Chloride, Tween-40, and Brij-56) in an aqueous medium // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 244. № 1. P. 128–138.
- [76]. Ray G.B., Ghosh S., Moulik S.P. Ternary mixtures of alkyltriphenylphosphonium bromides (C_{12} TPB, C_{14} TPB and C_{16} TPB) in aqueous medium: their interfacial, bulk and fluorescence quenching behavior // *J. Phys. Chem.* 2010. V. 122. № 2. P. 109–117.
- [77]. Kabir-ud-Din , Sheikh M.S., Mir M.A., Dar A.A. Effect of spacer length on the micellization and interfacial behavior of mixed alkanediyl- α,α -bis(dimethylcetylammonium bromide) Gemini homologues // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 344. № 1. P. 75–80.
- [78]. Moulik, S.P., Haque, M.E., Jana, P.K., Das, A.R. Micellar properties of cationic surfactants in pure and mixed states. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 2. P. 701–708.

- [79]. Burman A.D., Dey T., Mukherjee B., Das A.R. Solution properties of the binary and ternary combination of sodium dodecyl benzene sulfonate, polyoxyethylene sorbitan monolaurate, and polyoxyethylene lauryl ether // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 26. P. 10020–10027.
- [80]. Dar A.A., Rather G.M., Das A.R. Mixed micelle formation and solubilization behavior toward polycyclic aromatic hydrocarbons of binary and ternary cationic-nonionic surfactant mixtures // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. № 12. P. 3122–3132.
- [81]. Wei J., Huang G., Zhu L., Zhao Sh., An Ch., Fan Y. Enhanced aqueous solubility of naphthalene and pyrene by binary and ternary Gemini cationic and conventional nonionic surfactants // *Chemosphere*. 2012. V. 89. № 11. P. 1347–1353.
- [82]. Szymczyk K. Properties of the ternary mixtures of fluorocarbon and hydrocarbon nonionic surfactants at the water-air interface // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2013. V. 149. P. 1–7.
- [83]. Szymczyk K., Zdziennicka A., Krawczyk J., Janczuk B. Behaviour of cetyltrimethylammonium bromide, Triton X-100 and Triton X-114 in mixed monolayer at the (water-air) interface // *J. Chem. Thermodynamics*. 2014. V. 69. P. 85–92.
- [84]. Li P.X., Ma K., Thomas R.K., Penfold J. Analysis of the asymmetric synergy in the adsorption of zwitterionic-ionic surfactant mixtures at the air-water interface below and above the critical micelle concentration. // *J. Phys. Chem*. 2016. V. 120. P. 3677-3691.
- [85]. Liley J.R., Thomas R.K., Penfold J., Tucker I.M., Petkov J.T., et al. Surface adsorption in ternary surfactant mixtures above the critical micelle concentration: effects of asymmetry on the composition dependence of the excess free energy // *J. Phys. Chem*. 2017. V. 121. №13. P. 2825-2838.

- [86]. Esumi K., Arai T., Takasugi K. Mixed micellar properties of octyl- β -D-glucoside and lithium perfluorooctane sulfonate // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 1996. V. 111. № 3. P. 231-234.
- [87]. Satam R.M., Sawant M.R. A study of performance properties of alkylpoly(glucoside) and sodium dodecylsulfate in their mixed systems // *J. Surface Sci. Technol.* 2006. V. 22. № 1. P. 75–88.
- [88]. Прохорова Г.В. Коллоидно-химические свойства смесей анионных ПАВ с алкилполиглюкозидами: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Прохорова Галина Владимировна. Белгород. 2012. 116 с.
- [89]. Hierrezuelo J. M., Aguiar J., Ruiz C.C. Stability, interaction, size, and microenvironmental properties of mixed micelles of decanoyl-N-methylglucamide and Sodium Dodecyl Sulfate // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 24. P. 10419-10426.
- [90]. Hierrezuelo J.M., Aguiar J., Ruiz C. C. Micellar properties of a mixed surfactant system constituted by n-octyl- β -D-thioglucopyranoside and sodium dodecyl sulphate // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2005. V. 264. № 1. P. 29-36.
- [91]. Hines J.D., Thomas R.K., Garrett P.R., Rennie G.K., Penfold J. Investigation of mixing in binary surfactant solutions by surface tension and neutron reflection: anionic/nonionic and zwitterionic/nonionic mixtures // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. № 45. P. 9215–9223.
- [92]. Bakshi M. S., Kaur G. Mixed micelles of series of monomeric and dimeric cationic, zwitterionic, and unequal twin-tail cationic surfactants with sugar surfactants: a fluorescence study // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 289. № 2. P. 551–559.
- [93]. Lainez A., del Burgo P., Junquera E., Aicart E. Mixed micelles formed by n-octyl- β -D-glucopyranoside and tetradecyltrimethylammonium bromide in aqueous media // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 14. P. 5745-5752.

- [94]. Peyre V. Determination of Activities of Mixed Micelles Involving Neutral Surfactants // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 4. P. 1014-1023.
- [95]. Li F., Rosen M. J., Sulthana S. B. Surface properties of cationic gemini surfactants and their interaction with alkylglucoside or -maltoside surfactants // *Langmuir*. 2001. V. 17. № 4. P. 1037-1042.
- [96]. Zhang R., Zhang L., Somasundaran P. Study of mixtures of n-dodecyl- β -D-maltoside with anionic, cationic and nonionic surfactant in aqueous solutions using surface tension and fluorescence techniques // *J. Colloids Interface Sci.* 2004. V.278. №2. P. 453–460.
- [97]. Hierrezuelo J. M., Aguiar J., Ruiz C.C. Role of the head group on the mixed micellization process in binary systems containing a sugar-based surfactant: decanoyl-N-methylglucamide // *Molecular Physics*. 2005. V. 103. № 24. P. 3299-3308.
- [98]. Wang Z.N., Li G.Z., Zhang G.Y., Diao Z.Y., Chen L.S., Wang Z.W. Molecular interaction in binary surfactant mixtures containing alkyl polyglycoside // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 290. № 2. P. 598–602.
- [99]. Jarek E., Wydro P., Warszyński P., Paluch M. Surface properties of mixtures of surface-active sugar derivatives with ionic surfactants: theoretical and experimental investigations // *J. Colloids Interface Sci.* 2006. V. 293. № 1. P. 194–202.
- [100]. Piispanena P.S., Byströma S., Svenssonb M., Kronbergb B., Bluteb I., Norina T. Synthesis and characterization of surface-active compounds derived from cholesterol derivatives and glucose // *J. of Surfactants and Detergents*. 2002. V. 5. № 4. P. 345-351.
- [101]. Marinova K.G., Naydenova K.T., Basheva E.S., Bauer F., Tropsch J., Franke J. New surfactant mixtures for fine foams with slowed drainage // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2017. V. 523. № 1. P. 54-61.

