

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ / CHEMICAL SCIENCES

Оригинальная статья / Original article

УДК 544.77.022.532

DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-50-56

**ОСОБЕННОСТИ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ РАСТВОРОВ
БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ОСНОВЕ АЛКИЛПОЛИГЛЮКОЗИДА**

© А.П. Дремук, К.И. Киенская, Г.В. Авраменко, В.В. Назаров, И.А. Белова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Российская Федерация, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Цель работы заключалась в исследовании солюбилизирующего действия мицеллярных водных растворов некоторых индивидуальных поверхностно-активных веществ (каприлил/каприл глюкозид, додецилсульфат натрия, кокоамидопропилбетаин) и их смесей на основе алкилполиглюкозида по отношению к маслорастворимой парфюмерной композиции. С применением метода спектрофотометрического титрования измерены солюбилизационная емкость и значения критической концентрации мицеллообразования водных растворов поверхностно-активных веществ. С использованием метода динамического светорассеяния в водных растворах определены диаметры мицелл. Показано, что исследованные смеси поверхностно-активных веществ проявляют синергизм в отношении вышеназванных параметров.

Ключевые слова: смесь поверхностно-активных веществ, алкилполиглюкозид, солюбилизация.

Формат цитирования: Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В., Назаров В.В., Белова И.А. Особенности солюбилизирующего действия растворов бинарных и тройных смесей поверхностно-активных веществ на основе алкилполиглюкозида // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7, N 1. С. 50–56. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-50-56

**FEATURES OF THE SOLUBILIZATION ACTION OF THE BINARY AND TERNARY
SURFACTANT MIXTURES BASED ON ALKYL GLUCOSIDE**

© A.P. Dremuk, K.I. Kienskaya, G.V. Avramenko, V.V. Nazarov, I.A. Belova

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Sq., Moscow, 125047, Moscow, Russian Federation.

The aim of this work was to study solubilizing action of micellar surfactant solutions (caprylyl/capryl glucoside, sodium dodecyl sulfate, cocoamidopropyl betaine) and their mixtures based on alkylpolyglucoside towards oil soluble fragrance. The solubilization capacities and values of the critical micelle concentration were evaluated using spectrophotometric titration method for surfactant solutions. Diameters of the micelles formed in solutions were determined using dynamic light scattering method. Investigated surfactant mixtures demonstrate synergism in respect of the above parameters.

Keywords: surfactant mixture, alkylpolyglucoside, solubilization

For citation: Dremuk A.P., Kienskaya K.I., Avramenko G.V., Nazarov V.V., Belova I.A. Features of the solubilization action of the binary and ternary surfactant mixtures based on alkyl glucoside. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2017, vol. 7, no 1, pp. 50–56. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-50-56 (in Russian)

ВВЕДЕНИЕ

Многие смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ) имеют ряд преимуществ по сравнению с индивидуальными компонентами, что способствует их широкому применению [1–5].

С практической точки зрения представляет интерес изучение солюбилизирующей способности систем, которые включают ПАВ, синтезируемые из воспроизводимого природного сырья, например, алкилполиглюкозиды (АПГ).

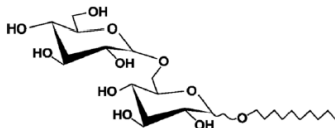
Это неионогенные ПАВ, для которых характерны хорошее моющее действие и высокая пенообразующая способность. Такие ПАВ характеризуются высокой скоростью биоразложения и нетоксичны для водоемов [5], что обуславливает их широкое применение, однако на настоящий момент коллоидно-химическое поведение их растворов изучено недостаточно.

Цель данной работы заключалась в исследовании солюбилизующего действия мицеллярных водных растворов некоторых индивидуальных ПАВ и их смесей на основе алкилполиглюкозида по отношению к маслорастворимой парфюмерной композиции.

