

С. А. Богданова, Ю. А. Шигабиева, С. А. Дементьева,
Ю. Г. Галяметдинов

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ С ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИМИ СИСТЕМАМИ

Ключевые слова: смачивающая способность, полимерная упаковка, полимерный косметический гель, вязкость.

Исследовано влияние неионных ПАВ на реологические характеристики полимерных гидрогелей косметического назначения. Показано, что введение ПАВ в гели приводит к снижению вязкости и прочностных характеристик систем. Установлено, что взаимодействие неионных ПАВ с полимерами упаковки (полиэтиленом) зависит от температуры, степени оксиэтилирования, концентрации ПАВ и присутствия полярных групп в поверхностном слое.

Keywords: wetting ability, polymer packaging, polymer cosmetic gel, viscosity.

The effect of nonionic surfactants on the rheological characteristics of polymer cosmetic hydrogels has been investigated. The surfactants addition to gels was shown to reduce the viscosity and strength properties of systems. The surfactant – polymer packing surface was established to depend on the temperature, the degree of ethoxylation, the surfactant concentration and the presence of polar groups in surface layer.

Введение

В технологии современных косметических средств важную роль играют полимеры. Они являются ингредиентами многих продуктов – загустителями, гелеобразователями, биологически-активными добавками. В больших масштабах полимеры используются для производства тары и упаковки [1]. Полимеры являются низкоэнергетическими субстратами, на поверхности которых могут происходить межфазные явления с участием ПАВ, которые присутствуют практически во всех рецептурах косметических средств [2]. Смачивание, растекание, адсорбция, адгезия – эти процессы с участием ПАВ могут иметь место на границе раздела композиция – внутренняя поверхность полимерной тары, они происходят на поверхности синтетических тканей при стирке, в процессах очистки полимерных изделий, при нанесении покрытий и различных составов, обработке поверхности для улучшения адгезии и т.д. [3]. Для направленного регулирования этих процессов важно исследовать природу молекулярного контакта ПАВ - полимер. Исследования взаимодействия ПАВ с поверхностью полимеров являются актуальными и имеют практическую значимость.

Полимерные компоненты нашли новое применение в составе косметических гелей, которые, как правило, являются основой для введения полезных биологически активных добавок. Возможность формирования сетчатой структуры в гелях способствовало широкому распространению данного вида продукта в различных сферах, в частности, в косметической, фармацевтической промышленности, также при создании наноструктурированных систем. [4,5,6]. Для приготовления геля используют синтетические высокомолекулярные полимеры акриловой кислоты, называемые карбомерами [7], которые обладают рядом преимуществ – образуют тонкие пленки на коже при нанесении, обеспечивают пролонгированный эффект биологически актив-

ных веществ, совместимы с ингредиентами композиций.

В литературе имеются сведения об использовании ПАВ в гелевых системах для регулирования процесса высвобождения и транспорта в кожные покровы активной добавки [8]. Однако это перспективное направление модификации косметических гелей разработано недостаточно.

Наиболее широкое применение в гелях, эмульсионных системах, средствах для мытья посуды, дезодорантах, декоративной косметике, пеномоящих композициях различного назначения, находят неионные ПАВ – производные оксида этилена, которые имеют ряд достоинств – нетоксичность, дерматологическая мягкость, термостойкость, возможность варьирования ГЛБ в широких пределах. [9,10]. Исследования смачивания поверхности полимеров водными растворами неионных ПАВ в зависимости от различных факторов представляется целесообразной задачей, решение которой позволит оптимизировать применение неионных ПАВ в полимерсодержащих системах.

Обобщая вышесказанное можно сделать вывод, что проблема взаимодействия в системах раствор НПАВ – твердая поверхность имеет большой научный и практический интерес. Вместе с тем, взаимосвязь поверхностных свойств полимеров, природы углеводородного радикала, структуры и ГЛБ НПАВ в процессах адсорбции, адгезии, смачивания, модификации поверхности требует дальнейшего изучения. Практически не исследовано взаимодействие ПАВ и полимеров в структурированных системах косметического назначения.