- [102]. Mosayeb A., Abedini R. The effect of non-ionic surfactants on the interfacial tension between crude oil and water // *Petroleum & Coal*. 2012. V. 54. № 2. P. 110-113.
- [103]. Саутина Н.В., Паничкина А.В., Богданова С.А., Галяметдинов Ю.Г. Исследование межфазного натяжения индивидуальных ПАВ и их бинарных смесей ПАВ на границе ПАВ/вода/вазелиновое масло // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т.17. № 5. С. 32-34.
- [104]. Деркач С.Р., Берестова Г.И., Мотылева Т.А. Использование ПАВ для интенсификации нефтедобычи при первичном и вторичном вскрытии пластов // *Вестник МГТУ*. 2010. Т. 13. № 4/1. С.784-792.
- [105]. Соболева О.А., Иванов Р.А. Поверхностное натяжение смесей лизоцима с бромидом додецилтриметиламмония и додецилсульфатом натрия на границах вода/воздух и вода/масло // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2 Химия*. 2011. Т.52. № 5. С. 390–393.
- [106]. Седякина Н.Е., Островский К.П., Волкова А.Е., Авраменко Г.В. Исследование адсорбции ПАВ ряда полиглицерил полирицинолеатов на границе раздела фаз “раствор уксусной кислоты – парафиновое масло” и оценка их влияния на фазовые границы существования эмульсии // *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т.32. №11. С. 15-23.
- [107]. Тихонова Т.В., Авраменко Г.В., Киенская К.И., Кривощепов А.Ф. Характеристика взаимодействия поверхностно-активных веществ на границе вода/масло при разработке микроэмульсионных систем // *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т.32. №11. С. 24-31.
- [108]. Rosen M.J., Wang H., Shen P., Zhu Y. Ultralow interfacial tension for enhanced oil recovery at very low surfactant concentrations // *Langmuir*. 2005. V. 21. № 9. P. 3749–3756.

- [109]. Campana M., Webster J.R.P., Gutberlet T., Wojciechowski K., Zorbakhsh. Surfactant mixtures at the oil-water interface // *J. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 398. P. 126–133.
- [110]. Harusawa F., Nakajima H., Tanaka M. The Hydrophile-Lipophile Balance of Mixed Nonionic Surfactant // *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1982. V. 33. P. 115-129.
- [111]. Bais D., Trevisana A., Lapasin R., Partal P., Gallegos C. Rheological characterization of polysaccharide–surfactant matrices for cosmetic O/W emulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 290. P. 546–556.
- [112]. Пантюхин А.В. Перспективы использования фосфолипидов сои в качестве поверхностно-активных веществ для стабилизации гетерогенных систем // *Вестн. ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация.* 2010. №1. С. 161–165.
- [113]. Кузнецов В.М., Соломинова Т.С., Мрясова Л.М., Ахметшина Р.М. Влияние типа и концентрации ПАВ на физико-химические свойства эмульсий гербицидной препаративной формы // *Башкирский химический журнал.* 2010. Т. 17. №2. С. 169-172.
- [114]. Morales C.J., Riebel U., Guzmán N.M., Guerra M. Formulation of water in paraffin emulsions // *Latin American Applied Research.* 2011. №41. P. 105–112.
- [115]. Vilasau J., Solans C., Gyme M.J., Dabrio J., Mujika-Garai R., Esquena J. Phase behaviour of a mixed ionic/nonionic surfactant system used to prepare stable oil-in-water paraffin emulsions // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2011. V. 384. № 3. P.473-481.
- [116]. Golemanov K., Tcholakova S., Denkov N.D., Gurkov T. Selection of surfactants for stable paraffin-in-water dispersions, undergoing solid-liquid transition of the dispersed particles // *Langmuir.* 2006. V. 22. № 8. P. 3560-3569.

- [117]. Savic S., Lukic M., Jaksic I., Reichl S., Tamburic S., Muller-Goymann C. An alkyl polyglucoside-mixed emulsifier as stabilizer of emulsion systems: The influence of colloidal structure on emulsions skin hydration potential // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 358. P. 182–191.
- [118]. Zhong F., Xu W., Fu T. Li Y. Preparation and characterization of functional compounds encapsulated microemulsion with nonionic surfactants // *Journal of Food and Drug Analysis.* 2012. V. 20. №1. P. 203-207.
- [119]. Syed H.K., Peh K.K. Identification of phases of various oil, surfactant/co-surfactants and water system by ternary phase diagram // *Acta Poloniae Pharmaceutica. Drug Research.* 2014. V. 71. №2. P. 301-309.
- [120]. Быданов Д.А., Наговицына Т.Ю., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Получение и исследование коллоидно-химических свойств наноэмульсий, стабилизированных Solutol HS 15 И Span 60 // *Успехи в химии и химической технологии.* 2014. Т. 28. №6. С. 43-45.
- [121]. Королева М.Ю., Наговицына Т.Ю., Быданов Д.А., Юртов Е.В. Прямые наноэмульсии, стабилизированные смесями неионогенных ПАВ // *Бутлеровские сообщения.* 2014. Т.38. №4. С. 119-125.
- [122]. Rukmini A., Raharjo S., Hastuti P., Supriyadi S. Formulation and stability of water-in-virgin coconut oil microemulsion using ternary food grade nonionic surfactants // *International Food Research Journal.* 2012. V.19. № 1. P. 259-264.
- [123]. Emulsion comprising a ternary surfactant blend of cationic, anionic, and bridging surfactants, oil and water, and methods of preparing same: пат. 6528070 (B1) US. № 09/662,709; заявл. 15.09.00; опубл. 04.03.03.
- [124]. Потешнова М.В., Задымова Н.М. Особенности солюбилизующего действия оксиэтилированных неионогенных поверхностно-активных веществ по отношению к толуолу в водной среде // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2 Химия.* 2002. Т.43. № 3. С. 185–189.

- [125]. Потешнова М.В., Задымова Н.М., Руделев Д.С. Влияние ароматического солюбилизатора (толуола) на свойства мицелл Твин-80 в водной среде // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2 Химия. 2004. Т.45. № 1. С. 64–72.
- [126]. Жигалова О.Л., Опанасенко О.Н., Крутько Н.П. Влияние солюбилизации на электрокинетические свойства коллоидных растворов ПАВ // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2008. Т.6. № 2. С. 571–577.
- [127]. Задымова Н.М., Иванова Н.И. Совместная солюбилизация липофильного лекарства амлодипина и глицерил монолаурата в водных мицеллярных растворах Твин 80 // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2 Химия. 2013. Т.54. № 2. С. 112–120.
- [128]. Johnson, K. A.; Shah, D. O. Effect of Oil Chain Length and Electrolytes on Water Solubilization in Alcohol-Free Pharmaceutical Microemulsions // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 107. № 1. P. 269-271.
- [129]. Leung, R., Shah, D.O. Alkyl Chain Length Compatibility and Solubilization in Water-in-Oil Microemulsions // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 111. № 1. P. 286-287.
- [130]. Huibers P.D.T., Shah D.O. Evidence for Synergism in Nonionic Surfactant Mixtures: Enhancement of Solubilization in Water-in-Oil Microemulsions // Langmuir. 1997. V. 13. № 21. P. 5762-5765.
- [131]. Kamil M., Siddiqui H. Experimental Study of Surface and Solution Properties of Gemini -conventional Surfactant Mixtures on Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon // Modeling and Numerical Simulation of Material Science. 2013. V. 3. № 4 B. P. 17-25.
- [132]. Mehta S.K., Chaudhary S. Micropartitioning and solubilization enhancement of 1,2-bis(bis(4-chlorophenyl) methyl)diselane in mixed micelles of binary and ternary cationic–nonionic surfactant mixtures // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2011. V. 83. № 1. P. 139–147.

