

УДК 544.722.22

Н. В. Саутина, А. В. Паничкина, С. А. Богданова,  
Ю. Г. Галяметдинов

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПАВ И ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПАВ НА ГРАНИЦЕ ПАВ/ВОДА/ВАЗЕЛИНОВОЕ МАСЛО

*Ключевые слова:* эмульсии, поверхностно-активное вещество, межфазное натяжение.

*Исследовано межфазное натяжение растворов некоторых неионных и анионных ПАВ. Рассчитаны термодинамические параметры адсорбции этих ПАВ на межфазной границе вода/масло, найдены значения критических концентраций мицеллообразования ПАВ и их поверхностной активности. Обнаружено, что при использовании смесей неионных и анионных ПАВ межфазное натяжение существенно понижается по сравнению с растворами индивидуальных ПАВ.*

*Keywords:* emulsion, surfactant, interfacial tension.

*The interfacial tension of solutions of some nonionic and anionic surfactant was investigated. Thermodynamic parameters of adsorption of these surface-active substances on the oil/ water interface are calculated, values of critical concentration for micelle formation of surfactants and their surface activity are found. It has been found that mix of nonionic and anion surfactants significantly reduces an interfacial tension in comparison with solutions of individual surfactants.*

### Введение

Эмульсии являются основой различных косметических продуктов, таких как кондиционеры, увлажняющие средства, лосьоны, кремы [1, 2]. Однако они термодинамически нестабильны. В отсутствие ПАВ они крайне неустойчивы и быстро расслаиваются на исходные жидкости. Коалесценции капель в первую очередь препятствует оболочка, образованная адсорбированным амфифилом на границе несмешивающихся жидкостей. Разделение эмульсий предотвращается путем добавления подходящего эмульгатора, роль которых играют поверхностно-активные вещества [3]. Важным параметром, по которому можно предсказать стабильность эмульсионных систем является межфазное натяжение. Это одна из основных характеристик систем, находящихся в жидком агрегатном состоянии, фактор интенсивности поверхностной энергии, оценка межмолекулярных сил. Межфазное натяжение является функцией изменений, происходящих в объеме фазы и на границе раздела, и, следовательно, может служить критерием активности исследуемых соединений на границе жидкость/жидкость [4,5]. Тем не менее, явления, происходящие на границе раздела вода/масло в косметических эмульсионных системах, изучены недостаточно.

Наиболее эффективными эмульгаторами являются неионные ПАВ, которые могут образовывать эмульсии М/В и В/М. Кроме того, они защищают эмульсию от флокуляции и коалесценции. Ионные ПАВ также могут стабилизировать эмульсии, но такая система будет чувствительна к присутствию электролитов. Поэтому очень часто используется смесь ионных ПАВ с неионными, которая является весьма эффективной [6].

Важными свойствами, обуславливающими выбор ПАВ для косметических средств является их биоразлагаемость, совместимость с компонентами рецептуры и положительное влияние на кожу. В связи с этим, продолжается поиск и исследование ПАВ, обладающих этим комплексом свойств.

Целью данной работы было исследование поверхностной активности индивидуальных ПАВ и их смесей на границе раздела вода/вазелиновое масло.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны водорастворимые неионогенные ПАВ: оксиэтилированный (ОЭ) изононилфенол со степенью оксиэтилирования  $n=8$  (АФ 9-8) (производство ОАО «Нижнекамскнефтехим»), монододециловый эфир тетраэтиленгликоля ( $C_{12}EO_4$ ) («Aldrich»), монододециловый эфир декаэтиленгликоля ( $C_{12}EO_{10}$ ) («Aldrich»), а также анионные водорастворимые полностью биоразлагаемые ПАВ, синтезированные на основе природных компонентов – sodium cocoyl apple amino acids (яблочное ПАВ) и sodium lauroyl oat amino acids (овсяное ПАВ) (Италия), а также маслорастворимый эмульгатор Polyglyceryl-3 Methyglucose Distearate (Планта – М) (Великобритания). Яблочное и овсяное ПАВ позиционируются на рынке как очень мягкие и полностью биоразлагаемые ПАВ. Они не разрушают естественный барьер кожи, имеют хорошую переносимость, хорошо сочетаются со всеми компонентами косметических средств. Получают их ацилированием аминокислот, характерных для яблочного сока и овса соответственно. Значения РН 6,5-7,5 Планта – М – натуральный, полностью растительный липидный эмульгатор для эмульсий типа «масло-в-воде. Образует ламеллярные жидко-

кристаллические эмульсии, которые чрезвычайно стабильны при использовании любых компонентов, используются для доставки питательных веществ в кожу. Значения pH 4,5-8,5, ГЛБ =12.

В качестве масляной фазы применялось вазелиновое масло производства ОАО «Татхимфармпрепараты» (ГОСТ 3164-78) — прозрачная жидкость, не флуоресцирующая при дневном свете. Одним из главных преимуществ вазелинового масла является его природное происхождение.