Целью данной работы являлось исследование взаимодействия водных растворов оксиэтилированных жирных спиртов (ОЭ ЖС) с поверхностью полимеров, используемых в производстве тары и упаковки косметических средств, а также с полимерными компонентами гидрогелей.

Экспериментальная часть

В работе использовались неионогенные ПАВ – оксиэтилированные высшие жирные спирты (ОЭЖС) - $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, полученные последовательным присоединением оксида этилена к стартовым веществам – высшим жирным спиртам фракции $\text{C}_{12}\text{--C}_{14}$. Заданная степень оксиэтилирования n , равная числу ОЭ групп, присоединенных к стартовому веществу, составляла 3 и 10.

В работе использовались образцы полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 15303-003 производства ОАО «Казаньоргсинтез» (ПТР 0,3 г/10 мин). Они были получены прессованием при температуре 150-170°C и давлении 3,4 МПа в соответствии с ГОСТ 16337-77. Для получения термически окисленных образцов ПЭВД отпрессованные образцы были выдержаны в термощкафу с принудительной циркуляцией воздуха при температуре 473К различные промежутки времени (15, 30, 60, 90, 180 мин.).*

Краевой угол смачивания измерялся на установке Easy Drop KRUSS по методу сидящей капли. С помощью микрошприца наносилось не менее 5 капель одинаковых размеров так, чтобы их диаметр не превышал 2-3 мм. Время установления равновесного значения краевого угла смачивания предварительно определялось для каждой системы на исследуемых поверхностях.

Реологические исследования косметических гидрогелей проводили на ротационном вискозиметре Rheotest с измерительным устройством типа «цилиндр-цилиндр» в диапазоне скоростей сдвига 0,8-630 c^{-1} при 20-50°C.

Спектры МНПВО снимались на Фурье-спектрометре фирмы PERKIN ELMER 16PC FT-IR. Образцы исследовались в виде пленок, спектры затрагивали поверхностный слой толщиной 2-20 мкм.

Обсуждение результатов

Нами были исследованы базовые композиции (основы) косметических гелей, в состав которых входил полимерный гелеобразователь (полимер акриловой кислоты) торговой марки «Carbomer-141», глицерин, консервант, ПАВ, парфюмерная композиция. Содержание ПАВ в композициях составляло 0,5% масс. Ранее в наших работах [11] был произведен выбор оптимального состава основы для получения геля с содержанием гелеобразователя 0,4% масс., так как он обладал по данным реологических исследований наиболее широкой петлей гистерезиса. Увеличение ширины петли гистерезиса указывает на усиление тиксотропных свойств системы, что характеризует хорошую способность к намазыванию и распределению по поверхности.

Поскольку структурно-механические параметры полимерных гидрогелей непосредственно оказывают влияние на их активные свойства (высвобождение, удобство нанесения, продолжительность воздействия и т.д.), их исследование и оптимизация имеют важнейшее технологическое и прикладное значение.

* Авторы выражают благодарность А.О. Эбель за предоставленные образцы ПАВ, О.Р. Шапкиной и О.В.Стойкову за получение подложек ПЭВД.

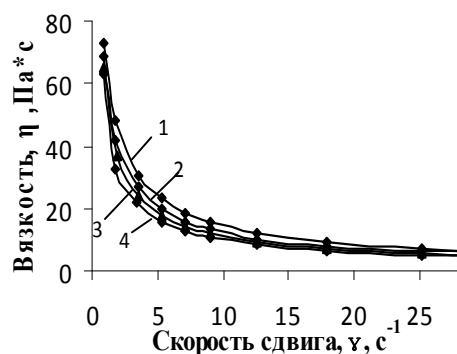


Рис. 1 - Зависимость вязкости от скорости сдвига для основы геля в интервале температур (1 - 20°C, 2 - 30°C, 3 - 40°C, 4 - 50°C)

Как видно из рис.1, данные гели относятся к неньютоновским жидкостям, для которых снижение вязкости наблюдается во всей исследуемой области скоростей сдвига при различных температурах.