- [133]. Mahdi E.S., Sakeena M.HF, Abdulkarim M.F, Abdullah Gh.Z., et al. Effect of surfactant and surfactant blends on pseudoternary phase diagram behavior of newly synthesized palm kernel oil esters // *Drug Des. Devel. Ther.* 2011. V. 5. № 5. P. 311–323.
- [134]. Щербань М.Г., Габов А.Л., Новиков А.А. и др. Исследование поверхностно-активных и функциональных свойств бинарных смесей неионогенных ПАВ // *Вестн. Перм. Ун-та. Сер. Химия.* 2012. Т.3. № 7. С. 102–107.
- [135]. Product Data Sheet «Deep Clean Mod A» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.givaudan.com/> (05.03.2016).
- [136]. Miller R., Sedev R., Schanj K.-H., Ng C., Neumann A.W. Relaxation of adsorption layers at solution/air interfaces using axisymmetric drop-share analysis. *Colloids and Surfaces.* 1993. № 69. P. 209.
- [137]. Alpbaz M., Bilgesu A., Tutkun O. The measurement of interfacial tension by drop-weight method // *Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara.* 1988. Serier B. V. 34. P.103-112.
- [138]. Harkins W.D., Brown F.E. The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method. *J. Am. Chem. Soc.* 1919, 41, 499–525.
- [139]. ГОСТ 22567.1-77 Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности. Москва, 1986. 6 с.
- [140]. Burchfield T.E., Woolley E.M. Model for thermodynamics of ionic surfactant solutions. 2. Enthalpies, heat capacities, and volumes // *J. Phys. Chem.* 1984. V.88. №10. P.2155–2163.
- [141]. Paduano L., Sartorio R., Vitagliano V., Costantino L. Equilibrium and Transport Properties of Aqueous Pentaethyleneglycol-1-hexyl Ether and Sodium Hexanesulfonate at 25°C // *Journal of Colloid and Interface Science.* 1997. V. 189. № 2. P. 189-198.

- [142]. Rosen M.J., Zhou Q. Surfactant – Surfactant Interactions in Mixed Monolayer and Mixed Micelle Formation // *Langmuir*. 2001. V. 17. № 12. P. 3532–3537.
- [143]. Иванова Н.И., Волчкова И.Л., Щукин Е.Д. О проявлении синергизма в бинарной смеси неионогенного и катионного поверхностно-активных веществ // *Коллоид. журн.* 1996. 58. № 2. С. 188-192.
- [144]. Иванова Н.И. Мицеллообразование и поверхностные свойства водных растворов бинарных смесей Твин-80 и бромида цетилтриметиламмония // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2 Химия*. 2012. Т.53. № 1. С. 44–49.
- [145]. Rosen M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena* / 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2004. 444 p.
- [146]. Ruchenstein E. Microemulsions, macroemulsions and the Bancroft rule // *Langmuir*. 1996. V. 12. P. 6351-6353.
- [147]. Плетнев М.Ю. *Косметико-гигиенические моющие средства*. М.: Химия, 1990. 272 с.
- [148]. Санова Л.А., Григорьева В.Н., Дронилова Т.В. Физико-химия солиubilизации загрязнений волос и кожи головы человека в растворах шампуней // *Вестник ВНИИЖ*. 2011. №1. С.18-23.
- [149]. Xiarchos I., Doulia D. Effect of nonionic surfactants on the solubilization ofalachlor // *J. of Hazardous Materials*. 2006. V. 136. № 3. P. 882–888.
- [150]. Сердюк А.И., Кучер Р.В. *Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ*. Киев: Наукова думка, 1987. 205 с.
- [151]. Kuhn W. Deduction of particle shape and size from viscosity and flow double refraction // *J. Phys. Chem.* 1932. V. 161. P. 1-32.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А1- Пенообразующая способность бинарных и тройных смесей ПАВ

Соотношение ПАВ	CCG/L2			CCG/SDS			CCG/CAPB		
	H_0 , мм	H_5 , мм	γ	H_0 , мм	H_5 , мм	γ	H_0 , мм	H_5 , мм	γ
0/1	161	155	0,963	370	364	0,985	352	348	0,988
1/10	162	156	0,963	383	378	0,987	375	373	0,995
1/5	165	158	0,958	386	384	0,995	380	378	0,995
1/1	169	161	0,951	388	385	0,992	392	390	0,995
5/2	-	-	-	-	-	-	395	359	0,910
5/1	396	395	0,997	393	388	0,992	388	385	0,993
10/1	391	389	0,995	376	372	0,989	395	393	0,996
1/0	361	358	0,991	361	358	0,991	361	358	0,991
Соотношение ПАВ	SDS/L2			SDS/CAPB			CCG/SDS/L2 (5/1/5)		
	H_0 , мм	H_5 , мм	γ	H_0 , мм	H_5 , мм	γ	H_0 , мм	H_5 , мм	γ
0/1	161	155	0,963	352	348	0,988	371	367	0,990
1/10	167	165	0,988	361	358	0,992			
1/5	169	167	0,988	374	372	0,995	CCG/SDS/CAPB (5/1/2)		
1/2	-	-	-	377	375	0,995	H_0 , мм	H_5 , мм	γ
1/1	374	372	0,994	406	404	0,995	398	395	0,993
5/1	389	387	0,995	382	380	0,994			
10/1	383	380	0,993	373	368	0,987			
1/0	370	364	0,985	370	364	0,985			

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

В приложении представлены микрофотографии и гистограммы распределения капель по размерам для эмульсий, стабилизированных смесями ПАВ.