Для измерения межфазного натяжения водных растворов ПАВ использовали стагмометрический метод [7]. Принцип метода заключается в подсчете числа капель воды, медленно отрывающейся от кончика капилляра в нижнем конце стагмометрической трубки при истечении из объема V, а затем числа капель исследуемых растворов, истекающих из этого же объема.

Измерение проводили в условиях медленного формирования капель (примерно 1-3 капли в 1 мин.), при этом скорость истечения жидкостей поддерживали постоянной. В ходе эксперимента поддерживалась постоянная температура  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Определяли указанным методом число капель воды, образующихся при истечении из объема V в объем фазы масла, а затем число капель исследуемых растворов из этого же объема в объем фазы масла. Поверхностное натяжение вычисляли по формуле:

$$\gamma = \gamma_0 n_0 / n,$$

где  $n_0$  — число капель воды,  $n$  — число капель водных растворов НПАВ,  $\gamma_0$  — межфазное натяжение на границе раздела фаз вода/масло.

Значения адсорбции ( $\Gamma$ ) для различных концентраций ПАВ рассчитывали по фундаментальному адсорбционному уравнению Гиббса:

$$\Gamma = - \left( \frac{c}{RT} \right) \cdot \left( \frac{d\gamma}{dc} \right),$$

где  $c$  — концентрация ПАВ, г/л,  $T$  — температура, К.

Значение предельной адсорбции находили графически из графического решения уравнения Ленгмюра:

$$\Gamma_\infty = \text{ctg } \theta,$$

где  $\theta$  — угол наклона прямой к абсциссе (график  $C(C/\Gamma)$ ).

Площадь  $S_0$ , приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое, вычисляют по уравнению:

$$S_0 = 1/(N_a \Gamma_\infty),$$

где  $N_a$  — число Авогадро,  $\Gamma_\infty$  — предельная адсорбция [10]. Поверхностная активность определялась исходя из графика, представленного на рис. 1 по формуле:

$$G = -d\gamma/dc \text{ при } C \rightarrow 0 \text{ [7].}$$

### Обсуждение результатов

На основании полученных результатов были построены изотермы межфазного натяжения (рис.1). Полученные изотермы имеют классический вид. С увеличением концентрации ПАВ межфазное

натяжение значительно уменьшается и выходит на постоянное значение. Наименьшее значение межфазного натяжения ( $\gamma = 4,26 \text{ мН/м}$ ) удалось достичь при использовании ОЭ АФ с  $n=8$ . На основании изотерм межфазного натяжения были определены значения ККМ ПАВ (табл. 1).

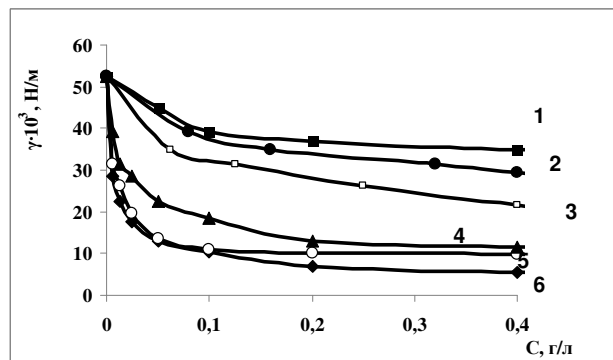


Рис. 1 - Межфазное натяжение ПАВ на границе вода / вазелиновое масло: 1 – яблочный ПАВ, 2 - Планта-М, 3 – овсяный ПАВ, 4 - C12EO4, 5 - C12EO10, 6 - АФ 9-8

Изотермы адсорбции исследуемых ПАВ на межфазной границе вода/вазелиновое масло строили по полученным изотермам межфазного натяжения (рис.2).

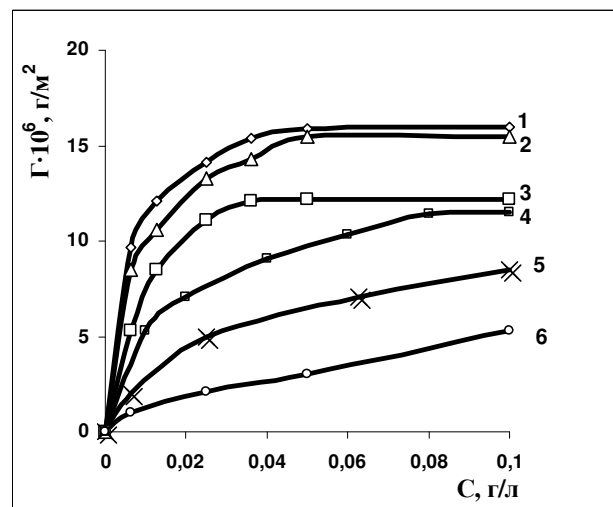


Рис. 1 - Изотермы адсорбции ПАВ на межфазной границе вода/ вазелиновое масло: 1 – АФ 9-8, 2 - C12EO10, 3 - C12EO4, 4 - Планта-М, 5 - овсяный ПАВ, 6 - яблочный ПАВ

Данные по адсорбции хорошо согласуются с результатами измерения межфазного натяжения. Наибольшей адсорбционной способностью обладает ОЭ АФ.

