

## КОЛОЇДНА ХІМІЯ

УДК 544.77.051.62

В.Г. Єфімова, Т.М. Пилипенко, О.В. Нікора

### Отримання оптимальної основи емульсійних косметичних продуктів з урахуванням поверхневих явищ у дисперсних системах

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
(пр. Перемоги 37, корп.4, м. Київ)*

Емульсійні системи складають основу сучасних косметичних продуктів. 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 здорожчує випуск косметичної продукції. Тому розробка науково-обґрунтованого підходу до створення нових рецептур косметичних засобів є актуальним завданням.

**Ключові слова:** емульсійні системи, поверхневий натяг, косметичні продукти, стабілізатори, поверхнево-активні речовини (ПАР).

*Стаття постуила до редакції 15.09.2017; прийнята до друку 25.12.2017.*

#### 1. 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 [5-7]. 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 практично не вивчена та не описана в літературі.

#### 2. Мета статті

Встановлення основних колоїдних закономірностей отримання косметичних емульсій, а саме:

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

#### 3. Викладення 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 чинники, 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.

У наших дослідженнях у якості масляної фази ми обрано циклопентасілоксан/ (Cyclopentacyloksane-) полярне масло, з низьким поверхневим натягом на межі поділу фаз вода-масло, відносно дешево, доступне та застосовується у виробництві косметичних продуктів.

При виборі ПАР речовин 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 нейоногенної 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 йоногенна поверхнево-активна речовина (АПАР) застосовувався аніонний емульгатор триетаноламінлаурилсульфат ( $C_{18}H_{41}NO_7S$ ), з молекулярною масою 415 г/моль, являє собою білий порошок.

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

В якості колоїдно-хімічних характеристик суміші ПАР 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 набувають поверхневого натягу окремих ПАР на межі поділу водний розчин ПАР – масло. Для цього 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  $\Gamma$  – питома адсорбція речовини, моль/м<sup>2</sup>, тобто надмірна концентрація розчиненої речовини в поверхневому шарі розчину порівняно з його об'ємною концентрацією  $c$ ;  $\sigma$  - поверхневий натяг розчину, мН/м;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура, К.

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

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

де  $N$  – число Авогадро ( $6,023 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>);  $\Gamma_\infty$  - величина граничної адсорбції, моль/м<sup>2</sup>.

Товщина адсорбційного моношару (довжина молекули) відповідно визначалась як:

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

де  $M$  – молярна маса адсорбованої речовини, г/моль;  $\rho$  – густина адсорбованої речовини, кг/м<sup>3</sup>.

Вихідні експериментальні ізоТЕРМИ поверхневого натягу наведені на рис. 1.

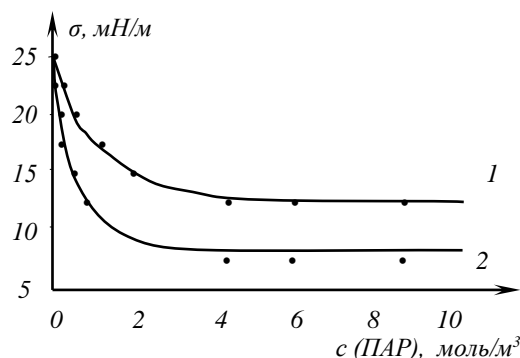


Рис. 1. ІзоТЕРМА поверхневого натягу НПАВ (1) та АПАВ (2)

Розрахунок параметрів адсорбційних шарів проводився з використанням рівнянь (1), (2) і (3). На рис. 2 представлені ізоТЕРМИ ГІББСОВСЬКОЇ адсорбції, коли ПАР адсорбується на межі поділу фаз розчин-масло. Параметри адсорбційних шарів наведено у табл. 1.

Аналіз даних, представлених у табл.1, свідчить про те, що на міжфазній поверхні розчин АПАВ –адсорбується краще з утворенням більш щільного моношару, тому що посадочний майданчик його молекул істотно менше, ніж у НПАВ.

Для визначення найкращого співвідношення АПАР і НПАР були отримані ізоТЕРМИ поверхневого натягу з різним співвідношенням АПАР і НПАР. Поверхневий натяг визначалося на межі поділу фаз розчин – масло. Результати досліджень наведені на рис. 3.