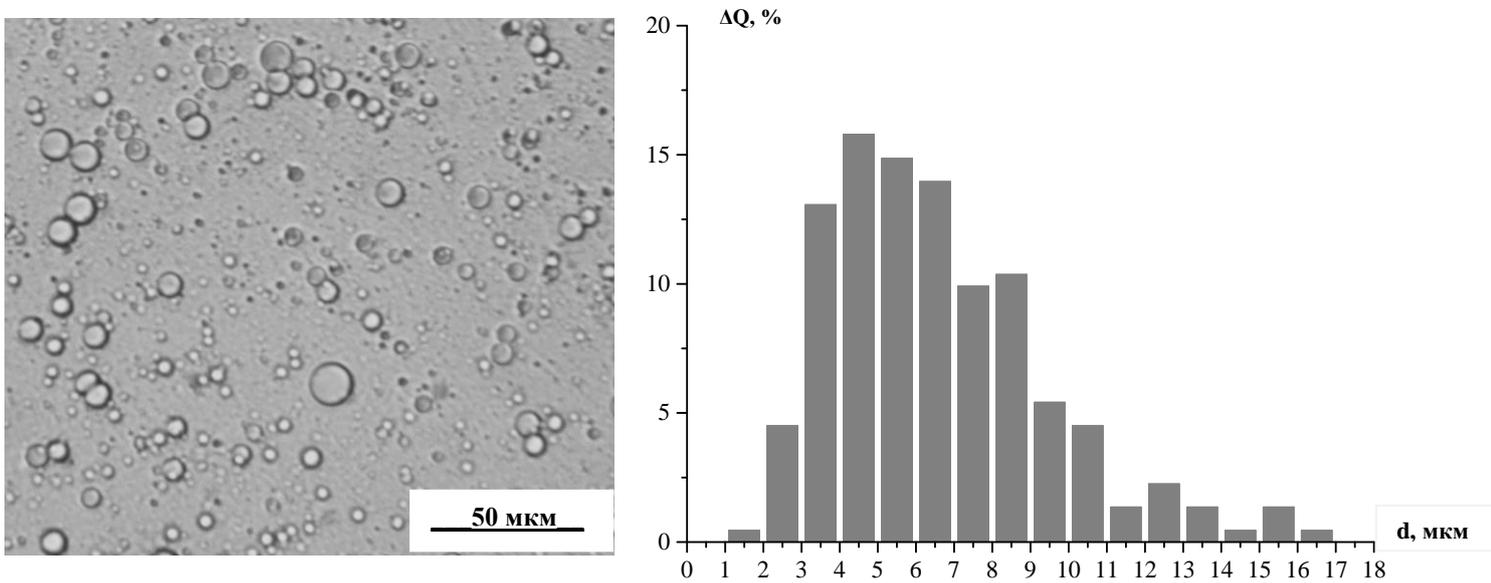


Рисунок Б1. Гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью ССГ/SDS в соотношении 1/10.

Содержание структурообразователя - 3 % (масс.).

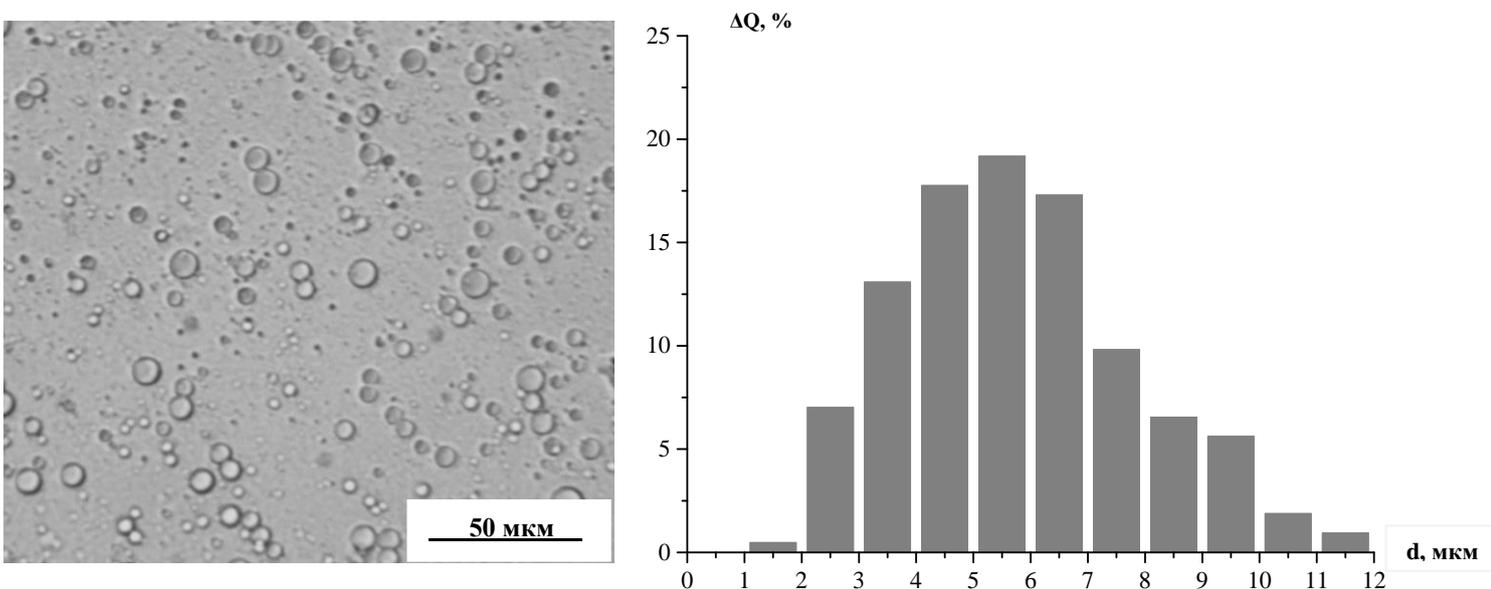


Рисунок Б2. Гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью ССГ/SDS в соотношении 1/5.

Содержание структурообразователя - 3 % (масс.).

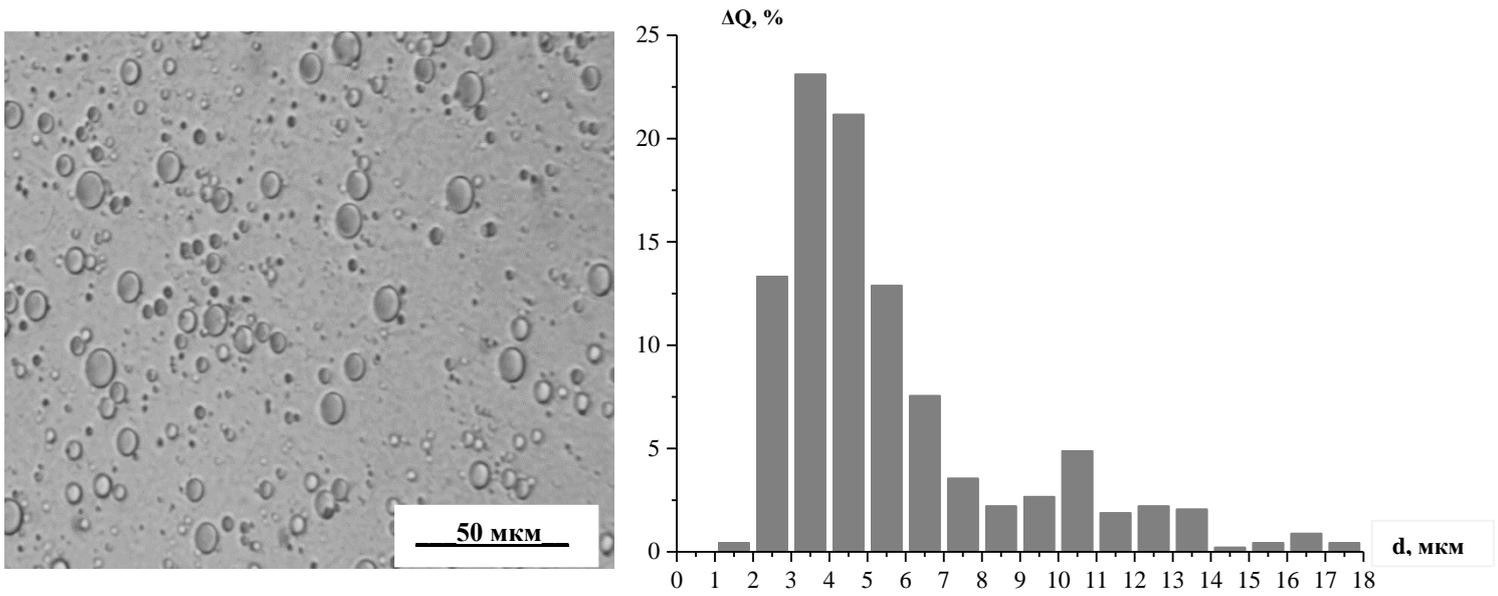


Рисунок Б3. Гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью CCG/SDS в соотношении 1/1.