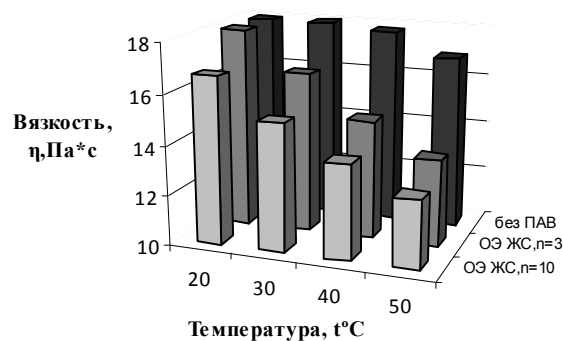


Рис. 2 - Зависимость вязкости гелей от температуры и присутствия ПАВ в системе

Взаимодействие ПАВ с полимером в составе геля носит неоднозначный характер. Введение ОЭЖС приводит к снижению динамической вязкости во всем интервале температур. Данные по влиянию температуры и добавок ПАВ на вязкость гелей приведены для скорости сдвига, соответствующей скорости нанесения композиции на кожу ($\dot{\gamma}=5,4 \text{ c}^{-1}$) [12]. Сравнительный анализ результатов (рис.2) показывает, что введение добавки ОЭЖС с $n=10$ приводит к наиболее интенсивному снижению вязкости по сравнению с базовой композицией. Вместе с тем уменьшение вязкости с увеличением температуры наиболее отчетливо проявляется для систем с $n=3$ по сравнению с гелями с добавкой ОЭЖС с $n=10$.

Результаты показывают, что величина полярного фрагмента существенно влияет на реологические свойства гелей.

Предел текучести гелей является важным параметром, который характеризует прочностные свойства исследуемых систем.

Приведенные в табл.1 значения указывают на то, что введение в гелевые основы ОЭЖС приводит к снижению данной характеристики. Причем это снижение неодинаково для ПАВ с разной степенью

ОЭ. Ослабление прочности гелей наиболее очевидно при добавлении ОЭЖС с $n=10$ по сравнению с $n=3$. Эта закономерность так же сохраняется и в диапазоне температур, где для систем с ОЭЖС с $n=10$ происходит уменьшение предела прочности с ростом температуры почти в 1,5 раза.

Таблица 1 - Реологические параметры полимерных гелей

t°C	Скорость сдвига $\gamma=5,4 \text{ c}^{-1}$	
	Динамическая вязкость η , Па·с	Предел текучести τ , Па
Основа геля без ПАВ:		
t=20°C	23,3044	287
t=30°C	19,777	217
t=40°C	17,7954	196
t=50°C	16,8838	187
Основа с ОЭ ЖС, n=3:		
t=20°C	18,43	218
t=30°C	16,4	210
t=40°C	14,73	194
t=50°C	13,45	180
Основа с ОЭ ЖС, n=10:		
t=20°C	16,67	200
t=30°C	15,1	180
t=40°C	13,79	155
t=50°C	12,7223	146

ПАВ весьма склонны к взаимодействию с полиэлектролитами [13]. По-видимому, введение ОЭ ЖС в процесс формирования геля приводит к частичному блокированию карбоксильных групп вследствие гидрофобных взаимодействий, что отражается на плотности сетки геля.

Ранее было показано, что неионные ПАВ оказывают функционализирующее и модифицирующее и действие на поверхностные свойства олигомеров и полимеров [14]. Исследование взаимодействия ПАВ как компонентов косметических композиций с полимерами, применяющимися в упаковочных технологиях, позволит оценить их адсорбционную способность на внутренней поверхности тары. Это важно для оценки эффективности действия ПАВ в композиции, которое может быть ослаблено в связи с уменьшением концентрации накопления их в пристеночной области. Кроме этого, адсорбция ПАВ на микродефектах полимерной поверхности может привести в соответствии с эффектом Ребиндера к растрескиванию и деформации изделий. В качестве материала тары и упаковки нами был исследован полиэтилен высокого давления (ПЭВД-153). В связи с тем, что полярность поверхности этого полимера зависит от процессов окисления [15], нами были проанализированы и окисленные образцы. Процессы окисления необходимо учитывать при исследовании взаимодействия ПАВ с поверхностью полимерных материалов, особенно в процессе их длительной эксплуатации. Окисление при нагревании приводит к появлению в составе

полиэтилена кислородосодержащих групп, основную долю которых составляют карбонильные, гидроперекисные и эфирные группы [16].

