



УДК 544.773.32

УЧЕТ НЕКОТОРЫХ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРИ РАЗРАБОТКЕ РЕЦЕПТУРЫ КОСМЕТИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

**А.А. Кузовкова, Н.И. Махова,
Е.В. Ильюшенко,
Н.Н. Чудинова, О.В. Жилина,
К.И. Киенская**

*Российский химико-
технологический университет
им. Д.И. Менделеева,
Россия, 125047, г. Москва, А-47,
Миусская пл., 9*

E-mail: anna-kaa@mail.ru

С учетом основных коллоидно-химических закономерностей разработана рецептура модельной косметической эмульсии, стабилизированной смесью анионного и неионного ПАВ в присутствии цетеарилового спирта. Определены ее основные характеристики – величины межфазного натяжения, распределение капель по размерам, величина ζ -потенциала капель. Показано, что реологическое поведение эмульсии описывается в соответствии с моделью Урьева.

Ключевые слова: эмульсия, межфазное натяжение, поверхностно-активные вещества, модель Урьева.

Введение

Косметические эмульсии, в отличие от нефтяных и пищевых, несмотря на широкое распространение, с точки зрения коллоидной химии изучены слабо. Стабильность выпускаемых косметических эмульсионных композиций определяется множеством факторов, в основном являющихся секретом фирм-производителей, которые, в свою очередь, почти никогда не публикуют результаты исследований в открытой печати. Информацию о новом сырье, рецептурах косметических средств можно найти в специализированных журналах, однако в них практически не отражена научная сторона проблемы устойчивости и обоснованного подбора компонентов.

Цель данной работы заключалась в разработке рецептуры косметической эмульсии с учетом некоторых коллоидно-химических закономерностей, т. е. нахождении взаимосвязи между коллоидно-химическими характеристиками исходных компонентов и свойствами конечной композиции.

Объекты и методы исследования

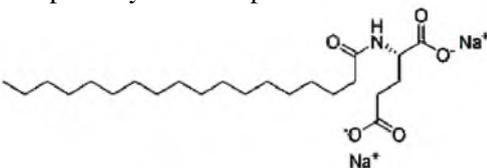
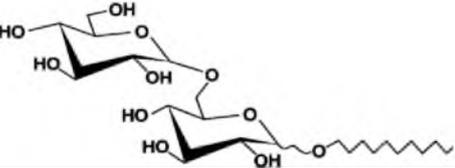
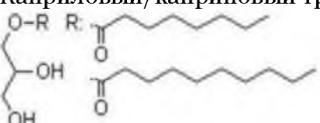
Модельная система представляла собой прямую эмульсию, дисперсной фазой которой являлось полярное масло, стабилизированное смесью анионного (АПАВ) и неионогенного (НПАВ) поверхностно-активных веществ. Для достижения необходимой вязкости и формирования структуры, соответствующей стандартному косметическому крему, в композицию вводили цетеариловый спирт. В таблице 1 представлены структурные формулы и некоторые характеристики исходных компонентов. Выбор именно этих реагентов обусловлен тем, что все они являются индивидуальными веществами, с содержанием основного вещества более 97%, что крайне важно для физико-химических расчетов, кроме того, все они в той или иной комбинации с другими веществами уже используются при разработке различных рецептур косметического назначения. Необходимо отметить, что в реальном производстве косметических средств индивидуальные вещества используются крайне редко. В основном это связано с тем, что на рынке в широком ассортименте представлены смесевые эмульгаторы, диспергаторы, эмоленды, ПАВ и т. д., которые позволяют легко создавать композиции с достаточно высокими потребительскими качествами. В то же время замена той или иной составляющей на аналог другого производителя может привести либо к невоспроизводимости результатов, либо к заметному ухудшению качества конечного продукта. Использование индивидуальных веществ, конечно, усложняет процедуру получения композиции, но дает возможность установить роль каждого компонента в модельной эмульсии.