Содержание структурообразователя - 3 % (масс.).

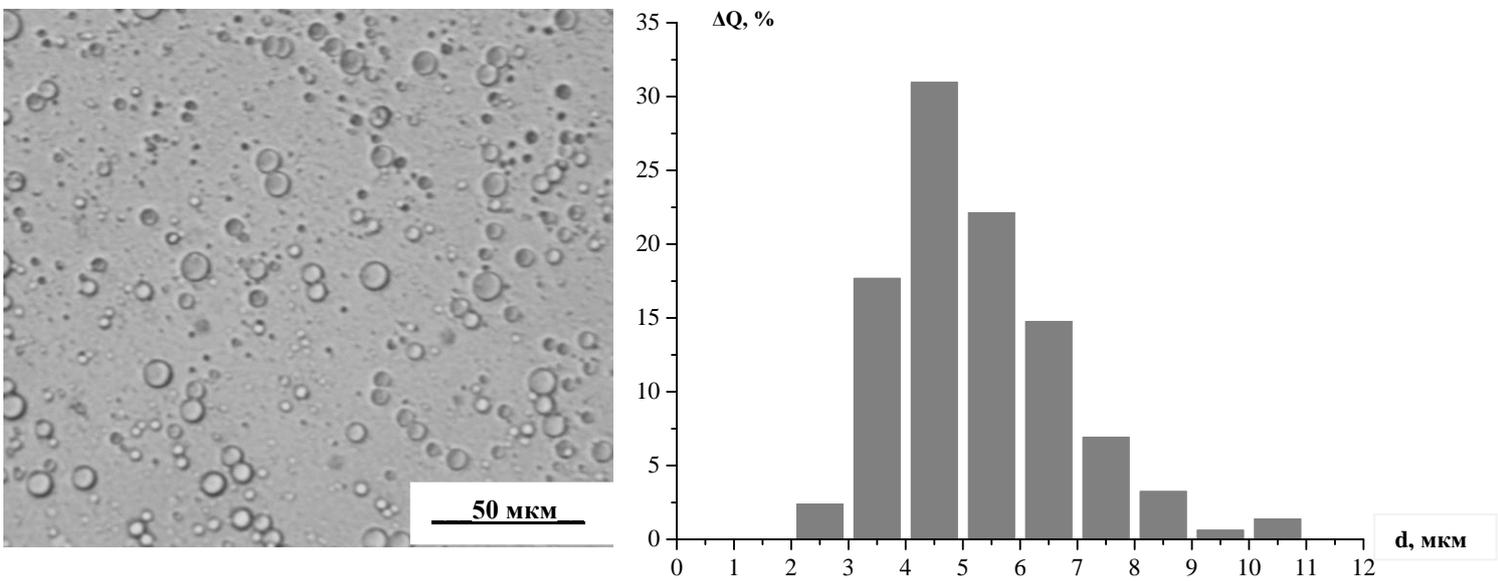


Рисунок Б4. Гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью CCG/SDS в соотношении 5/1.

Содержание структурообразователя - 3 % (масс.).

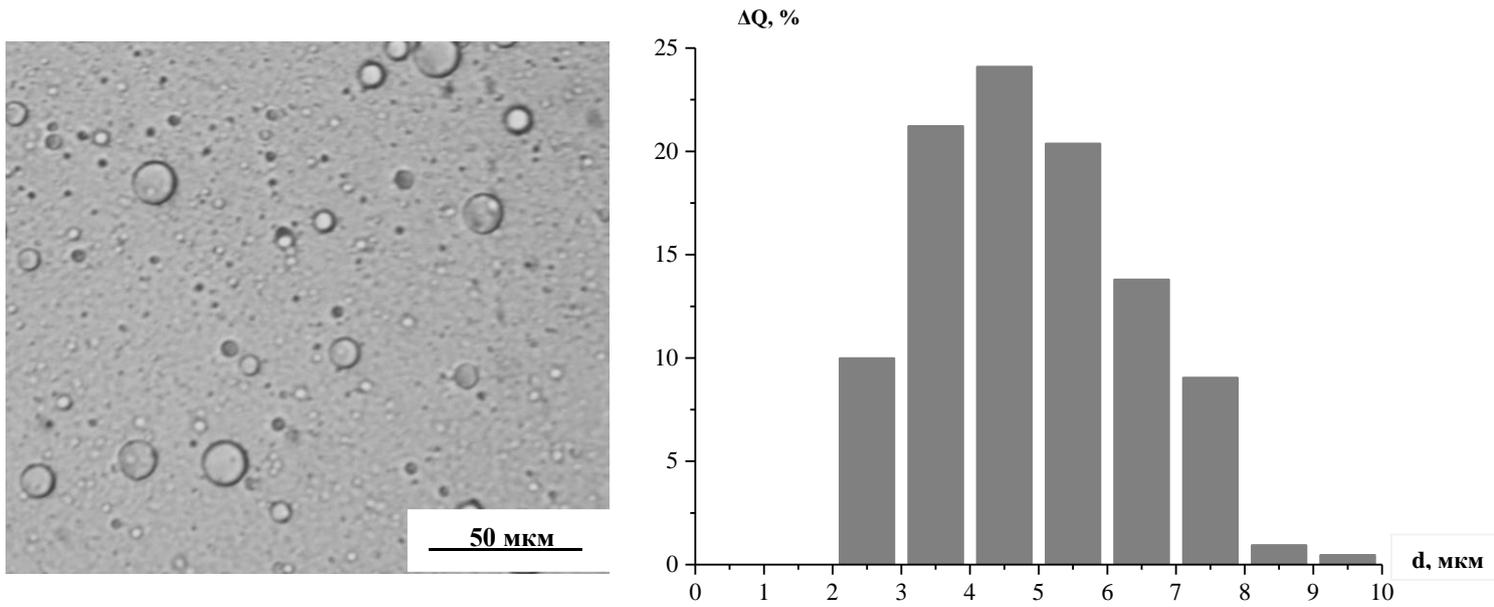


Рисунок Б5. Гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью CCG/SDS в соотношении 10/1.
Содержание структурообразователя - 3 % (масс.).

