УДК 541.182.4

Н. В. Шигаева, М. В. Потапова, Р. И. Юсупова,
Ю. Г. Галяметдинов

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ДОБАВКИ ЗЕЛЕНОЙ ГЛИНЫ И ЦВИТТЕРИОННОГО ПАВ НА КОМПОЗИЦИЮ КОСМЕТИЧЕСКОГО ГЕЛЯ

Ключевые слова: композиция косметического геля, зеленая глина, ПАВ, реология.

Изучена композиция косметического геля и изменение ее реологических характеристик при введении в состав добавки зеленой глины и ПАВ.

Keywords: composition of the cosmetic gel, green clay, surfactant.

Studied cosmetic gel composition and modify its parameters, when administered in the gel green clay additives and surfactant.

В настоящее время на рынке косметики представлено большое разнообразие средств в виде гелей различного назначения – зубные пасты, гели для умывания, гели для бритья, для укладки волос и т.д. Современной потребитель сегодня предпочитает использовать косметическую продукцию на натуральной основе, в связи, с чем появилась тенденция вводить в состав композиций природные ингредиенты. Так, все больше появляется товарных форм, имеющих в своем составе цветные глины. Это связано с тем, что препараты на основе глин благотворно действуют на кожный покров, волосы, ногти, эффективность их действия доказана в течение длительного срока применения природных глин в народной медицине. Кроме того, в рецептуру косметических средств, безусловно, вводят поверхностно-активные вещества. При этом все чаще используют амфотерные ПАВ, как дерматологически мягкие, биологически разлагаемые, обладающие хорошей совместимостью с другими ПАВ и снижающие их раздражающее действие [1]. Важными показателями качества косметической продукции являются стабильность и реологические характеристики. Они определяют текучесть, вязкость, особенности структуры, способность к сопротивлению сдвигающим усилиям в зависимости от введения загустителей и изменения концентрации гелеобразователя [2]. Реологические исследования косметических композиций необходимы для оптимизации их свойств. Научные исследования в этой области носят корпоративный характер. Как правило, исследуются свойства готовых товарных форм. В связи с этим целью данной работы являлось изучение реологического поведения композиции косметического геля с модифицирующими добавками – добавкой зеленой глины и бетаинов - амфотерных ПАВ

Исследованы композиции косметического геля для укладки волос. В качестве гелеобразователя наиболее распространены редкосшитые акриловые полимеры – карбомеры. Эти полимеры являются анионными полиэлектролитами. В водных растворах эти полимеры представляют собой, так называемый статистический клубок, проницаемый для растворителя. Анионные полиэлектролиты – слабые полиэлектролиты, т.е. не все группы диссоциируют с образованием анионов. При введении щелочного агента, происходит ионный обмен с образованием акрилата (образуется больше заряженных групп). В результате образования заряда в макромолекулярном клубке происходит электростатическое отталкивание одноименно заряженных групп и это приводит к увеличению размера клубка (полиэлектролитное набухание). Так как в присутствии щелочного агента резко возрастает количество заряженных групп, то и размер клубка тоже резко возрастает [3].

По данным фирмы «Арома-Бьюти», г. Москва, известно, что для карбомера (pH=2,7-3,5), применяемого при составлении композиции, нейтрализацию проводят триэтаноламином, выступающим в роли загустителя. При изменении pH в диапазоне 5,0-8,0 карбомер дает структуру геля, при концентрации карбомера С= 0,5 % масс. Получается гель средней плотности, при С=1,0 % масс. – очень плотный гель. Оптимально: С~0,4-0,5 % масс. [1]. В связи с этим, на первом этапе работы варьировалась концентрация карбомера (карбоксивинилполимера) и триэтаноламина в составе композиции, табл.1 Дело в том, что для различных высокомолекулярных соединений концентрация застудневания различна. Это связано с тем, что в растворах ВМС с ростом концентрации расстояния между молекулами сокращаются, возрастает количество столкновений и тем самым, облегчается формирование гелеобразных структур [4].

Из данных таблицы 1 – с увеличением концентрации карбомера напряжение сдвига полученного геля с добавкой Δ= 0,5 % масс. ТЭА увеличивается. Триэтаноламин выступает как вещество, балансирующее pH в косметических средствах. Добавка ТЭА Δ=1,0 % масс. приводила к росту pH ≥ 10 и визуально к ухудшению структуры геля. Была составлена композиция: карбомер С=0,39 % масс. с добавкой ТЭА Δ=0,5 % масс., pH =7,0-8,0, влагоудерживающий компонент-глицерин-5% масс., растворитель – вода до 100% масс., напряжение сдвига которой выше, чем для торговой формы – гель для волос «Прелесть Био», произведенный ООО «Галант Косметик-М» (г. Москва), Р =102 Па.