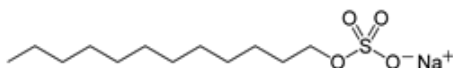
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие ПАВ производства BASF (Германия):

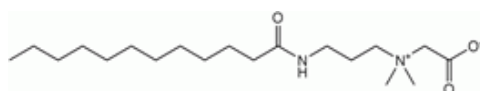
1. Неионное ПАВ (НПАВ) каприлил/каприл глюкозид (65%-й водный раствор):



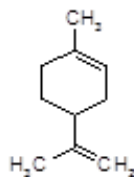
2. Анионное ПАВ (АПАВ) додецилсульфат натрия (ДДС) $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (содержание основного вещества составляет 97%):



3. Амфотерное ПАВ (АмПАВ) кокоамидопропилбетаин $C_{19}H_{38}N_2O_3$ (45%-й водный раствор):



В качестве солюбилизата использовали маслорастворимую парфюмерную композицию «Deer Clean Mod A» (фирма Givaudan, Швейцария), представляющую собой смесь синтетических душистых веществ [6], основным компонентом которой является Д-лимонен, обладающий приятным цитрусовым запахом



Выбор этих компонентов обусловлен тем, что все они уже применяются при производстве различных композиций, однако коллоидно-химические свойства их водных растворов

исследованы недостаточно, исключая ДДС [7–9]. Кроме растворов вышеуказанных индивидуальных ПАВ были использованы и их смеси. Состав этих смесей аналогичен тем, что были исследованы ранее в работах [10, 11] с точки зрения их поверхностной активности, состава адсорбционных слоев, мицеллообразования и межмолекулярных взаимодействий.

Растворы ПАВ (смеси ПАВ) готовили на бидистиллированной воде. Определение среднего гидродинамического диаметра мицелл в растворах ПАВ осуществляли методом динамического светорассеяния на анализаторе размера частиц Photocor Compact-Z с лазерным источником излучения при температуре 25 °С. Концентрация ПАВ в растворах для заметного рассеяния света составляла 4 ККМ [12]. Изучение солюбилизации парфюмерной композиции в водных растворах ПАВ проводили методом спектрофотометрического титрования с помощью спектрофотометра «Unico» (модель 1201, США) при использовании кварцевых кювет толщиной 1 см. Оптическую плотность растворов измеряли при длине волны 450 нм, так как в этой области длин волн поглощение света практически отсутствует (рис.1, а).

В ходе определения солюбилизационной емкости в растворы ПАВ (смеси ПАВ), концентрации которых превышали ККМ, добавляли парфюмерную композицию и измеряли оптическую плотность. Предельную емкость солюбилизации находили по резкому росту оптической плотности исследуемых образцов в условиях, когда содержание парфюмерной композиции начинает превышать эту емкость. Рост оптической плотности в этих условиях обусловлен увеличением рассеяния света за счет не растворившейся в мицеллах парфюмерной композиции. Отбор проб для анализа осуществляли через 6 ч после смешения компонентов. На рис. 1, б в качестве примера приведены кривые спектрофотометрического титрования растворов НПАВ 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.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты определения солюбилизационной способности растворов индивидуальных ПАВ и некоторых их смесей представлены на рис. 2 и 3. Изотермы солюбилизации имеют

