

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 активных 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, пеномоющих 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 C12-C14. 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 термошкафу с принудительной циркуляцией воздуха при температуре 473K 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 с⁻¹ при 20-500C. 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% мас., 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. Шашкиной и О.В.Стоянову 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 неньтоновским 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 ОЭ ЖС 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 ($\gamma=5,4 \text{ с}^{-1}$) [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 ОЭ ЖС 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 $\gamma=5,4 \text{ с}^{-1}$	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 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, подвергнутый 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, подвергнутый 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 оксиэтиленовых групп в донорно-акцепторном взаимодействии с полярными группами в поверхностном слое. Рис. 4 – Смачивание поверхности ПЭВД водными растворами оксиэтилированного высшего жирного спирта с $n=3$

(1, 1' – вода на неоокисленной и окисленной поверхности соответственно, 2 – 4 и 2' – 4' – ОЭ ЖС с на неоокисленной 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.