

ОТРИМАННЯ ОПТИМАЛЬНОЇ ОСНОВИ ЕМУЛЬСІЙНИХ КОСМЕТИЧНИХ ПРОДУКТІВ З УРАХУВАННЯМ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ У ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ

В статті проведено розробку основи емульсійного косметичного продукту. З використанням основних колоїдних закономірностей було визначено співвідношення поверхнево-активних речовин аніоногенної та неіоногенної природи, що стабілізували косметичну композицію, а також експериментальним шляхом визначено концентрацію фази масла. Проведені дослідження показали, що зразки основи косметичної емульсії стабільні з часом.

Ключові слова: аніоногенна поверхнево-активна речовина, неіоногенна поверхнево-активна речовина, емульсія, косметичний продукт.

V.G. YEFIMOVA, T.M. PILIPENKO, L.A. KHROKALO, O.V. LYSHUK, S.V. FEDORCHUK
National Technical University of Ukraine Igor Sikorsky Polytechnic Institute

RECEPTION OF OPTIMAL BASIS OF EMULSION COSMETIC PRODUCTS WITH SURFACE TYPES OF DISPERSION SYSTEMS

Synthesis of new emulsion cosmetic products with given consumer characteristics depends on colloidal and chemical properties of both source components and finished products. In this case, particular attention is paid to the problems of the stability of cosmetic emulsions and the selection of effective emulsifier. Therefore, the development of a scientifically grounded approach to the creation of new formulations requires knowledge of the colloidal and chemical properties of both the source components and the final cosmetic emulsions. Practice shows that as stabilizers of cosmetic emulsions, surface-active substances and their mixtures are most often used to obtain ready-made compositions with given properties. At the same time, the recipes of emulsion cosmetics are based on numerous experimental data, which greatly complicates and costs cosmetic production. Establishment of the basic colloid-chemical laws of the synthesis of cosmetic emulsions and the identification of the relationship between the colloid-chemical properties of the initial components and the characteristics of the final composition. Selection of a stabilizer, consisting of a mixture of surfactants; determination of the main colloid-chemical properties of surfactants and their mixtures, as well as the behavior of individual surfactants and their mixtures at the interface between the phases of the liquid-liquid. Using the surface tension data, an oil phase is selected at the interface between oil and water phases. According to the method of weight-volume of the drop, the data of the optimal ratio of emulsion stabilizers are determined. The obtained emulsions were investigated for colloidal stability. Exhausted method for obtaining a direct emulsion stabilized by a mixture of surface-active substances. An optimal concentration of a mixture of surface-active substances has been established, which allows achieving the maximum stabilizing effect. It is determined that in order to obtain emulsions, stable for several months, the introduction of additional structural formulation, which will be the subject of our further research, is required.

Keywords: surface-active substance, adsorption equilibrium constant, emulsifier, cosmetic product, emulsion.

Вступ

Емульсійні системи складають основу сучасних косметичних продуктів [1]. Важливим параметром, що дає можливість передбачити стабільність емульсійних систем є поверхневий натяг. На даний час відбувається постійна розробка нових емульсійних косметичних продуктів, де особлива увага приділяється їх стійкості. Відомо, що в якості стабілізаторів косметичних емульсій найчастіше використовуються поверхнево-активні речовини (ПАР) та їх суміші. При цьому аналіз літературних даних свідчить, що рецептури емульсійних косметичних засобів базуються на численних експериментальних даних, що значно ускладнює і здорожує випуск косметичної продукції [1–3]. Тому розробка науково-обґрунтованого підходу до створення нових рецептур косметичних засобів є актуальною задачею.