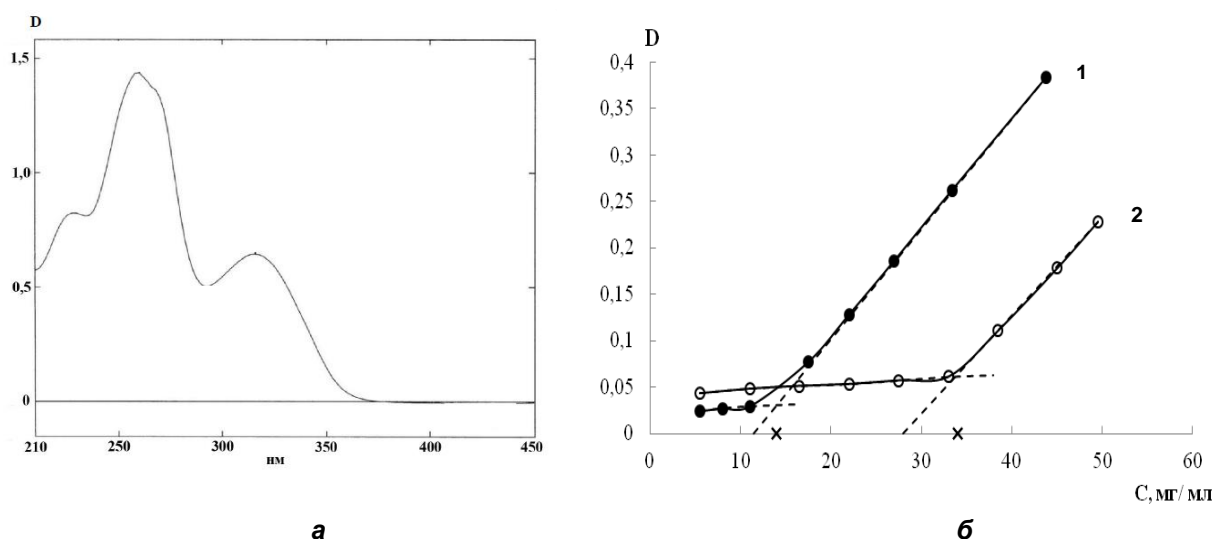


Рис. 1. Электронный спектр (а) поглощения 0,5% спиртового раствора парфюмерной композиции «Deer Clean Mod А». Кривые спектрофотометрического (б) титрования растворов НПАВ разной концентрации: 1 – 1,5 ККМ; 2 – 3,5 ККМ

линейный вид. Линейность изотермы солюбилизации свидетельствует о неизменности формы самоорганизованных ансамблей молекул ПАВ в исследованном интервале концентраций, что позволяет определить их солюбилизационную емкость (СЕ) по отношению к выбранному солюбилизату [13].

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 парфюмерной композиции на 1 ммоль ПАВ. Кроме того, изотермы солюбилизации позволяют определить

значения ККМ, 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. Соотношение компонентов в смесях указано в молях. Кроме того, в этой же таблице приведены значения ККМ для смесей НПАВ/АмПАВ и НПАВ/АПАВ, определенные по изотермам поверхностного натяжения [10], а также параметры взаимодействия молекул ПАВ в смешанных мицеллах β^m , рассчитанные по методу Рубина [14]. Следует отметить, что для растворов индивидуальных ПАВ и их смесей значения ККМ, найденные разными способами, хорошо согласуются между собой.

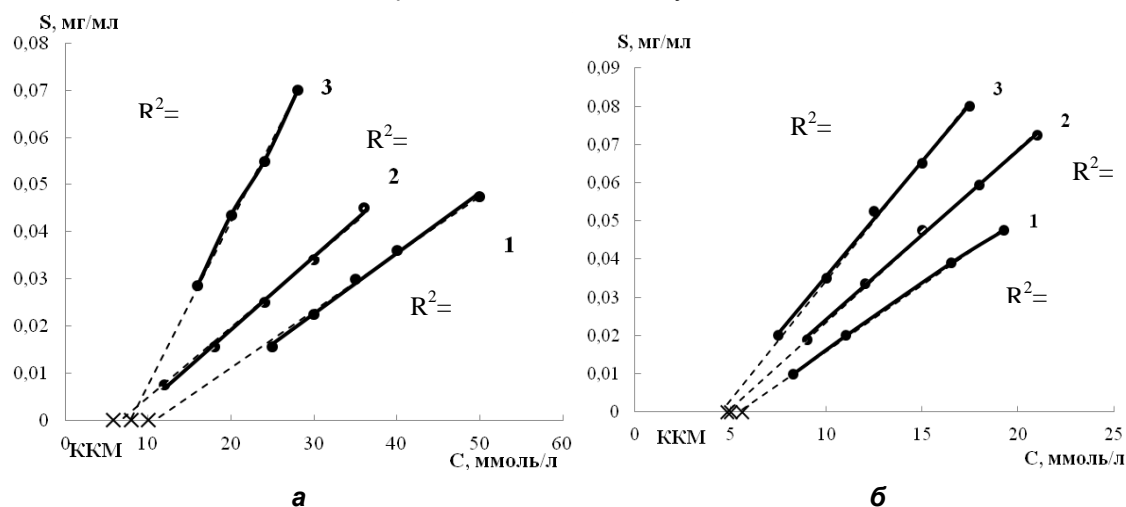


Рис. 2. Изотермы солюбилизации парфюмерной композиции в растворах: а – индивидуальных ПАВ: 1 – додецилсульфат натрия; 2 – кокамидопропилбетаин; 3 – каприлил/каприл глюкозид; б – бинарной смеси НПАВ/АПАВ при соотношениях: 1 – 10/1; 2 – 5/1; 3 – 1/1