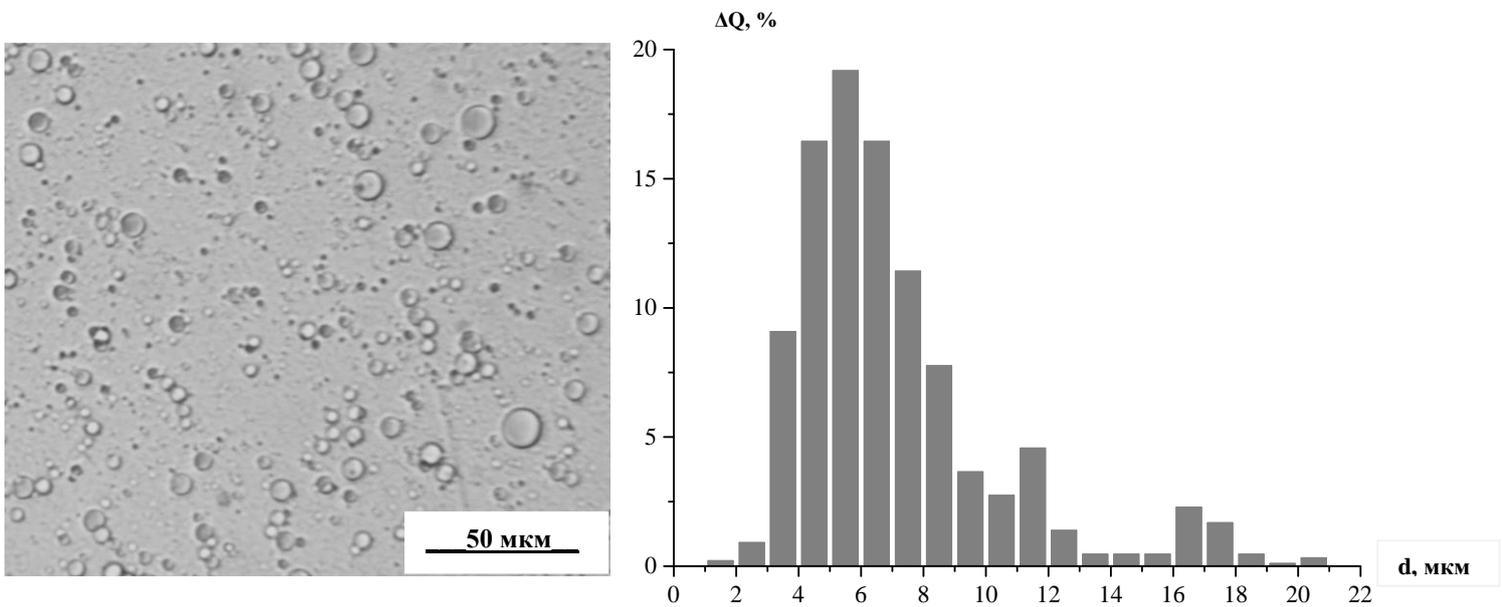


Рисунок Б6. Гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2.
Содержание структурообразователя - 3 % (масс.).

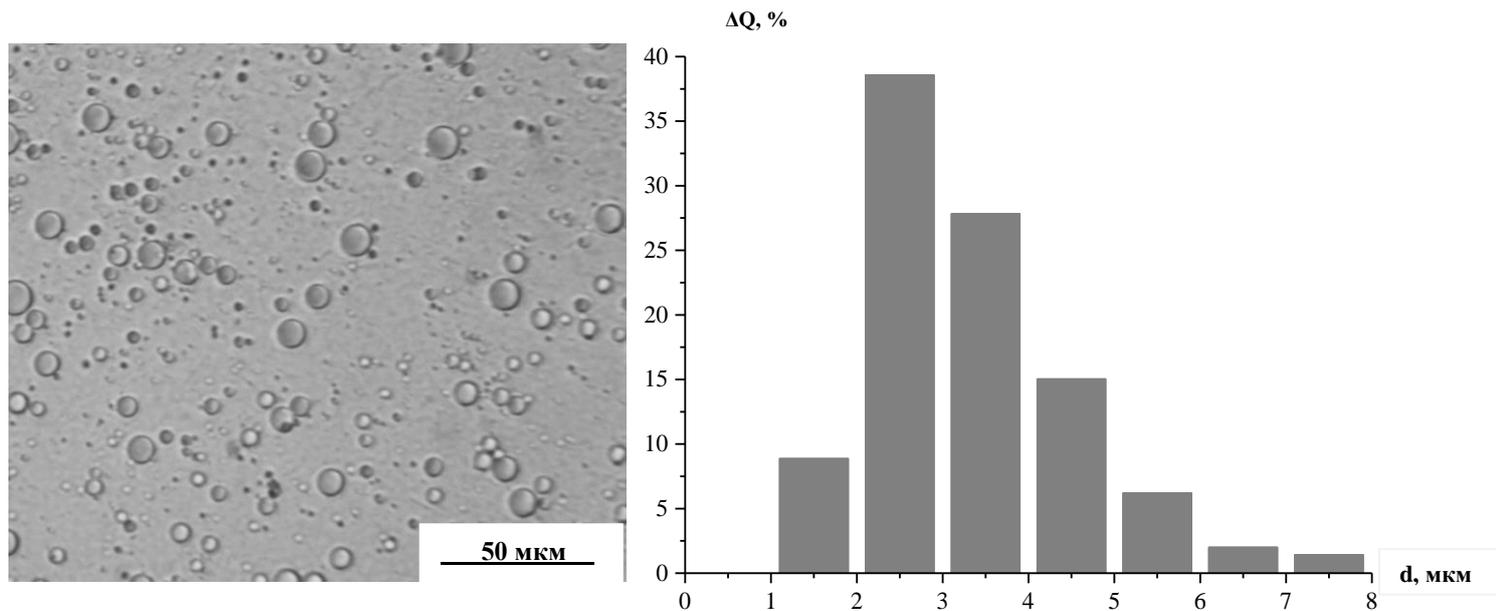


Рисунок Б7. Гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью CCG/SDS в соотношении 1/10.

Содержание структурообразователя - 4 % (масс.).