Постановка завдання

Встановлення основних колоїдних закономірностей отримання косметичних емульсій є актуальним напрямком дослідження в області створення нових косметичних препаратів. Тому метою наукової роботи було:

- 1) визначення основних колоїдно-хімічних властивостей суміші ПАР;
- 2) вивчення поведінки суміші ПАР на межі поділу фаз розчин ПАР – масло.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Літературні дані свідчать, що в якості стабілізаторів косметичних емульсій все частіше застосовують бінарні суміші (ПАР) [4], оскільки вони призводять до ефективного зниження поверхневого натягу. При цьому дослідження сумішей ПАР нечисленні, і в основному присвячені вивченню міцелоутворенню і адсорбції на межі поділу фаз водний розчин (ПАР) – повітря [5, 6]. На даний час для вибору ПАР користуються системою ГЛБ (гідрофільно-ліпофільний баланс), яка дозволяє передбачити лише тип емульсії, що одержується з енергетичних позицій і не враховує особливості будови ПАР [7]. Отже, дослідження поведінки бінарних систем на межі поділу фаз водний розчин ПАР–масло недостатньо вивчена та не описана в літературі.

Мета і завдання дослідження

Розробка складу основи емульсійного косметичного засобу, що стабілізована сумішшю поверхнево-активних речовин різної природи, а також дослідження емульсійних та органолептичних властивостей емульсії, що була отримана.

Виклад основного матеріалу

Стабільність косметичних емульсій залежить від сукупності багатьох параметрів, таких як природа

дисперсійного середовища і дисперсної фази, величини поверхневого натягу, в'язкості системи і деяких інших. Перераховані фактори, в свою чергу, істотно впливають на споживчі характеристики косметичної продукції. При цьому при підборі компонентів косметичного продукту необхідно дотримання балансу між ціною і якістю.

Основними компонентами косметичних емульсій є олії і стабілізатори, роль останніх грають суміші поверхнево-активних речовин.

В наших дослідженнях у якості масляної фази ми обрали олію жожоба, з низьким поверхневим натягом на межі поділу фаз вода-масло, відносно дешево, доступне та є компонентом, що широко застосовується у виробництві косметичних продуктів.

При виборі ПАР речовин ми керувалися принципами, що вони використовуються у хімічній технології косметичних засобів, є індивідуальними речовинами та розчинні у воді. Тому в якості об'єктів дослідження були обрані дві водорозчинні ПАР – аніоногенна і неіоногенна.

В якості неіоногенної поверхнево-активної речовини (НПАР) використовувався емульгатор Твин – 80 ($C_{64}H_{124}O_{26}$), з молекулярною масою 1308 г/моль. Це рідина світло-жовтого кольору.

Як іоногенна поверхнево-активна речовина (АПАР) застосовувався аніонний емульгатор триетаноламін лаурилсульфат ($C_{18}H_{41}NO_7S$), з молекулярною масою 415 г/моль, являє собою білий порошок.

Обрані сполуки ПАР випускаються у промислових масштабах, при цьому їх колоїдно-хімічні характеристики у відкритих джерелах відсутні. Знання цих характеристик необхідно для обґрунтованого підходу при розробці рецептур косметичних продуктів на їх основі, тому далі ми представляємо експериментальні результати з їх визначення.

В якості колоїдно-хімічних характеристик суміші ПАР ми розглядали такі параметри як товщина адсорбційного шару, площу, що займає одна молекула ПАР в адсорбційному шарі на межі поділу фаз водний розчин ПАР – масло.

Поверхневий натяг на межі водний розчин ПАР-масло визначався методом ваги-об'єму краплі за відомою методикою [8].

При розробці рецептур емульсійних продуктів великого значення набуває поверхневий натяг окремих ПАР на межі поділу водний розчин ПАР – масло. Для цього нами були приготовлені розчини АПАР та НПАР з різними концентраціями.

Значення величини максимальної адсорбції визначалося з використанням класичного рівняння Гіббса [9]:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (1)$$

де Γ – питома адсорбція речовини, моль/м², тобто надмірна концентрація розчиненої речовини в поверхневому шарі розчину порівняно з його об'ємною концентрацією c ; σ – поверхневий натяг розчину, мН/м; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура, К.