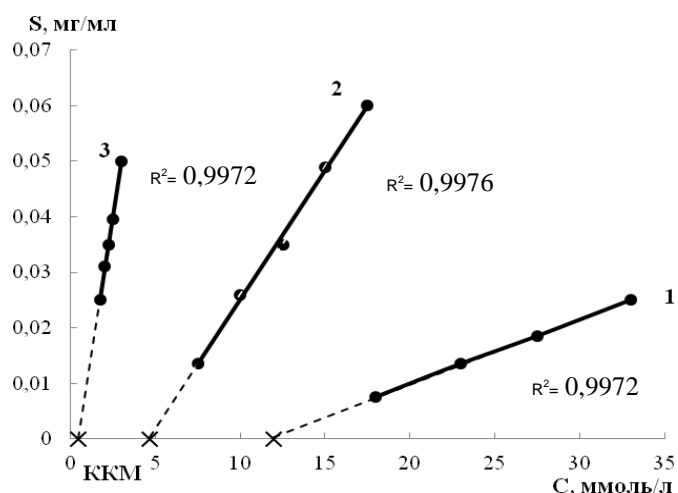


Рис. 3. Изотермы солюбилизации парфюмерной композиции в растворах: 1 – бинарной смеси НПАВ/АмПАВ при соотношении 1/1; 2 – бинарной смеси НПАВ/АмПАВ при соотношении 1/5; 3 – тройной смеси НПАВ/АмПАВ/АПАВ при соотношении 5/2/1

Некоторые свойства растворов индивидуальных ПАВ и их смесей при различных соотношениях компонентов

ПАВ	СЭ, мг/ммоль ПАВ	ККМ, ммоль/л	ККМ, ммоль/л [10]	β^m [10]	Диаметр мицелл, нм
Каприлил/каприл глюкозид (НПАВ)	50,0	8,0	8,0	–	4,8
Додecilсульфат натрия (АПАВ)	30,0	10,0	10,0	–	2,4
Кокаמידопропилбетаин (АмПАВ)	30,0	5,8	6,0	–	5,1
НПАВ/АмПАВ 1/5	90,0	5,1	5,1	-1,41	5,4
НПАВ/АмПАВ 1/1	20,0	12,0	11,0	0,09	7,6
НПАВ/АПАВ 1/10	70,0	5,6	5,5	-3,35	2,1
НПАВ/АПАВ 1/5	110,0	5,0	6,0	-2,33	3,3
НПАВ/АПАВ 1/1	130,0	4,8	5,0	-2,93	13,5
НПАВ/АмПАВ/АПАВ 5/2/1	400,0	0,5	0,5	–	2,1

Из данных, приведенных в таблице, следует, что с увеличением содержания НПАВ в смесях НПАВ/АПАВ солюбилизующая способность бинарной смеси возрастает. При этом наблюдается некоторое снижение величин ККМ и рост размеров образующихся мицелл. Все исследованные смеси НПАВ/АПАВ характеризуются отрицательными значениями β^m . Из этих результатов следует, что указанные смеси демонстрируют синергизм в отношении всех контролируемых параметров. Это согласуется и с синергетическим эффектом, который проявляют эти смеси в отношении поверхностной активности [10, 11]. В отличие от смесей НПАВ/АПАВ, увеличение концентрации неионного ПАВ в смеси НПАВ/АмПАВ ведет к переходу от синергизма к антагонизму, на что указывает падение солюбилизационной

емкости, рост значений ККМ и смена знака у параметра β^m .

В случае тройной смеси ПАВ солюбилизационная емкость по отношению к парфюмерной композиции существенно возрастает как по сравнению с индивидуальными ПАВ, так и по сравнению с их бинарными смесями. При этом ККМ заметно снижается и составляет всего 0,5 ммоль/л. С практической точки зрения это означает, что для солюбилизации одного и того же количества парфюмерной композиции в случае тройной смеси потребуется меньшее количество ПАВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по результатам исследования солюбилизующей способности растворов ПАВ по отношению к маслораствори-

мой парфюмерной композиции можно сделать следующие выводы:

1. С использованием полученных изотерм солюбилизации определены значения СЕ и ККМ водных растворов индивидуальных ПАВ и их смесей. Значения ККМ исследованных систем, найденные по изотермам солюбилизации и изотермам поверхностного натяжения, хорошо согласуются между собой.