Основные коллоидно-химические характеристики исследуемых систем определялись по стандартным методикам: величины межфазных натяжений – методом веса-объема капли; электрокинетический потенциал методом микроэлектрофореза; реологические исследования проводились с использованием ротационной вискозиметрии [1, 2].



Таблица 1

Краткая характеристика исходных компонентов эмульсий

Торговая марка, производитель	Наименование по INCI, структурная формула	Характеристики
Eumulgin SG Cognis, Германия	Стеароилглутамат натрия 	Анионный, водорастворимый эмульгатор прямых эмульсий (АПАВ)
Plantacare 818 UP Cognis, Германия	Алкил (C ₈ -C ₁₆) глюкозид 	Неионогенный, водорастворимый эмульгатор прямых эмульсий (НПАВ)
Lanette O Cognis, Германия	Цетеариловый спирт $CH_3[-CH_2-]_n-CH_2-OH$ n=14÷16	(Структурообразователь)
Myritol 312 Cognis, Германия	Каприловый/каприновый триглицерид 	Полярное масло

Результаты и их обсуждение

Эмульсии получали следующим образом: отдельно готовили масляную фазу, представляющую собой раствор (3% масс.) цетеарилового спирта в масле, нагретый на водяной бане до 60–65°C; к данному раствору медленно, при перемешивании прибавляли водную фазу, содержащую смесь ПАВ в определенных соотношениях, и затем гомогенизировали в течение 10 минут на лабораторном гомогенизаторе при скорости 6500 об./мин. Полученные таким образом эмульсии представляли собой однородные кремообразные системы, устойчивые в течение длительного времени.

При выборе масляной фазы большую роль играла такая характеристика, как полярность масла. Термин «полярность» широко используется технологами при производстве косметических эмульсий. Чем полярнее масло, тем лучше оно диспергируется в воде, т. е. при получении прямых эмульсий предпочтительнее использовать полярные масла, чем не полярные. Количественной характеристикой полярности с технологической точки зрения выступает критерий растекаемости, а точнее скорость растекания (мм²/10 мин), который определяется косметологами следующим образом: на поверхность человеческой кожи (на руку – внутреннюю сторону запястья или предплечья) наносится капля (4 мг) образца (масла, липида и пр.) и выдерживается 10 мин при 23°C и относительной влажности 60%. Далее измеряется площадь растекшегося пятна и делается вывод о растекаемости – чем больше площадь пятна, т. е. выше показатель растекаемости, тем полярнее масло [3].

Недостатки описанной методики весьма очевидны – помимо того, что для воспроизводимого результата необходимо большое количество человек, площадь пятна, растекшегося за определенное, фиксированное время, будет существенно зависеть как от исходных характеристик кожи человека – жирности, пористости и пр., так и от внешних условий – температуры, влажности помещения и т. д. Таким образом, приходится признать, что используемая косметологами методика весьма субъективна.

В данной работе в качестве параметра, характеризующего полярность масла, предлагается величина межфазного натяжения на границе масло–вода. Чем оно ниже, тем полярнее масло (согласно правилу уравнивания полярностей Ребиндера). Так, в частности, для парафинового неполярного масла, практически не содержащего полярных и непредельных углеводородов, величина межфазного натяжения на границе вода-масло достаточно велика и составляет ≈42–45 мН/м [4].



В таблице 2 представлены экспериментальные данные для ряда масел, полученные в настоящем исследовании при измерении величин межфазного натяжения, а также, для сравнения, значения параметра растекаемости, взятые из литературных источников (все указанные масла используются в составе косметических композиций).