Площа, яку займає одна молекула в адсорбційному шарі, буде складати:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N}, \quad (2)$$

Таблиця 1

Зміна поверхневого натягу розчину поверхнево-активних речовин різної природи

Концентрація неіоногенної поверхнево-активної речовини, c , моль·м ⁻³	Поверхневий натяг, σ , мН·м ⁻¹	Концентрація аніоногенної поверхнево-активної речовини, c , моль·м ⁻³	Поверхневий натяг, σ , мН·м ⁻¹
1,0	26,0	1,0	22,8
1,5	25,8	1,5	20,3
2,0	24,5	2,0	19,8
2,5	23,2	2,5	17,3
3,0	20,1	3,0	14,1
4,0	15,6	4,0	13,2
5,0	14,8	5,0	11,8
6,0	15,0	6,0	9,6
7,0	15,2	7,0	9,5
8,0	15,1	8,0	9,4
9,0	15,2	9,0	9,5
10,0	15,2	10,0	9,5

де N – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); Γ_{∞} – величина граничної адсорбції, моль/м². Товщина адсорбційного моношару відповідно визначалась як:

$$l = \frac{M \cdot \Gamma_{\infty}}{\rho}, \quad (3)$$

де M – молярна маса адсорбованої речовини, г/моль; ρ – густина адсорбованої речовини, кг/м³. Вихідні експериментальні ізотерми поверхневого натягу наведені у таблиці 1.

Розрахунок параметрів адсорбційних шарів проводився з використанням рівнянь (1), (2) і (3). Параметри адсорбційних шарів наведено у таблиці 2.

Аналіз даних, представлених в таблиці 2, свідчить про те, що на міжфазній поверхні розчин АПАВ адсорбується краще з утворенням більш щільного моношару.

Таблиця 2

Значення параметрів адсорбційних шарів водорозчинних ПАР на межі поділу фаз розчин-масло

ПАР	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6, \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}$	$S_0, \text{ нм}^2$	$l, \text{ нм}$
АПАВ	1,85	1,25	1,25
НПАВ	3,57	8,31	3,54

Для визначення найкращого співвідношення АПАВ і НПАВ були отримані ізотерми поверхневого натягу з різним співвідношенням АПАВ і НПАВ. Поверхневий натяг визначалося на межі поділу фаз розчин – масло. Результати досліджень наведені на рис. 1.

Дані рис. 1 свідчать, що найкращі результати спостерігаються при співвідношенні АПАВ:НПАВ як 4:1, оскільки ізотерма при цьому співвідношенні розташовується нижче всіх.

Додаткову інформацію о колоїдно-хімічних властивостях ПАР на границі поділу фаз розчин – олія можуть дати константи рівняння Шишковського. Згідно цього рівняння зниження поверхневого натягу зі зростанням концентрації ПАР має вигляд [9]:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + Ac), \quad (4)$$

де σ_0 – поверхневий натяг чистого розчинника, $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$; σ – поверхневий натяг розчину ПАР, $\text{мН} \cdot \text{м}^{-1}$; B – константа для всього гомологічного ряду ПАР; A – константа для відповідного ПАР; c – концентрація розчину ПАР, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$.

В диференціальній формі це рівняння набуває вигляду:

$$\frac{d\sigma}{dc} = \frac{BA}{1 + Ac}. \quad (5)$$

Величина гіббсовської адсорбції пов'язана з константами рівняння Шишковського наступним чином [9]:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (6)$$

де K – константа адсорбційної рівноваги, що характеризує міжмолекулярну взаємодію в адсорбційних шарах, які складаються з суміші ПАР, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

В таблиці 3 наведені константи рівняння Шишковського, що розраховані для кожного співвідношення суміші ПАР.

Таблиця 3

Константи рівняння Шишковського для суміші ПАР в різних співвідношеннях

Співвідношення АПАВ:НПАВ	Константа $K, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
4:1	298
1:1	102
1:4	18

Результати табл. 3 підтверджують, що збільшення вмісту в суміші НПАВ призводить до послаблення взаємодії у міжфазному шарі, а зростання вмісту АПАВ призводить до різкого зросту величини K та посиленню взаємодії. Максимальна величина константи відповідає співвідношенню АПАВ:НПАВ = 4:1.