2. Показано, что для бинарных смесей НПAB/АПAB значение СЕ выше по величине, а значение ККМ – ниже по сравнению с индиви-

дуальными ПАВ, что указывает на синергетический эффект при рассмотренных соотношениях. Для смесей НПAB/АмПАВ синергизм в отношении указанных параметров наблюдается только при соотношении компонентов 1/5.

3. Установлено, что в случае тройной смеси НПAB/АмПАВ/АПAB при соотношении 5/2/1 солюбилизационная способность значительно увеличивается, а ККМ снижается как по сравнению с индивидуальными ПАВ, так и по сравнению с их бинарными смесями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Holland P.M. Nonideal mixed micellar solutions // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 1986. V. 26. P. 111–129.

2. 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, N 2. P. 357–366.

2. 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, N 1. P. 139–147. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.11.011>

3. Плетнев М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990. 272 с.

4. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 530 с.

5. Product Data Sheet «Deep Clean Mod A» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.givaudan.com/> (05.03.2016)

6. Прохорова Г.В., Глухарева Н.А. Мицеллообразование в водных растворах смесей ПАВ, включающих алкилполиглюкозиды // *Коллоидный журнал*. 2011. Т. 73, N 6. С. 842–846.

7. Иванов Р.А., Соболева О.А., Чернышева М.Г., Бадун Г.А. Адсорбция и распределение компонентов смесей кокоамидопропил бе-

таина и лизоцима в системе вода/октан // *Коллоидный журнал*. 2014. Т. 76, N 3. С. 347–355. DOI: 10.7868/S0023291214030057

8. Christov N.C., Denkov N.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A. Synergistic sphere-to-rod micelle transition in mixed solutions of sodium dodecyl sulfate and cocoamidopropyl betaine // *Langmuir*. 2004. V. 20, N 3. P. 565–571.

9. Дремук А.П., Махова Н.И., Киенская К.И., Авраменко Г.В. Подбор стабилизатора модельной косметической эмульсии // *Бутлеровские сообщения*. 2014. Т. 38, N 4. С. 140–145.

10. Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В., Колдаева Т.Ю. Объемные и поверхностные свойства бинарных и тройных смесей алкилполиглюкозидов с анионным и неионогенным поверхностно-активными веществами // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки*. 2015. Т. 31, N 9 (206). С.111–117.

11. Сердюк А.И., Кучер Р.В. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наукова думка, 1987. 205 с.

12. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.

13. Holland P.M., Rubingh D.N. Nonideal multicomponent mixed micelle model // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87, N 11. P. 1984–1990. DOI: 10.1021/j100234a030

REFERENCES

1. Holland P.M. Nonideal mixed micellar solutions. *Adv. Colloid and Interface Sci.* 1986, vol. 26, pp. 111–129. doi: 10.1016/0001-8686(86)80018-5

2. Ghosh S., Moulik S.P. Interfacial and micellization behaviours of binary and ternary mixtures of amphiphiles (Tween-20, Brij-35, and Sodium Dodecyl Sulfate) in aqueous medium. *J. Colloid Interface Sci.* 1998, vol. 208, no. 2, pp. 357–366. doi: 10.1006/jcis.1998.5752

3. 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, vol. 83, no. 1, pp. 139–147. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2010.11.011

4. Pletnev M. Yu. *Kosmetiko-gigienicheskie moyushchie sredstva* [Cosmetics and sanitary cleaners]. Moscow, Khimiya Publ., 1990, 272 p.

5. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous*

Solution. John Wiley & Sons, Ltd., 2002, 545 p. (Russ. ed.: Kholmberg K., Iénsson B., Kronberg B., Lindman B. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva i polimery v vodnykh rastvorakh*. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2007, 530 p.