Таблица 2

Некоторые коллоидно-химические характеристики масел

Масла, наиболее широко используемые в технологии косметических средств (в скобках даны торговые названия)	Характеристики	
	«Растекаемость», мм ² /10 мин [3]	σ , мДж/м ²
Изогексадекан (Arlamol HD)	1200	38.6
ППГ-15 стеариловый эфир (Arlamol E)	1000	30.4
Парафиновое масло /Paraffine oil	300–400	44.3
Сквалан/Squalane	600	46.2
Октил пальмитат (Estol 1543/Crodamol OP)	900	36.2
Октил стеарат (Cetiol 868)	800	23.2
Изопропил мирилат/IPM	1200	24.3
Изопропил пальмитат/IPP	1000	22.2
Изопропил изостеарат/Isopropylstearate	1000	20.5
Циклопентасилоксан/Cyclopentacyloxcane	>2500	20.6
Каприловый/каприновый триглицерид (Myritol 312)	850–1000	21.1
Дикаприлил карбонат (Cetiol CC)	1600	24.1
Цетеарил изонаноат (Cetiol SN)	700	26.2

Как видно из этой таблицы, четкой зависимости между величинами межфазного натяжения и площадью пятна не наблюдается, что связано, по-видимому, с достаточно большой погрешностью определения последней. Однако можно отметить, что в большинстве случаев прослеживается тенденция к тому, что, чем ниже величина межфазного натяжения, тем больше площадь растекания, т. е. выше полярность масла. Учитывая это, для получения прямых модельных эмульсий в качестве масляной фазы был выбран каприловый/каприновый триглицерид (Myritol 312) – полярное масло, с низким межфазным натяжением на границе вода-масло, относительно дешевое, доступное и широко применяемое в производстве косметических композиций.

Помимо природы масляной фазы, большое влияние на устойчивость конечной композиции оказывает стабилизатор, представляющий собой, как правило, смесь ПАВ. Известно, что наиболее эффективными (с точки зрения снижения межфазного натяжения на границе вода-масло и, соответственно, создания мощного адсорбционного слоя на поверхности капель эмульсии) являются смеси ионных и неионных ПАВ [5].

Подбор ПАВ-стабилизаторов базировался на предположении учета явления синергизма, которое часто проявляется в смесях и хорошо заметно на изотермах межфазного натяжения – изотерма смешанного стабилизатора располагается ниже, чем изотермы индивидуальных соединений (рис. 1). Как видно из рисунка, максимальный синергетический эффект проявляется в случае пятикратного избытка АПАВ по отношению к НПАВ (кривая 3, рис. 1, соотношение АПАВ/НПАВ = 5:1). По-видимому, избыток АПАВ создает на поверхности капель масла двойной электрический слой (ДЭС), играющий дополнительную роль (помимо адсорбционно-сольватного фактора) в стабилизации эмульсии.

Расчет параметров взаимодействия в бинарных смесях ПАВ проводился в соответствии с подходом Розена [6] по следующим формулам:

$$\frac{X_1^{\sigma^2} \ln(\alpha_1 C_{12} / X_1^\sigma C_1^0)}{(1 - X_1^\sigma)^2 \ln[(1 - \alpha_1) C_{12} / (1 - X_1^\sigma) C_2^0]} = 1 \quad (1),$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(\alpha_1 C_{12} / X_1^\sigma C_1)}{(1 - X_1^\sigma)^2} \quad (2),$$

где X_1^σ – мольная доля 1-го (ионогенного) ПАВ в общем смешанном монослое; C_1^0 , C_2^0 и C_{12} – мольные концентрации 1-го, 2-го и смеси ПАВ в растворе при мольной доле первого ПАВ – α_1 , необходимой для того, чтобы межфазное натяжение было равно заданной величине σ (в данном случае $\alpha_1 = 0.833$); β^σ – параметр взаимодействия ПАВ для формирования смешанного монослоя на границе раздела вода-масло. Результаты расчётов представлены в таблице 3.