В композицию вводилась добавка 1% водной суспензии зеленой глины. Величина добавки составляла 1,0 мл. Зеленая глина представляет собой аморфный продукт серо-зеленого цвета, pH=7,0. В

данной работе использовали зеленую глину фирмы-изготовителя ООО «ДНЦ Косметика», соответствующую ТУ 9158-001-77370144-05. .Косметическая зеленая глина действует благотворно на структуру и состояние волос, антисептик и бактерицид. Минералогический состав зеленой глины многокомпонентный, в нее входят в различном процентном соотношении Ag, FeO, Mg, Ca, Mn, P, Zn, Al, Co, Mo, Cu и др. [1]. Глинистые суспензии – седиментационно (или кинетически) неустойчивы – частицы их оседают под действием силы тяжести. Методом седиментационного анализа определен размер частиц и проведена оценка полидисперности. Было показано, используемая зеленая глина близка к монодисперсной с размером частиц $r_{ср} = 0{,}84 \cdot 10^{-5}$м.

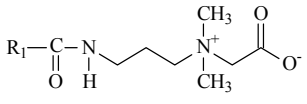
Таблица 1 – Напряжение сдвига композиции косметического геля

Карбомер, % масс.	ТЭА, % масс.	pH	P, Па	ТЭА, % масс.	pH	P, Па
0,19	0,5	7,0-8,0	57	1,0	10-10,5	39,8
0,24			63			57
0,29			102			85
0,34			138			104
0,39			193			125

При введении добавки зеленой глины в композицию наблюдали рост напряжения сдвига полученного геля, P = 227 Па. Зеленая глина в косметических составах может выполнять роль загустителя (структурообразователя) – что приводит к уменьшению средних расстояний (нарастанию числа контактов) в сетке матрицы геля, с последующим уплотнением сетки и, как следствие, к упрочнению геля.

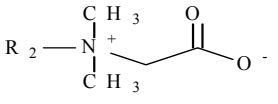
Все чаще в косметических продуктах, благодаря биосовместимости и гипоаллергенности, используются цвиттерионные ПАВ, для которых отмечают уникальные реологические свойства, их мицеллярные цепи способны обратимо разрушаться и восстанавливаться [5]. В качестве модифицирующих добавок также использованы бетаины: алкилбетаин, кокамидопропилбетаин, C= 1 % .Величина добавок варьировалась от 0,1 до 1,0 мл. По внешнему виду кокамидопропилбетаин (а) представляет собой прозрачную или слегка мутную жидкость светло-желтого цвета со слабым характерным запахом, pH составляет 4,5 – 5,5. Алкилбетаин (б) - прозрачная бесцветная жидкость. Содержание активного вещества до 30 %. pH составляет 5,5-7,5. Приведены структурные формулы:

а)



$R_1 = C_{12} - C_{14}$

б)



$R_2 = C_8 - C_{12}$

Основной характеристикой мицеллообразующих ПАВ является критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). При ККМ и выше в растворе существует термодинамическое равновесие между молекулами (ионами) ПАВ и мицеллами, аналогичное образованию новой конденсированной фазы. С ростом концентрации ПАВ выше ККМ, число мицелл увеличивается, но концентрация молекулярной формы вещества в растворе остается постоянной. Также постоянной остается и активность ПАВ. Двойственная природа ПАВ (дифильность) и, как следствие, сосуществование молекул и мицелл, является основой своеобразия их свойств. При достижении ККМ, в водном растворе образуются мицеллярные структуры, происходит нелинейное, скачкообразное изменение физико-химических свойств [6]. Тензиометрически (тензиометр К-6), по изотермам поверхностного натяжения определили ККМ, которые составили для КАПБ - 0.0041 мМ/л и для АБ - 0.013 мМ/л, pH=8,0.

Вводимые добавки бетаинов представляют собой цвиттерионные ПАВ, молекула которых содержит аминную и карбоксильную группы. В кислой среде карбоксильная группа протонируется, и тогда бетаин ведет себя как катионное ПАВ, а в нейтральной и щелочной среде представляет собой цвиттерион [5]. На рисунке 1 представлены зависимости оптической плотности от pH для использованных добавок, вид зависимостей косвенно подтверждает наличие цвиттерионной формы бетаина.

