

Введение Эмульсионные системы составляют основу современных косметических средств и фармацевтических препаратов [1,2]. Важнейшим свойством эмульсий, имеющим практическое значение, является их стабильность, зависящая, наряду с другими факторами, от присутствия в них поверхностно-активных веществ (ПАВ). Среди последних большими преимуществами обладают неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ) вследствие универсальности, высокой эффективности действия и нетоксичности. 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 межфазной границе. Тем не менее, явления, происходящие на границе раздела вода/масло в косметических эмульсионных системах, изучены недостаточно. Ранее нами было исследовано взаимодействие некоторых неионных ПАВ - производных оксида этилена и различных органических соединений с твердой поверхностью полимеров, отличающихся содержанием полярных групп в поверхностном слое [3,4]. Было выявлено, что их смачивающая и модифицирующая способность, нелинейно зависят от степени оксиэтилирования. Представляло интерес исследование поведения этих НПАВ на межфазной границе вода/масло, а также перспективы использования их в качестве эмульгаторов и стабилизаторов эмульсий. В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния НПАВ - производных оксидов алкиленов и различных органических соединений на межфазное натяжение на границе раздела вода/вазелиновое масло и адгезионное взаимодействие контактирующих жидких фаз. Экспериментальная часть В качестве объектов исследования использовались оксиэтилированные (ОЭ) изононилфенолы заданная степень оксиэтилирования которых составила 6, 8, 9, 10, производства ОАО «Нижекамскнефтехим» и N-оксиалкилированные имиды эндо-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты со степенью оксиэтилирования $n=8, 10$ и оксипропилирования $m=4$. Синтез ОЭ имидов осуществляли взаимодействием N-(2-оксиэтил) имида эндо-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты с рассчитанным количеством окиси этилена в условиях основного катализа. N-(2-оксиэтил) имид эндо-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты получали взаимодействием ангидрида эндо-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты с моноэтаноламином в условиях, указанных в работе [5]. В работе использовалось вазелиновое масло производства ОАО «Татхимфармпрепараты». Межфазное натяжение на границе масло - водный раствор НПАВ определялось модифицированным методом втягивания стеклянной пластинки Вильгельми [6]. Измерения проводились в термостатируемой ячейке при $T= 25-55^{\circ}\text{C}$.

Равновесное значение поверхностного натяжения определялось на основе анализа кинетических зависимостей. Точность измерения составляла 0.3%.

Обсуждение результатов В результате измерения межфазного натяжения на границе раздела вазелиновое масло / водный раствор НПАВ были получены изотермы, представленные на рис.1,2.

Рис. 1 – Межфазное натяжение на границе раздела вазелиновое масло/водный раствор оксиалкилированных имидов при $T = 250^{\circ}\text{C}$, 1 - $m=4$, 2 - $n=12$, 3 - $n=8$

Рис. 2 – Межфазное натяжение на границе раздела вазелиновое масло/ водный раствор ОЭ изононилфенолов при $T = 250^{\circ}\text{C}$, 1- $n=10$, 2 - $n=6$, 3 - $n=9$, $n=8$

Полученные данные свидетельствуют о классическом характере изотерм. Уменьшение межфазного натяжения является следствием адсорбции исследуемых соединений на границе раздела фаз. Очевидно, что на адсорбционную способность оказывает влияние как природа неполярного фрагмента молекулы ПАВ, так и количество присоединенных оксиалкиленовых групп. В результате обработки изотерм поверхностного натяжения для оксиэтилированных алкилфенолов (АФ) при разных температурах были получены трехмерные графические зависимости в программе WINSURF, на основании которых построена аппроксимационная поверхность с использованием метода сплайнов, которая показывает зависимость межфазного натяжения от степени оксиэтилирования НПАВ и температуры (рис. 3).

Рис. 3 - Зависимость межфазного натяжения на границе раздела вазелиновое масло/водный раствор ОЭ АФ от температуры и степени оксиэтилирования

Наибольшее снижение межфазного натяжения отмечено для ОЭ АФ с $n=8$. При этом чувствительность к изменению длины оксиэтильной цепи уменьшается с температурой. Мы полагаем, что это обусловлено конформационными изменениями в молекулах аддуктов при увеличении числа присоединенных оксиэтиленовых групп, которые при определенной степени оксиэтилирования приводят к контракции ОЭ цепи. При малой степени полимеризации ОЭ цепь сохраняет зигзагообразную форму (до $n = 9$). При более высокой степени полимеризации она приобретает извилистость и имеет спиралеобразное строение [7].

Нелинейный характер изменения многих характеристик полимер содержащих систем в присутствии добавок ОЭ АФ с различной степенью оксиэтилирования отмечен в наших исследованиях ранее. При этом область $n=8-9$ оптимальна для многих поверхностных явлений с участием полимеров [8]. По-видимому, это сказывается на поверхностной активности на границе раздела жидкость/жидкость.