Дані що приведені на рис.3 свідчать, що найкращі результати спостерігаються за співвідношенням АПАР:НПАР як 4:1, оскільки ізоТЕРМА при цьому співвідношенні розташовується нижче всіх.

Додаткову інформацію про колоїдно-хімічні властивостях ПАР на межі 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  $\sigma_0$  - поверхневий натяг чистого розчинника, мН/м;  $\sigma$  - поверхневий натяг розчину ПАР, мН/м;  $B$  – константа для всього гомологічного ряду ПАР;  $A$  – константа для відповідного ПАР;  $c$  – концентрація розчину ПАР, моль/л.

Таблиця 1

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

ПАР	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$ , ммоль/м <sup>2</sup>	$S_0$ , нм <sup>2</sup>	$l$ , нм
АПАР	1,85	1,25	1,25
НПАР	3,57	8,31	3,54

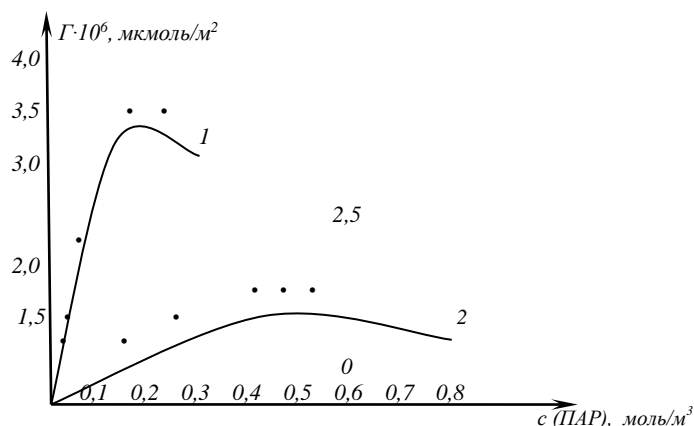


Рис. 2. Ізотерма гіббсовської адсорбції АПАР(1) та НПАР (2).

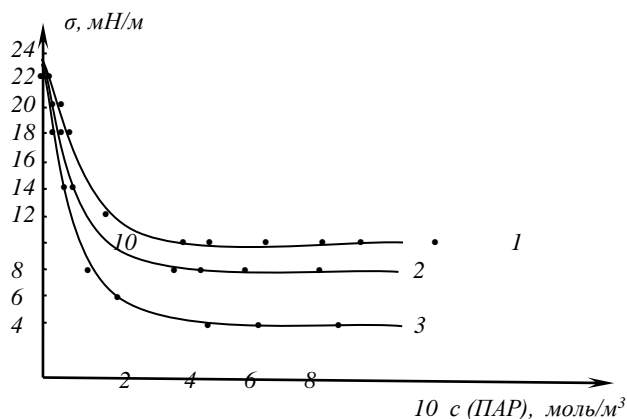


Рис.3. Ізотерми поверхневого натягу суміші АПАР та НПАР: 1 – АПАР:НПАР = 1:4; 2 - АПАР:НПАР = 1:1; 3 - АПАР:НПАР = 4:1

В диференційній 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, м<sup>3</sup>/моль.

У табл. 2 наведені константи рівняння Шишковського, що розраховані для кожного співвідношення суміші ПАР.

Таблиця 2

Константи рівняння Шишковського для суміші ПАР в різних співвідношеннях

Співвідношення АПАР:НПАР	Константа $K$ , м <sup>3</sup> /моль
4:1	298
1:1	102
1:4	18

Результати табл. 2 підтверджують, що збільшення вмісту в суміші НПАР призводить до послаблення взаємодії у міжфазному шарі, а зростання вмісту АПАР призводить до різкого зросту величини  $K$  та посиленню взаємодії.

Максимальна величина константи відповідає співвідношенню АПАР:НПАР = 4:1, при якому ізотерма розташовується нижче всіх інших (рис. 3). Подальше збільшення вмісту АПАР в суміші не призводить до суттєвого зменшення поверхневого натягу, тому співвідношення АПАР:НПАР = 4:1 було обрано оптимальним с точки зору даної суміші.