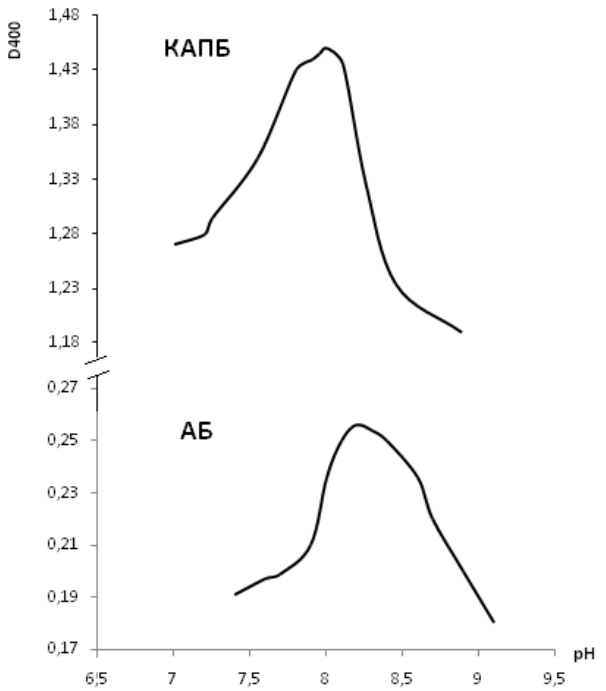


Рис. 1 – Оптическая плотность растворов КАПБ и АБ, С=1%

В средствах для укладки волос перспективно использование так называемых «бимодальных» полимеров [7], строение которых отвечает комбинации двух типов молекул акриловых полимеров: одного – с анионными, а другого – с катионными функциональными группами, т.е. полицвиттериону. В результате они обеспечивают создание на волосах взаимопроникающей пространственной сетки зацеплений. В отличие от полимеров [8], мицеллярные

цепи ПАВ могут обратимо разрушаться и восстанавливаться. Благодаря этому, цвиттерионные ПАВ обладают исключительно высокой восприимчивостью к изменению внешних воздействий, поэтому в состав композиций вводились добавки, именно, в цвиттерионной форме.

Определено напряжение сдвига гелей, полученных с различными исследуемыми добавками. При этом значение напряжения сдвига геля оценивали по величине усилия, необходимого для извлечения специальной рабочей пластины, «замурованной» в гель в процессе его получения на установке типа Вейлера – Ребиндера [9]. На рисунке 2 представлены зависимости напряжения сдвига геля от количества вводимой добавки при pH ≥ 8,0, pH был выбран в соответствии с тем, где карбомер дает структуру геля, и результатов спектрофотометрических измерений. Показано, что вводимые добавки Δ=0,1 – 1,0 мл могут как увеличивать, так и уменьшать напряжение сдвига образованных гелей с добавкой ПАВ, это прослеживается до Δ=0,5 мл, в дальнейшем действие практически нивелируется, аналогичная картина получена для геля с добавкой зеленой глины, однако напряжение сдвига такой композиции выше

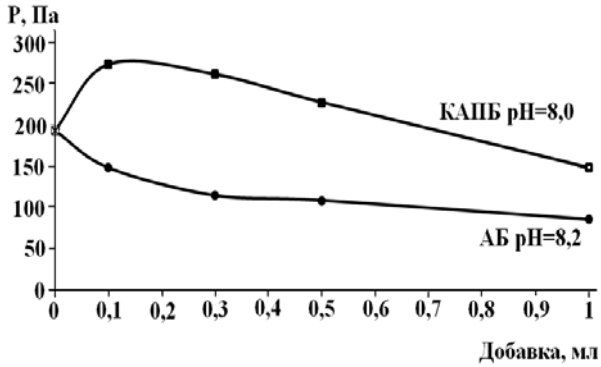


Рис. 2 – Зависимость напряжения сдвига от величины вводимой добавки ПАВ

Потребительские качества косметических продуктов – один из важнейших факторов, на который обращают внимание покупатели. Одной из главной характеристик готовой товарной формы является вязкость. Так, например, косметические маски для лица, либо для кожи головы, которые трудно равномерно нанести на кожу (слишком вязкие) или которые стекают с кожи (недостаточно вязкие) неприемлемы для потребителя. Реологические исследования композиций проводились на ротационном реовискозиметре «Реотест-2» в диапазоне скоростей сдвига от 3 до 1312 $с^{-1}$. По измеренным сдвигающим напряжениям и скорости сдвига вычисляли эффективную вязкость:

$$\eta = \frac{\tau_r \cdot 100}{D_r},$$

где η – эффективная вязкость, мПа с; τ_r – сдвигающее напряжение, Па; D_r – скорость сдвига, $с^{-1}$.