Подальше збільшення вмісту АПАВ в суміші не призводить до суттєвого зменшення поверхневого натягу, тому співвідношення АПАВ:НПАВ = 4:1 було обрано оптимальним з точки зору даної суміші.

Наступним етапом досліджень було визначення концентрації масляної фази, за якої утворюється стабільна емульсія.

В косметичних емульсійних продуктах вміст фази масла знаходиться в межах від 1–20 об%, в залежності від виду продукції. В наших дослідженнях кількість фази масла, яка дозволяє отримувати стабільні емульсії, що стабілізовані сумішшю ПАР, визначалася експериментально, оскільки суміш ПАР раніше на використовувалася, отже будь-які літературні дані відсутні.

Модельні косметичні емульсії в широкому інтервалі концентрацій фази масла були отримані в

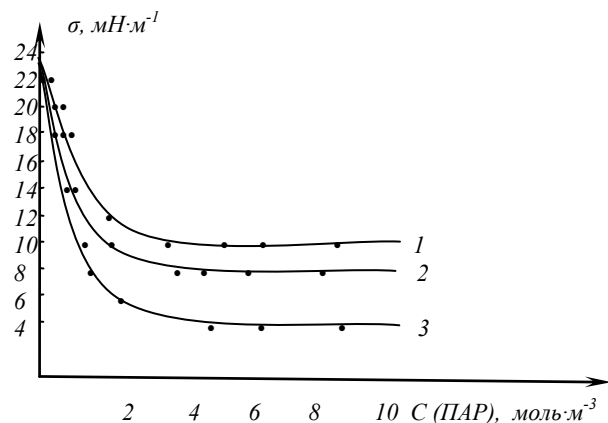


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу суміші АПАВ та НПАВ: 1 – АПАВ:НПАВ = 1:4; 2 – АПАВ:НПАВ = 1:1; 3 – АПАВ:НПАВ = 4:1

присутності сумішей ПАР в різних співвідношеннях. В якості критерія стійкості емульсії був час розшарування композиції, який визначався візуально.

Для отримання емульсійної бази косметичної композиції необхідну кількість компонентів водневої фази (Твин – 80 та триетаноламін лаурилсульфат) розчиняли у воді та нагрівали до температури 75 °С. Фаза олії, нагрівалася до температури 75 °С. Далі водневу фазу і фазу олії змішували та перемішували до температури 50 °С, а потім диспергували протягом 2 хвилин на гомогенізаторі зі швидкістю обертання 4000 об/хв. Отриману емульсію охолоджували до кімнатної температури. Після цього проводили візуальне спостереження за розшаруванням емульсій, що були отримані.

Результати досліджень показали, що оптимальна концентрація суміші НПАР та АПАР складає 4 моль/м³. Ця концентрація була обрана в результаті проведених раніше досліджень адсорбції суміші ПАР на межі поділу фаз розчин – масло. Концентрація фази олії була в інтервалі від 0,1 до 10 об%. В якості стабілізатора першого дослідження було використано АПАР, а другого – НПАР. При стабілізації емульсії АПАР час існування емульсії становить 12 годин, а при стабілізації НПАР – 6 год.

Подальші експерименти показали, що максимальний час існування емульсії спостерігається при концентрації фази масла 5 об% та стабілізації сумішшю АПАР:НПАР = 4:1. Даний стабілізатор дозволяє отримувати емульсії, стабільні протягом кількох діб. Для отримання емульсій, стійких протягом декількох місяців, потрібне введення додаткового структуроутворювача, що буде подальшою темою наших досліджень.

Висновки

Отримані дані колоїдно-хімічних властивостей суміші ПАР на границі поділу фаз розчин – масло, а саме константи рівняння Шишковського, дозволили визначити оптимальне співвідношення ПАР. Встановлено оптимальну концентрацію суміші ПАР для отримання максимального стабілізуючого ефекту. Визначено максимальний час існування косметичної емульсії.