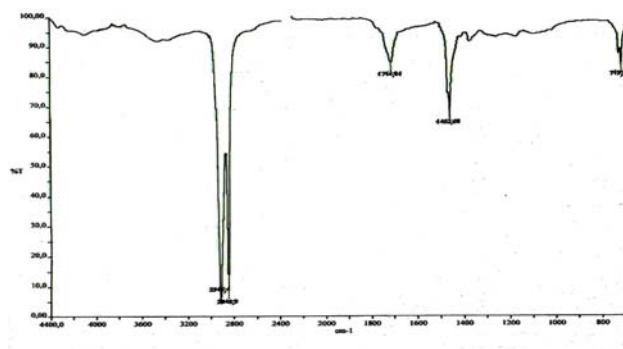


Рис. 3 - МНПВО спектр поверхности ПЭВД-153, подвергнутого термическому окислению в течение 3 часов

Нам представляется, что более подробную информацию о свойствах поверхности окисленных образцов можно получить на основании изучения спектров МНПВО, которые затрагивают поверхностный слой толщиной 2-20 мкм. Нами были исследованы поверхности ПЭВД-153, подвергнутые термическому окислению в течение 1,5 часов и 3 часов. Полученный спектр поверхности ПЭВД, подвергнутого термическому окислению в течение 3 часов представлен на рис.4.

В спектре исходного образца отсутствует полоса поглощения карбонильной группы в области 1700 см^{-1} . Она появляется в спектрах окисленных образцов. Таким образом, очевидно, что полярность поверхности образцов возрастает по мере окисления поверхности, что необходимо учитывать при исследовании смачивания полиэтилена растворами ПАВ, что и являлось нашей следующей задачей.

Исследование влияния ПАВ на смачивание поверхности полимеров может дать информацию об их адсорбционном взаимодействии с поверхностью. Важным обстоятельством является и воздействие температуры на адсорбционные процессы, что может оказать влияние на состояние композиций при нарушении условий и сроков хранения.

На рис.4 приведены зависимости смачивания поверхности неокисленного ПЭВД и ПЭВД окисленного в течение 3 часов водными растворами ОЭ ЖС с $n=3$. Кривые 1 и 1' соответствуют смачиванию поверхностей водой. Из представленных данных видно, что введение ПАВ приводит к увеличению смачивания поверхности ПЭВД. Этот эффект растет с увеличением температуры и концентрации на всех исследуемых поверхностях.

Окисление ПЭВД приводит к возрастанию смачивания, что, по-видимому, связано с участием эфирного кислорода оксипропиленовых групп в донорно-акцепторном взаимодействии с полярными группами в поверхностном слое.

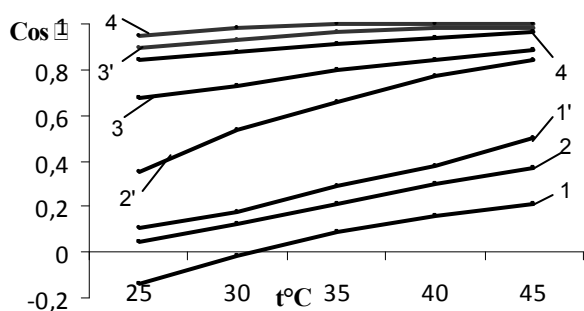


Рис. 4 – Смачивание поверхности ПЭВД водными растворами оксигетилированного высшего жирного спирта с $n=3$ (1, 1' – вода на неокисленной и окисленной поверхности соответственно, 2 – 4 и 2' – 4' – ОЭ ЖС с на неокисленной и окисленной поверхности с концентрациями $C=0,375 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C=3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C=12 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно).

Полученные результаты свидетельствуют о возможности адсорбционного взаимодействия этих амфифилов с поверхностью полимерной упаковки косметических средств, в том числе и гелей. В связи с тем, что ПАВ обладают пенетрирующим действием и способствуют транспорту активных ингредиентов через эпидермальный барьер, который имеет полимерную природу, полученные данные могут быть полезны и при выборе энхансеров.