Было установлено, что для реологического поведения исследованных систем характерно *обратимое* уменьшение эффективной вязкости при увеличении скорости сдвига (скорости деформации), т.е. тиксотропия. Кривые эффективной вязкости (по восходящей и нисходящей) представлены на рисунке 3. Тиксотропия проявляется в виду того, что структурное строение геля имеет важную деформационную особенность – очень высокое обратимое удлинение. Такие структуры называют еще коагуляционно-тиксотропными.

Зависимости эффективной вязкости с проявлением тиксотропии были получены для всех составленных композиций с добавкой зеленой глины и бетаинов и композиций с добавкой бетаинов (рисунок 3, обратный ход зависимостей не приводится, чтобы не перегружать график). Эффективная вязкость, которая является определяющей характеристикой загущающей способности, дифференцированно зависит от вводимой добавки

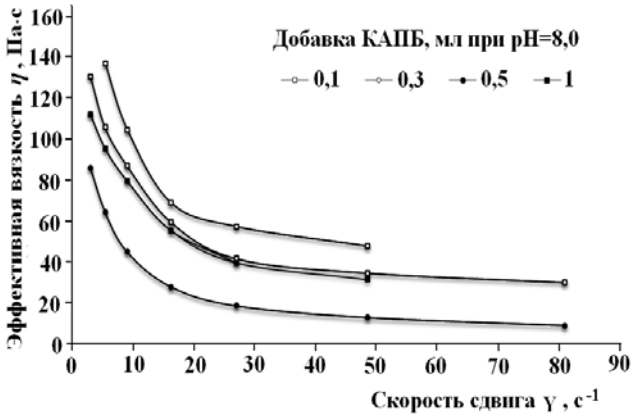


Рис. 3 – Зависимость эффективной вязкости геля от скорости сдвига с добавкой зеленой глины

Кривые течения для всех составленных композиций обнаруживают псевдопластическое течение, т.е. вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига и напряжения сдвига. При постоянной скорости сдвига была определена максимальная вязкость η_{max} или структурная вязкость (вязкость, соответствующая почти неразрушенной структуре). Значения структурной вязкости приведены в табл. 2.

Для косметических средств заявленная вязкость [10], обеспечивающая улучшенное истечение и текучесть, составляет ≤ 150 Па·с в зависимости от молекулярной массы карбопола (лучше 40 – 110 Па·с). Карбопол с молекулярной массой 86000-100000 входит в состав зубных паст, офтальмологического средства «искусственная слеза» и др. средств, которые могут контактировать со слизистыми и кожей.

Таблица 2 – Структурная вязкость косметических композиций

Добавка, мл	η_{max}, Па· с			
	КАПБ	КАПБ + глина	АБ	АБ + глина
0,1	70,9	85,9	149,3	216,5
0,3	77,3	130,7	160,5	224
0,5	97,1	175,5	164,3	238,9
Торговая форма η_{max} = 59,7				
Композиция с добавкой зеленой глины η_{max} = 112				

По данным таблицы 2 введение в композиции, кроме бетаинов еще и зеленой глины, приводит к увеличению вязкости, что нежелательно, особенно явно это проявляется для добавки АБ и АБ с зеленой глиной. Наиболее приемлемый результат получен для добавки КАПБ и КАПБ с зеленой глиной, однако, уже при Δ=0,5 мл вязкость резко увеличивается

При малых скоростях сдвига, система, разрушенная приложенной нагрузкой, восстанавливается. По кривым течения – зависимостям скорости сдвига от напряжения сдвига - определили предел текучести $P_т$ – нагрузку, при которой тело начинает течь (по Бингаму), т.е. отдельные элементы структуры, частицы определенным образом ориентированные относительно друг друга, начинают перемещаться. На рисунке 4 представлены кривые течения для геля с добавкой КАПБ определены значения предела текучести $P_т$ – величины, которая характеризует прочность структуры.