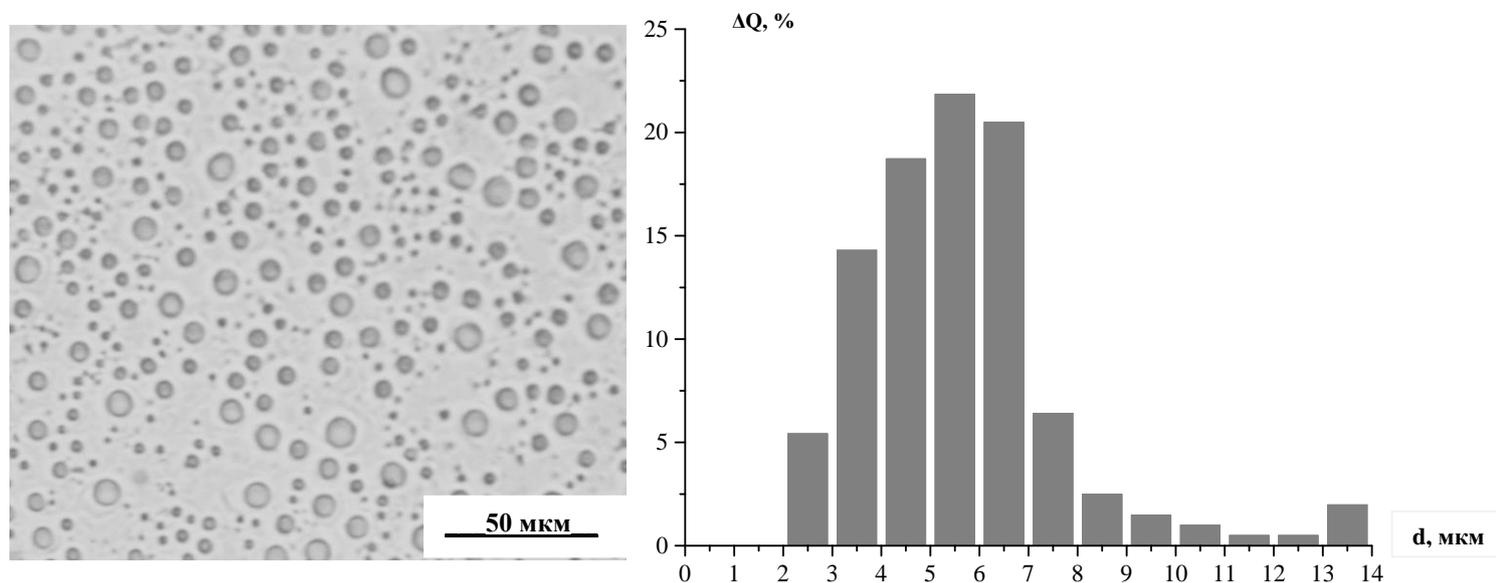


Рисунок Б8. Гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью CCG/SDS в соотношении 1/5.

Содержание структурообразователя - 4 % (масс.).

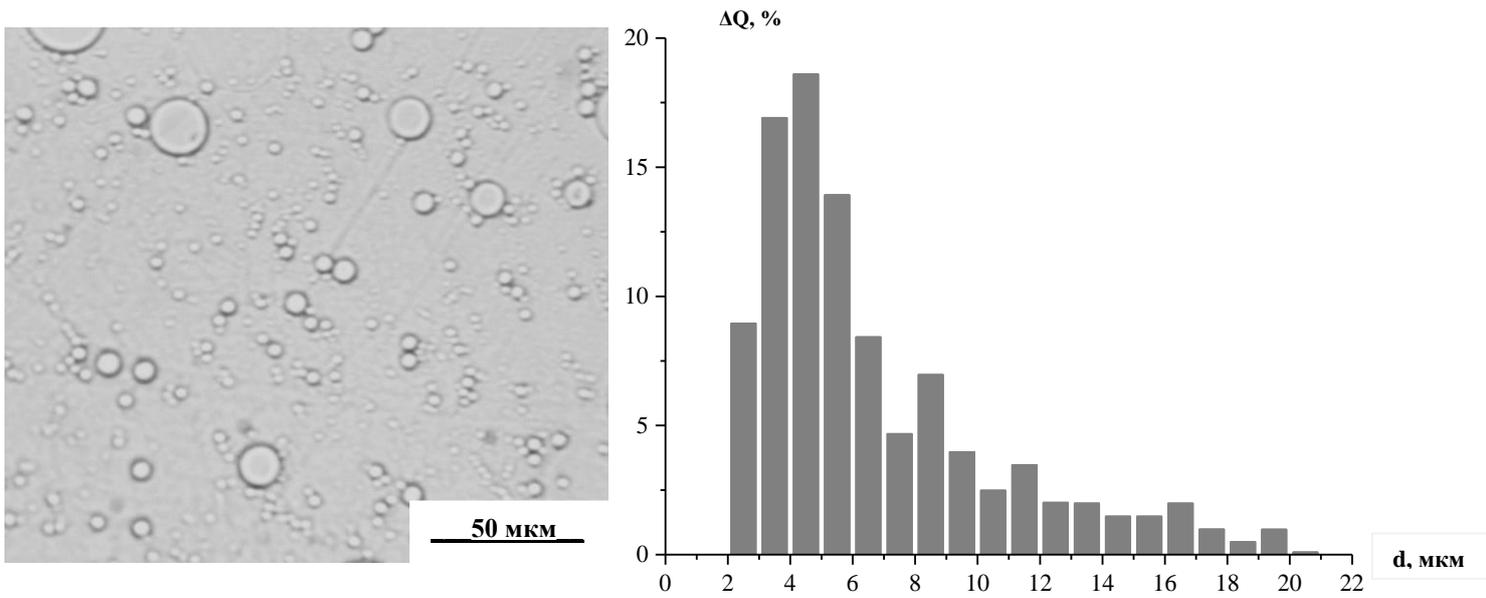


Рисунок Б9. Гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью CCG/SDS в соотношении 1/1.

Содержание структурообразователя - 4 % (масс.).

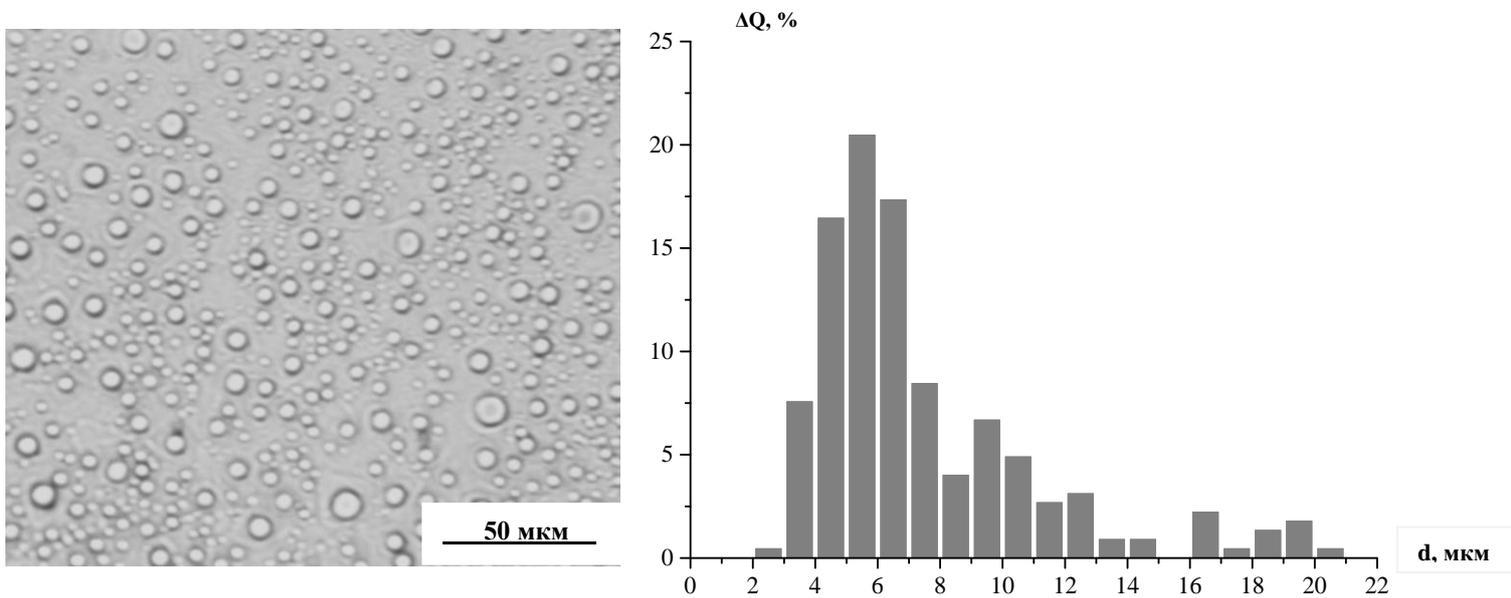


Рисунок Б10. Гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью CCG/SDS в соотношении 5/1.