Литература

- Ефремов, Н.Ф. Тара и ее производство/ Н.Ф. Ефремов. - 2-е изд., доп. - М.: МГУП, 2001. - 312с.
- Должикова, В.Д., Оценка адсорбции ПАВ на границе водный раствор-полимер на основе изотерм краевых углов / В.Д. Должикова, Ю.В. Горюнов, Б.Д. Сумм. // Коллоидный журнал - 1982.- №3. - С. 560-563.
- Смачивание полимеров некоторыми неионными ПАВ / Богданова С.А. [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2003. - № 1-2. - С. 130-134.
- Спиридонова В.М. Гидрогель на основе L-цистеина и нитрата серебра как основа для создания новых лекарственных препаратов / В.М. Спиридонова [и др.] // Ползуновский Вестник. - 2009. - №2. - С.324-329.
- Гудзь О.В. Современные подходы к разработке нормативного документа на гели косметические на основе

- карбопола / О.В. Гудзь [и др.] // Провизор. - 2000. - № 12. - С. 15-17.
- Вдовина С.Н. Химическое осаждение меди в гелях спитых поливинилового спирта и полиакриламида / С.Н. Вдовина [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2010. - Т.12. - №2. - С. 93-100.
- Фомина Г.А. Гидрогелевый матрикс на основе биосовместимых карбомеров для воспаления дефектов нервной ткани / Г.А. Фомина // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. - 2007. - Т.2. - №4. - С. 63-67.
- Paulsson, M., Edsman, K. Controlled Drug Release from Gels Using Surfactant Aggregates. II. Vesicles Formed from Mixtures of Amphiphilic Drugs and Oppositely Charged Surfactants / M. Paulsson, K. Edsman // Pharmaceutical Research. - 2001. - V. 18. - N. 11. - P. 1586-1592.
- Bengt, K. Adsorption of nonylphenol - poly (propylene oxide) - poly (ethylene oxide) nonionic surfactants on polystyrene latex / K. Bengt, S. Per, T. Yvonne // Colloids and surfaces. - 1984. - №1-2. - С. 113-123.
- Плетнев, М.Ю. Неионогенные поверхностно-активные вещества/ М.Ю. Плетнев. - М.: Химическая промышленность, 2000. - 305 с.
- Шигабиева Ю.А. Коллоидно-химические свойства гетерогенных косметических композиций с аминокислотным комплексом лития / Ю.А. Шигабиева, С.А. Богданова, Л.Н. Залялутдинова, Л.Р. Ульянина, К.А. Хазиахметова, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 16. - С. 44-47.
- Лисянская А.П. Изучение консистентных свойств интраназальной лекарственной формы эналаприла малеата / А.П. Лисянская, В.В. Гладышев, Б.С. Бурлака // Актуальні питання фармацевтичної і 96 медичної науки та практики. - 2011. - Вып. XXIV. - №2. - С. 93-96.
- Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К.Б. Холмберг [и др.]. - М: Бином, Лаборатория знаний, 2007. - 528 с.
- Барабанов В. П. Функционализация поверхности полимеров амфифильными соединениями // Материалы Всероссийской молодежной конференции «Химия поверхности и нанотехнология», Казань, 2012.-С.13 .
- Шашкина О.Р. Роль полярных взаимодействий в формировании адсорбционных слоев оксигетилированных ПАВ на поверхности полиолефинов / О.Р. Шашкина, О.В. Стоянов, Г.П.Белов, О.Н. Голодков // Сб. статей IX Всероссийской конференции “Структура и динамика молекулярных систем”, Уфа, 2002.-С. 289-292.
- Шашкина, О.Р. Влияние энергетического состояния поверхности полимеров на смачивание их неионными ПАВ: дис. канд. хим. наук / О.Р. Шашкина. - Казань, 2004. - 195 с.

© С. А. Богданова - к.х.н., доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, polyswet@mail.ru; Ю.А. Шигабиева – асп. той же кафедры; С. А. Дементьева - магистрант КНИТУ; Ю. Г. Галяметдинов - д.х.н., проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.