6. Product Data Sheet «Deep Clean Mod A». Available at: <https://www.givaudan.com/> (05.03.2016).

7. Prokhorova G.V., Glukhareva N.A. Micellization in aqueous solutions of mixed surfactants containing alkylpolyglucosides. *Kolloidnyi zhurnal* [Colloid Journal]. 2011, vol. 73, no. 6, pp. 842–846. (in Russian)

8. Ivanov R.A., Soboleva O.A., Chernysheva M.G., Badun G.A. Adsorption and distribution of components of cocoamidopropyl betaine-lysozyme mixtures in water/octane system. *Kolloidnyi zhurnal* [Colloid Journal]. 2014, vol. 76, no. 3, pp. 347–355. (in Russian)

9. Christov N.C., Denkov N.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A. Synergistic sphere-to-rod micelle transition in mixed solutions of sodium dodecyl sulfate and cocoamidopropyl betaine. *Langmuir*. 2004, vol. 20, no. 3, pp. 565–571. DOI: 10.1021/la035717p

10. Dremuk A.P., Makhova N.I., Kienskaya

K.I., Avramenko G.V. Selection of stabilizing system for model cosmetic emulsion. *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerov Communications]. 2014, vol. 38, no. 4, pp. 140–145. (in Russian)

11. Dremuk A.P., Kienskaya K.I., Avramenko G.V. Bulk and surface properties of the binary and ternary mixtures of alkylpolyglucoside with anionic and non-ionic surfactants. *Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki* [Scientific statements of Belgorod State University. Series: Natural Sciences]. 2015, vol. 206, no. 9, pp. 111–117. (in Russian)

12. Serdyuk A.I., Kucher R.V. *Mitsellyarnye perekhody v rastvorakh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv* [Micellar transitions in surfactant solutions]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1987, 205 p.

13. Rusanov A.I. *Mitselloobrazovanie v rastvorakh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv* [Micelle formation in surfactant solutions]. St. Petersburg, Khimiya Publ., 1992, 280 p.

14. Holland P.M., Rubingh D.N. Nonideal multicomponent mixed micelle model. *J. Phys. Chem.* 1983, vol. 87, no. 11, pp. 1984–1990. DOI: 10.1021/j100234a030

Критерии авторства

Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В., Назаров В.В., Белова И.А. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В., Назаров В.В., Белова И.А. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Принадлежность к организации

Алена П. Дремук

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Российская Федерация, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
Аспирант
dremuk-alena@mail.ru

Карина И. Киенская

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Российская Федерация, 125047,

Contribution

Dremuk A.P., Kienskaya K.I., Avramenko G.V., Nazarov V.V., Belovacarrried I.A. out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Dremuk A.P., Kienskaya K.I., Avramenko G.V., Nazarov V.V., Belovacarrried I.A. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

AUTHORS' INDEX

Affiliations

Alena P. Dremuk

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
9, Miusskaya Sq., Moscow, 125047, Moscow, Russian Federation
Postgraduate Student
dremuk-alena@mail.ru

Karina I. Kienskaya

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
9, Miusskaya Sq., Moscow, 125047, Moscow,

г. Москва, Миусская пл., д. 9
К.х.н., доцент
sonoio@mail.ru

Григорий В. Авраменко

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Российская Федерация, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
Д.х.н., профессор, зав. кафедрой
avrPXTY@yandex.ru

Виктор В. Назаров

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Российская Федерация, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
Д.х.н., профессор, зав. кафедрой
nazarov@muctr.ru

Ирина А. Белова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Российская Федерация, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
К.х.н., доцент
irinabelova@yandex.ru

Russian Federation
Ph.D. (Chemistry), Associate Professor
sonoio@mail.ru

Grigory V. Avramenko

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
9, Miuskaya Sq., Moscow, 125047, Moscow, Russian Federation
Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department
avrPXTY@yandex.ru

Viktor V. Nazarov

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
9, Miuskaya Sq., Moscow, 125047, Moscow, Russian Federation
Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department
nazarov@muctr.ru

Irina A. Belova

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
9, Miuskaya Sq., Moscow, 125047, Moscow, Russian Federation
Ph.D. (Chemistry), Associate Professor
irinabelova@yandex.ru

Поступила 31.08.2016

Received 31.08.2016