Література

1. Chudinova N.B. Control of some colloid-chemical behaviors when developing cosmetic creams / N.B. Chudinova, K.I. Kienskaya, G.V. Avramenko // Proceedings of the XXV-th International Symposium Physicochemical Methods of Separation «Ars Separatoria» (19–23 april 2010 e., Torun). – Torun, 2010.– P. 254–256.
2. Самуйлова Л.Н. Косметическая химия : в 2 ч. Часть 1. Ингредиенты / Л.Н. Самуйлова, Т.М. Пучкова. – М. : Школа косметических химиков, 2005. – 336 с.
3. Кутц Г. Косметические кремы и эмульсии: состав, получение, методы испытаний / Г. Кутц. – М. : Косметика и медицина, 2004. – 267 с.
4. Cattley K. Pre-clinical formulation screening, development and stability of acetyl aspartic acid for cosmetic application / K. Cattley, L. Duracher, P. Camattari, A. Mavon, S. Grooby // International Journal of Cosmetic Science. – 2015. – Vol. 37. – P. 28–33.
5. Smaoui S. Cosmetic emulsion from virgin olive oil: Formulation and bio-physical evaluation / S. Smaoui, H. Ben Hlima, R. Jarraya, N. Grati Kamoun, R. Ellouze, M. Damak // African Journal of Biotechnology. – 2012. – Vol. 11(40). – P. 9664–9671.
6. Hibbott H. W. Handbook of cosmetic science: an introduction to principles and applications / H.W. Hibbott. – New York, USA : Oxford, 2016. – 566 p.
7. Barel André O. Handbook of Cosmetic Science and Technology, Fourth Edition / A. O. Barel, M. K. Paye, H. I. Maibach. – France : Taylor & Francis, 2009. – 600 p.
8. Yildirim O. E. Analysis of the drop weight method / O. E. Yildirim, O. A. Basaran // Physics of Fluids.– 2005. – Vol. 15. – P. 23–35.
9. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія / Гомонай В.І. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 496 с.

References

1. Chudinova N.B. Control of some colloid-chemical behaviors when developing cosmetic creams / N.B. Chudinova, K.I. Kienskaya, G.V. Avramenko // Proceedings of the XXV-th International Symposium Physicochemical Methods of Separation «Ars Separatoria» (19–23 april 2010 e., Torun). – Torun, 2010.– R. 254–256.
2. Samujlova L.N. Kosmeticheskaja himija : v 2 ch. Chast' 1. Ingredijenti / L.N. Samujlova, T.M. Puchkova. – M. : Shkola kosmeticheskikh himikov, 2005. – 336 s.
3. Kutc G. Kosmeticheskie kremy i jemul'sii: sostav, poluchenie, metody ispytanij / G. Kutc. – M. : Kosmetika i medicina, 2004. – 267 s.
4. Cattley K. Pre-clinical formulation screening, development and stability of acetyl aspartic acid for cosmetic application / K. Cattley, L. Duracher, P. Camattari, A. Mavon, S. Grooby // International Journal of Cosmetic Science. – 2015. – Vol. 37. – R. 28–33.
5. Smaoui S. Cosmetic emulsion from virgin olive oil: Formulation and bio-physical evaluation / S. Smaoui, H. Ben Hlima, R. Jarraya, N. Grati Kamoun, R. Ellouze, M. Damak // African Journal of Biotechnology.– 2012. – Vol. 11(40). – R. 9664–9671.
6. Hibbott H. W. Handbook of cosmetic science: an introduction to principles and applications / H.W. Hibbott. – New York, USA : Oxford, 2016. – 566 p.
7. Barel André O. Handbook of Cosmetic Science and Technology, Fourth Edition / A. O. Barel, M. K. Paye, H. I. Maibach. – France : Taylor & Francis, 2009. – 600 p.
8. Yildirim O. E. Analysis of the drop weight method / O. E. Yildirim, O. A. Basaran // Physics of Fluids.– 2005. – Vol. 15. – R. 23–35.
9. Homonai V.I. Fizychna ta koloidna khimiia / Homonai V.I. – Vinnysia : Nova Knyha, 2012. – 496 s.

Рецензія/Peer review : 16.11.2018 p.

Надрукована/Printed : 15.2.2019 p.

Рецензент: д.т.н., проф. Чигиринець О.Е.