Результаты исследования межфазного натяжения в присутствии оксиалкилированных имидов показаны на рис.3. Наиболее интенсивное снижение межфазного натяжения отмечено для ОЭ имидов со степенью оксиэтилирования $n=8$. С увеличением длины полярной ОЭ цепи, способность ОЭ имидов к адсорбционному взаимодействию с границей раздела вода/масло уменьшается, что может быть связано с повышением их растворимости в водной

фазе. Наименьшее снижение межфазного натяжения наблюдается для оксипропилированного (ОП) имида. С увеличением температуры наблюдается линейное снижение поверхностного натяжения для всех рассматриваемых оксиалкилированных ими́дов. На основании анализа изотерм межфазного натяжения была определена межфазная поверхностная активность (G). Рассчитанные данные представлены в таблице 1. Рис. 4 – Зависимость межфазного натяжения на границе раздела вазелинового масла/водный раствор оксиалкилированных ими́дов от количества оксиэтиленовых и оксипропиленовых групп и от температуры ряд 1 – ОЭ имид n=8, ряд 2 – ОЭ имид- n=12, ряд 3 – ОП имид – m=4

Т	ОЭ имид n=8			ОЭ имид n=12			ОП имид m=4		
	G	Н	АФ	G	Н	АФ	G	Н	АФ
25	0,805	1,279	1,207	0,657	0,095	0,044	0,028	0,028	0,028
35	0,856	1,336	1,370	0,670	0,130	0,049	0,030	0,030	0,030
45	0,885	1,342	1,377	0,707	0,133	0,057	0,031	0,031	0,031
55	0,968	1,351	1,380	0,710	0,134	0,065	0,032	0,032	0,032

Из полученных данных видно, что межфазная поверхностная активность ОЭ АФ более чем в 10 раз превышает G для ими́дов. Если две несмешивающиеся жидкости разделить по границе раздела фаз, межфазное натяжение которой в каждой ее точке равно $\sigma_{\text{м/в}}$, то возникают новые поверхности с поверхностными натяжениями $\sigma_{\text{м}}$ и $\sigma_{\text{в}}$. [9]. Затраченная при этом работа называется работой адгезии W_a , $W_a = \sigma_{\text{м}} + \sigma_{\text{в}}$ $\sigma_{\text{м/в}}$. Нами была рассчитана работа адгезии в исследуемых системах. Полученные данные представлены в табл. 2. По сравнению с ОЭ АФ оксиалкилированные ими́ды проявляют более высокую адгезию к межфазной поверхности. Особенно это заметно при сравнении результатов, полученных при одной степени оксиэтилирования (n=8). Очевидно, что на взаимодействие с межфазной поверхностью водный раствор НПАВ/масло оказывает влияние природа неполярного фрагмента молекул. Работа адгезии и поверхностная активность оксипропилированных соединений меньше, возможно вследствие увеличения гидрофобности молекулы с ростом числа присоединенных оксипропильных звеньев. Понятие когезии и адгезии можно распространить на свойства растекания капли одной жидкости по поверхности другой, не смешивающейся с первой. Если капля масла растекается на воде, то межфазная поверхность воздух/вода заменяется двумя новыми; первая образуется между двумя жидкостями, а вторая, равная по площади первой, между маслом и воздухом [10]. Коэффициент растекания fr определяется как $\text{fr} = \sigma_{\text{в}} - (\sigma_{\text{м}} + \sigma_{\text{м/в}})$. В таблице 2 представлены значения коэффициента растекания для исследуемых ПАВ. Как видно из полученных данных, величина fr отрицательна и капля вазелинового масла плохо растекается по водному раствору ПАВ. Наибольшие значения коэффициента растекания наблюдаются для ОЭ ими́дов.

Вещество	n	n	C	Моль/л	g	мН/м (T=250C)	Us	мН/м (T=250C)	dg/dT	= -Ss	мН/м	•K	Wa	мН/м	-fr	ОЭ АФ
6	1	26,83	75,89	-0,162	34,17	25,83	8	0,88	24,53	-	-	34,97				

24,03 9 0,76 27,17 - - 33,50 26,50 10 0,75 26,11 57,28 -0,094 38,89 21,11 ОЭ ими-ды
8 0,5 27,08 86,56 -0,193 55,28 6,72 12 1 28 73,36 -0,147 58,38 3,12 ОП имид 4 0,81
34,61 45,7 -0,036 40,02 19,98

Поскольку многие процессы получения косметических продуктов сопровождаются тепловым эффектом, нами были исследованы температурные зависимости межфазного натяжения исследуемых соединений, что позволит оценить также термодинамику поверхностных явлений (рис.4). Повышение температуры приводит к ускорению процессов, происходящих в граничном слое поверхности. С увеличением температуры, величина γ уменьшается, как правило, линейно, что связано с ослаблением межмолекулярных взаимодействий вследствие увеличения теплового движения молекул. Отклонения могут иметь место лишь для ассоциированных жидкостей. В нашей работе линейное уменьшение поверхностного натяжения наблюдается для ОЭ АФ со степенью оксиэтилирования 6, 10. В области же минимума на кривых зависимости межфазного натяжения от степени оксиэтилирования при $n=8, 9$, наблюдается отклонение от линейности в температурном интервале 45-550С, что может свидетельствовать о возникновении ассоциатов [10]. Характер температурных зависимостей для оксиалкилированных иминов отличается от ОЭ алкилфенолов. Линейная зависимость межфазного натяжения от температуры наблюдается для всех исследованных нами иминов. По полученным температурным зависимостям были рассчитаны значения избыточной удельной энергии (U_s) и энтропии (S_s). В расчете не использовались результаты для тех ПАВ, при использовании которых наблюдалось отклонение от линейности в зависимостях межфазного натяжения от температуры. Данные представлены в таблице 2. Положительное значение S_s указывает на то, что молекулы на межфазной поверхности могут двигаться более свободно и находятся в большем беспорядке, чем в объемной фазе. Измерения поверхностного натяжения на границе вазелиновое масло / водный раствор НПАВ позволяют сделать вывод о влиянии природы НПАВ, степени оксиэтилирования и температуры на коллоидно-химические свойства эмульгаторов для косметических эмульсионных систем.