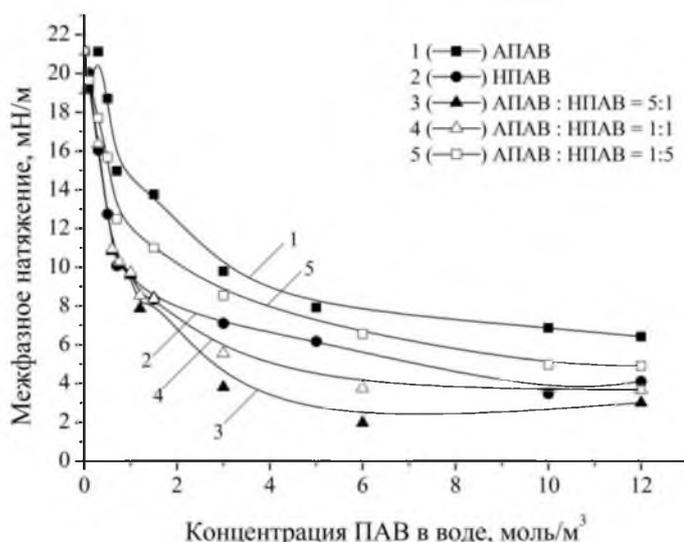


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения на границе вода-масло при различных соотношениях АПАВ/НПАВ

Таблица 3
Параметры взаимодействия и состав смешанных адсорбционных слоёв на границе раздела вода-масло

σ , мН/м	C_1^0 , моль/м ³	C_2^0 , моль/м ³	C_{12} , моль/м ³	X_1^σ	β^σ
17	0.537	0.279	0.294	0.6165	-2.04
15	0.963	0.353	0.397	0.565	-2.63
9.5	3.270	0.921	0.921	0.53	-3.69
7.5	5.778	2.127	1.429	0.546	-4.73

Изменение значений β^σ и X_1^σ свидетельствует об увеличении поверхностной активности пропорционально увеличению концентрации смеси в системе. Так, при концентрации смеси ПАВ 1.43 моль/м³ параметр взаимодействия β^σ является высокой отрицательной величиной ($\beta^\sigma = -4.73$), что свидетельствует о проявлении сильного межмолекулярного притяжения между молекулами ПАВ в адсорбционном слое и формированию смешанных адсорбционных слоёв. При данном соотношении 5:1 такой стабилизатор позволяет получать стабильные эмульсии с содержанием масляной фазы до 6–10% масс.

Электрокинетический потенциал капель эмульсии, определенный методом микроэлектрофореза и рассчитанный по уравнению Гельмгольца-Смолуховского, составил – 25 мВ. Такое невысокое значение ζ -потенциала не может обеспечить стабильность эмульсии, т. е., как и предполагалось, агрегативная устойчивость композиции осуществляется за счет электростатического и адсорбционно-сольватного факторов.

Помимо устойчивости косметической композиции, одной из важных ее характеристик с точки зрения потребителя является вязкость. Повышение масляной фазы в данной модельной эмульсии даже до 10% (масс.) не позволяет достичь приемлемой вязкости, что приводит к необходимости введения в систему дополнительного структурообразователя.

В качестве такого компонента был использован цетеариловый спирт с концентрацией 3% масс. Такая концентрация позволяет получать кремообразные системы, легко распределяющиеся по поверхности кожи, но не стекающие с нее. Более того, начиная именно с этой концентрации, масляные растворы цетеарилового спирта проявляют псевдопластическое поведение. Очевидно, что именно цетеариловый спирт и обеспечивает псевдопластическое поведение эмульсии в целом, т. к. без него вязкость практически не зависит от напряжения сдвига, т. е. композиции можно считать ньютоновскими, неструктурированными системами.

Заключение

С учетом основных коллоидно-химических характеристик компонентов и их смесей была составлена рецептура модельной эмульсии, пригодная в качестве базы для большинства косметических кремов (табл. 4). Исследование такой эмульсии показало, что наиболее вероятный радиус капель (R) лежит в интервале от 20 до 40 мкм. Степень полидисперсности ($СП = R_{max}/R_{min}$) капель существенно зависит от концентрации структурообразователя. При содержании цетеарилового спирта менее 3% масс. достаточно велика ($СП > 10$), начиная с 3% масс



существенно снижается ($СП \approx 3-4$) и при дальнейшем увеличении концентрации структурообразователя практически не изменяется.