Рассчитаны значения поверхностной активности ПАВ ( $G$ ), предельной адсорбции ( $\Gamma_\infty$ ) и площади, занимаемой молекулой ПАВ в поверхностном слое ( $S_0$ ).

Данные представлены в таблице 1.

**Таблица 1 - Межфазные характеристики ПАВ**

| ПАВ                              | G,<br>Дж·л/<br>г | $\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$ ,<br>г/м <sup>2</sup> | $S_0 \cdot 10^{20}$ ,<br>м <sup>2</sup> | ККМ,<br>г/л |
|----------------------------------|------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------|
| ОЭ АФ                            | 3,82             | 16,01                                              | 10,37                                   | 0,015       |
| C <sub>12</sub> EO <sub>4</sub>  | 2,10             | 17,22                                              | 9,64                                    | 0,020       |
| C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> | 3,36             | 18,21                                              | 9,12                                    | 0,008       |
| Яблочный<br>ПАВ                  | 0,15             | 7,35                                               | 22,57                                   | 0,100       |
| Овсяное<br>ПАВ                   | 0,84             | 2,00                                               | 83,00                                   | 0,400       |
| Планта М                         | 0,164            | 19,25                                              | 8,63                                    | 0,080       |

Из данных таблицы 1 следует, что изучаемые нами яблочный и овсяный ПАВ имеют большую площадь, приходящуюся на одну молекулу. В связи с этим, их свойства существенно отличаются от классических ПАВ. Следовательно, представляло интерес рассмотреть их поведение на границе вода/масло в смесях ПАВ.

Полученные результаты показывают, ОЭ АФ способен хорошо снижать межфазное натяжение, его поверхностная активность в 20 превышает природные ПАВ. Однако его применение в косметических средствах ограничено. В то же время, яблочный и овсяный ПАВ, обладая хорошей совместимостью с компонентами рецептуры, биоразлагаемостью, не способны существенно снижать межфазное натяжение. В связи с этим, представляло интерес рассмотреть их поведение в смесях с классическими ПАВ, что, в свою очередь, повысит применимость ОЭ АФ в косметических средствах. В то же время, введение неионных ПАВ приведет к большему снижению межфазного натяжения при использовании яблочного и овсяного ПАВ.

Оксиэтилированные спирты широко используются в косметических средствах, однако их поведение в смеси с анионными ПАВ также представляет интерес. С этой целью были приготовлены бинарные смеси с различным соотношением ПАВ. При этом общая концентрация растворов ПАВ оставалась постоянной –  $4 \cdot 10^{-4}$  г/мл.

**Таблица 2 - Межфазное натяжение водных растворов смеси ПАВ С =  $4 \cdot 10^{-4}$  г/мл**

| Смесь ПАВ                                         | Оптимальное<br>соотношение ПАВ | $\gamma_{м/в}$ ,<br>мН/м |
|---------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| ОЭ АФ /овсяный ПАВ                                | 0.75:0.25                      | 4.85                     |
| ОЭ АФ /яблочный<br>ПАВ                            | 0.9:0.1                        | 4.92                     |
| C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> /овсяный ПАВ     | 0.5:0.5                        | 4.5                      |
| C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> /яблочный<br>ПАВ | 0.65:0.35                      | 6.18                     |
| C <sub>12</sub> EO <sub>4</sub> /овсяный ПАВ      | 0.5:0.5                        | 10.5                     |
| C <sub>12</sub> EO <sub>4</sub> /яблочный ПАВ     | 0.65:0.35                      | 6.5                      |

Сравнивая таблицы 1 и 2 можно сделать вывод, что в результате использования смеси синтетических неионных ПАВ с натуральными овсяным и яблочным ПАВ удалось снизить значение межфазного натяжения по сравнению с индивидуальными растворами ПАВ той же концентрации. При этом для каждой смеси было установлено оптимальное соотношение ПАВ, при котором межфазное натяжение имеет минимальное значение для данной смеси.

Таким образом, исследованы межфазные и адсорбционные характеристики ПАВ на границе водный раствор/вазелиновое масло. Показано, что анионные природные ПАВ могут быть использованы как со-ПАВ в эмульсионных системах. Данное исследование может быть использовано для улучшения качества косметических средств.

### Литература

1. Laura Gilbert, Celine Picard, Geraldine Savary, Michel Grisel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 150-163 (2013).
2. Navneet Rai, I.P.Pandey, *Journal of Industrial Research & Technology*, 3,1, 12-16, 2229-9467 (2013).
3. Slim Smaoui, Hajer Ben Hlima, Raoudha Jarraya, Nozha Grati Kamoun, Raoudha Ellouze and Mohamed Damak, *African Journal of Biotechnology*, 11, 8417-8424 (2012).
4. Е.А. Хорохордина, *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2, 332-338 (2008).
5. Dag C. Standnes, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 28, 123-143 (2000).
6. Paul D.T. Huibers, *Langmuir*, 13, 5762-5765 (1997).
7. Седякина, Н.Е., Островский К.П. Бутлеровские сообщения, 11, 15-23 (2012).