Содержание структурообразователя - 4 % (масс.).

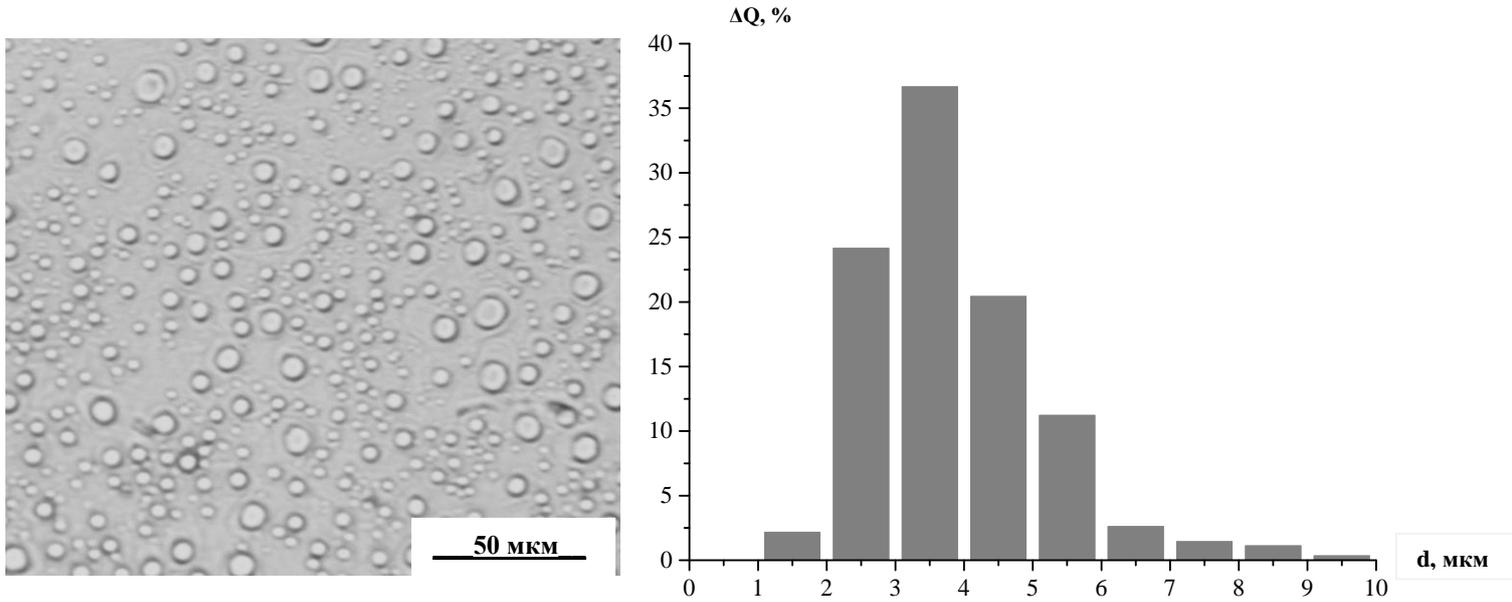


Рисунок Б11. Гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью CCG/SDS в соотношении 10/1.
Содержание структурообразователя - 4 % (масс.).

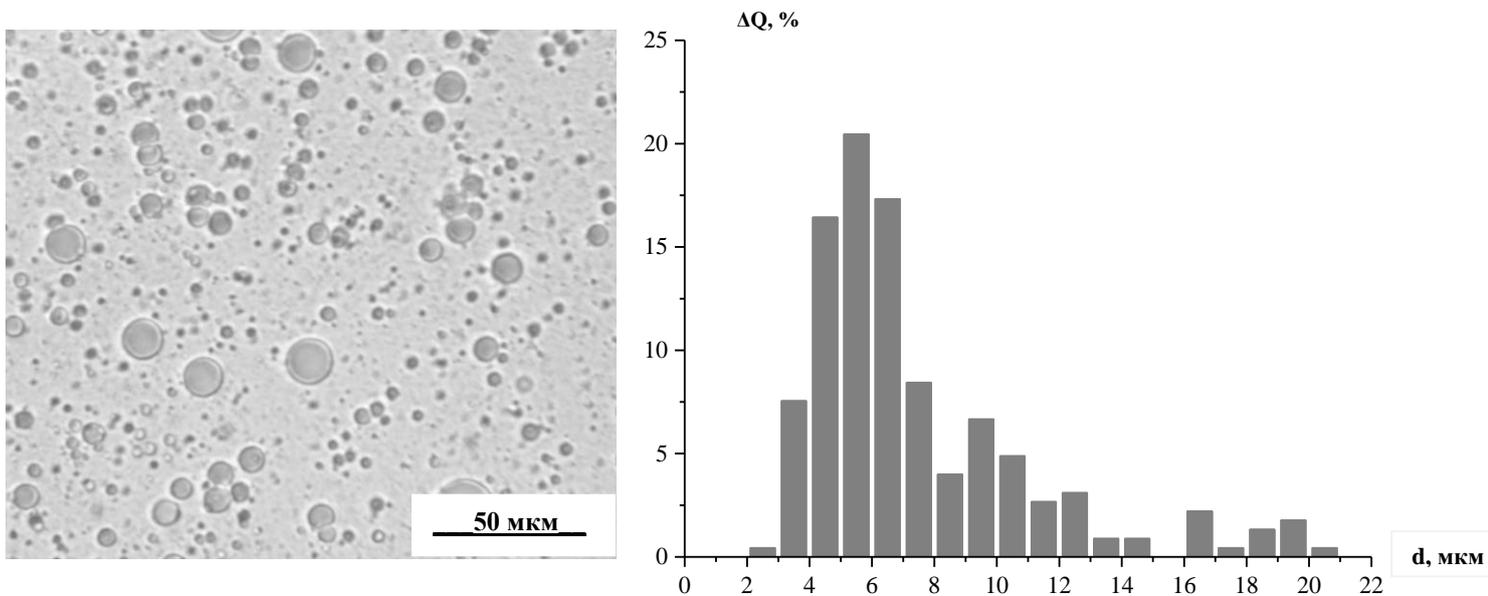


Рисунок Б12. Гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью CCG/SDS/CAPB в соотношении 5/1/2.
Содержание структурообразователя - 4 % (масс.).