Таблица 4

Состав и основные свойства модельной эмульсии

Компонент	Содержание	Основные свойства
Масло	6 % масс	Эффективная вязкость при скорости деформации 48.6 (c^{-1}) – 480 мПа; Наивероятнейший радиус капель – 30 мкм; Агрегативная и седиментационная устойчивость – более года
Структурообразователь	3.5% масс	
АПАВ	10 ммоль/л	
НПАВ	2 ммоль/л	
Вода	до 100 %	

Реологическими исследованиями было установлено, что эмульсия представляет собой псевдопластическую, тиксотропную систему, время полного восстановления структуры в которой близко к 12 часам.

Величина прочности единичного контакта (\bar{F}_1), рассчитанная по модели Урьева [7], составила $23 \cdot 10^{-10}$ Н, что соответствует коагуляционным контактам. Согласно моделям Кэссона, Яхнина и Куна [8] величина (\bar{F}_1) возрастает до 10^{-8} Н, что предполагает наличие фазовых контактов и в псевдопластической, тиксотропной эмульсионной системе маловероятно. В отсутствие структурообразователя прочность единичного контакта падает на несколько порядков, а реологическое поведение эмульсии становится близким к ньютоновскому.

Таким образом, совокупность исследований показала, что на конечные характеристики прямой эмульсии существенным образом влияет соотношение компонентов, полярность дисперсной фазы (масла), а также концентрация структурообразователя, обеспечивающая необходимую вязкость, тиксотропность композиции и степень полидисперсности капель.

Список литературы

1. Ким В.Е., Гродский А.С. Практикум по технологии косметических средств: коллоидная химия поверхностно-активных веществ и полимеров. – М.: Топ-Книга, 2002. – 374 с.
2. Кутц Г. Косметические кремы и эмульсии: состав, получение, методы испытаний. – М.: Косметика и медицина, 2004. – 235 с.
3. Zeidler U. Über das Spreiten von Lipiden auf der Haut, Fette, Seifen Anstrichmittel. – Düsseldorf, 1895. – В.10. – S. 403–408.
4. Мухгарова С.Э. Дисперсность и агрегативная устойчивость косметических эмульсий, стабилизированных стеаратными мылами. Дисс. канд. хим. наук. – М.: ПХТУ им. Менделеева, 2003. – 155 с.
5. Zhou Q., Rosen M.J. Molecular Interactions of Surfactants in Mixed Monolayers at the Air/Aqueous Solution Interface and in Mixed Micelles in Aqueous Media: The Regular Solution Approach // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19. – №11. – P. 4555–4562.
6. Rosen M.J., Zhou Q. Surfactant-surfactant interactions in mixed monolayer and mixed micelle formation // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17. – №12. – P. 3532–3537.
7. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – М.: Химия, 1988. – 315 с.
8. Малкин А.Я. Реология. Концепции, методы, приложения. – М.: Профессия, 2007. – 585 с.

TAKING INTO ACCOUNT OF SOME OF THE COLLOID-CHEMICAL PATTERNS IN THE DEVELOPMENT OF FORMULATIONS OF COSMETIC EMULSIONS

**A.A. Kuzovkova, N.I. Makhova,
E.V. Ilyushenko, N.N. Chudinova,
O.V. Zhilina, K.I. Kienskaya**

*D.Mendeleev University of Chemical
Technology of Russia, 9, Miusskaya Sq.,
Moscow A-47, 125047, Russia*

E-mail: anna-kaa@mail.ru

Given the fundamental laws of the colloid-chemical model it was developed a formulation of cosmetic emulsions stabilized by a mixture of anionic and nonionic surfactants in the presence of cetearyl alcohol. Its main characteristics - magnitude of interfacial tension, droplet size distribution, the value of ζ -potential of droplets- were identified. It is shown that the rheological behavior of emulsions is described in accordance with the model Uriev.

Keywords: emulsion, interfacial tension, surface-active agents (surfactants), the model Uriev.