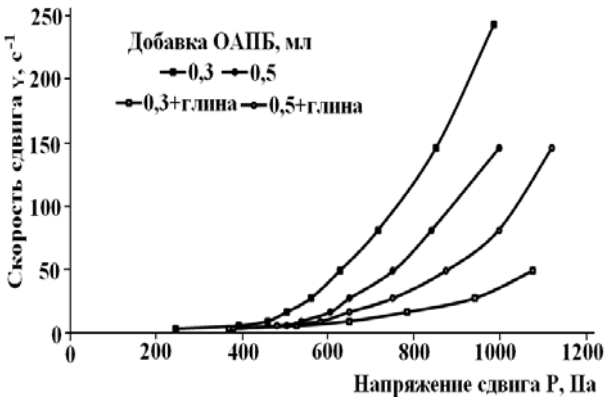


Рис. 4 – Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига

При введении АБ происходило увеличение (Δ = 0,1–0,3), а затем его снижение. Добавка КАПБ незначительно увеличивала предел текучести (действие практически нивелировано). По-видимому, это можно связать с мозаичностью поверхности – наличию на поверхности частиц лиофобных участков, по которым они контактируют.

Чем выше предел текучести $P_т$,тем прочнее образованная структура. Введение ПАВ повышает прочность образующегося геля, при введении в композицию добавок зеленой глины, а затем ПАВ, образуются более прочные структуры. Если говорить о системах с коагуляционными структурами, то структурные сетки таких систем могут влиять на посторонние частицы, которые в них вводятся. Такая посторонняя частица, под действием силы тяжести или в процессе перемешивания будет оказывать определенное давление на структурную сетку. В том случае, если давление будет выше величины предела текучести, то частица будет разрушать структуру. Если давление будет меньше $P_т$, частица будет задерживаться структурой и фиксироваться в объеме системы. Введение зеленой глины повышает прочность композиции. Кроме того известно [11], что суспензии глины сами способны к образованию коагуляционных структур, т.е. могут выступать в качестве структурирующих добавок.

Частицы глины отрицательно заряжены. Введение ПАВ в цвиттерионной форме приводит, по-видимому, к проявлению электростатического взаимодействия, сокращению расстояния между молекулами, возрастанию столкновений и облегчению формирования гелеобразных структур. С учетом строения ПАВ: $P_{т\ (АБ)} > P_{т\ (КАПБ)}$

Результаты реологических исследований показали:

– все составленные композиции проявляют неньютоновское течение с наложением тиксотропии;

– проанализировано влияние вводимой в композицию добавки косметической зеленой глины. Показано, что зеленая глина выступает как структурирующая добавка: повышает прочность и структурную вязкость композиции;

– установлено, что в составе композиции бетаины могут выступать как регуляторы вязкости. Определен предел текучести как характеристика прочности структур. Структуры в композициях с добавкой зеленой глины и ПАВ более прочные, чем в композициях с ПАВ.

На основании полученных данных возможен сравнительный анализ и ввод в состав композиций ингредиентов с заданными свойствами.

Литература

1. Энциклопедия ингредиентов для косметики / под ред. Т.В. Пучковой. Школа косметических химиков, Москва, 2006. 336 с.
2. В.Е. Ким, А.С. Гродский, Практикум по технологии косметических средств. Коллоидные ПАВ и свойства их растворов. Химия, Москва, 2003. 141с.
3. Косметические гели [Электронный ресурс].- Режим доступа: http://www.coolreferat.com/Гели_и_их_использование_в_косметологии, свободный - Проверено 10.06.2013.
4. С.П. Папков, В кн. Студнеобразное состояние полимеров. Химия, Москва, 1974. 256 с.
5. Д.А. Куряшов, Н.Ю. Башкирцева, И.Н. Дияров, Вестник Казанского технологического университета, **4**, 260-267 (2009).
6. Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский, Назаров В. В., Моргунов А. Ф., Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Химия, Москва, 1986. 216 с.
7. Л. Марлье, М. Зельте, Международный отраслевой научно-практический журнал, **1,** 48-53 (2005).
8. Р.И. Юсупова, А.И. Курмаева, М.В. Потапова, Е.М. Кулагина В.П. Барабанов, Вестник Казанского технологического университета, **12**, 98 – 102, (2012).
9. С.В. Крупин, Методические указания. Гели и студни в нефтепромысловом деле. Изд-во Казан. гос. технолог. ун-та, Казань, 2008. 56 с.
10. Карбомер в косметике [Электронный ресурс].- Режим доступа: http://forum.aroma-beauty.ru/index.php?showtopic=3535, свободный.- Проверено 10.06.1013.
11. П.А. Ребиндер, В кн. Физико - химическая механика дисперсных структур. Наука, Москва, 1966. С. 3-16.

© **Н. В.Шигаева –** магистр КНИТУ; **М. В. Потапова** – канд. хим. наук, доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ; **Р. И. Юсупова** – канд. хим. наук, зав. лаб. той же кафедры; **Ю. Г. Галяметдинов –** д-р хим. наук, проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.