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

В косметичних емульсійних продуктах вміст фази масла лежить 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

Моделльні косметичні емульсії в широкому інтервалі концентрацій фази масла були отримані в 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 и та нагрівали до температури 75 °С. Фаза олії, яка була представлена циклопентасілоксаном, нагрівали до температури 75 °С. Далі водневу фазу і фазу олії змішували та перемішували до температури 50 °С, а потім диспергували на протязі 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.

На рис. 4 наведена залежність часу розшарування емульсій, що стабілізовані індивідуальними ПАР, в залежності від вмісту в них фази олії.

Концентрація суміші НПАР та АПАР складає 4 моль/м<sup>3</sup>. Ця концентрація була обрана в результаті проведених нами раніше досліджень адсорбції суміші ПАР на межі поділу фаз розчин – масло. З рис. 3 випливає, що мінімальне значення поверхневого натягу досягається коли концентрація суміші ПАР становить 4 моль/м<sup>3</sup>.

Концентрація фази олії була в інтервалі від 0,1 до 10 об%. В якості стабілізатора першого досліді було використано АПАР, а другого – НПАР. На

кривих (рис. 4) спостерігається максимум, що відповідає концентрації фази олії 5% об. При стабілізації емульсії АПАР час існування емульсії становить 12 годин, а при стабілізації НПАР – 6 год.

На наш погляд, стабільність емульсії при однаковому вмісті фази масла обумовлена наступними факторами. При низькій концентрації фази масла (до 5 % об.), в'язкість емульсії недостатньо велика та гідростатичний фактор стійкості не забезпечує стабільності системи в цілому. При досягненні вмісту фази масла 5 % об. та вище в'язкість емульсії зростає. При розгляданні АПАР час життя емульсії вище за

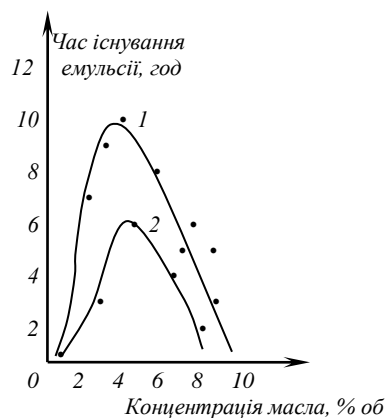


Рис. 4. Залежність часу існування модельних емульсій від концентрації фази масла: 1- АПАР; 2 – НПАР

рахунок утворення подвійного електричного шару на краплях масла. При подальшому зростанні концентрації масла, емульсія розшарується у зв'язку з недостатньою кількістю ПАР. Оскільки вміст фази масла 5 % об, задовольняє вимогам, що пред'являються до більшості косметичних композицій, то саме воно і було вибрано для всіх досліджень.

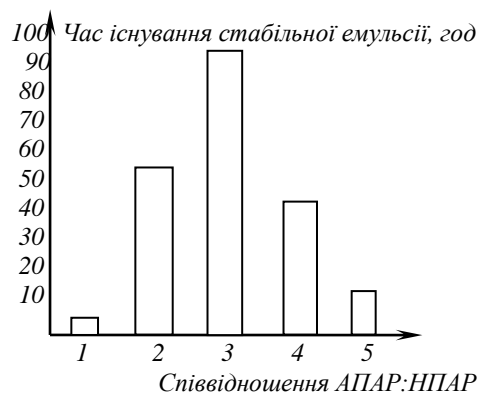


Рис. 5 Залежність часу існування емульсії, що містить 5% об фази масла: 1-НПАР; 2 - АПАР:НПАР= 1:4; 3 - АПАР:НПАР =4:1; 4 - АПАР:НПАР = 1:1; 5 – АПАР

Подальші експерименти показали, що максимальний час існування емульсії спостерігається при концентрації фази масла 5 % об та стабілізації сумішшю АПАР:НПАР = 4:1, рис.5. 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 межі поділу фаз розчин – масло, а саме константи рівняння Шишковського, які показали, дозволили визначити оптимальне співвідношення ПАР. Встановлено оптимальну концентрацію суміші пар для отримання максимального стабілізуючого ефекту. Визначено максимальний час існування косметичної емульсії.

## Список використаних джерел

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 . Ингридиенты/ *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 – 566p.
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. – 600p.
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 – Вінниця: Нова Книга, 2012. – 496 с.