

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 «Нижекамскнефтехим»), монододециловый эфир тетраэтиленгликоля (C12EO4) («Aldrich»), монододециловый эфир декаэтиленглиоля (C12EO10) («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 рН 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 сталагмометрический метод [7]. Принцип метода заключается в подсчете числа капель воды, медленно отрывающейся от кончика капилляра в нижнем конце сталагмометрической 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 $20 \pm 10^\circ\text{C}$. 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: $\gamma = \gamma_{\text{во}} / n$, где $\gamma_{\text{во}}$ - число капель воды, n - число капель водных растворов ПАВ, $\gamma_{\text{о}}$ - межфазное натяжение на границе раздела фаз вода/масло. Значения адсорбции (Γ) для различных концентраций ПАВ рассчитывали по фундаментальному адсорбционному уравнению Гиббса: $\Gamma = \frac{c}{RT} \ln \frac{c}{c_0}$, 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 θ - 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, Γ_{∞} - предельная адсорбция [10].

Поверхностная активность определялась исходя из графика, представленного на рис. 1 по формуле: $G = -dg/dC$ при $C \rightarrow 0$ [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 ($\gamma = 4,26$ мН/м) удалось достичь при использовании ОЭ АФ с $n=8$. На основании изотерм межфазного натяжения были определены значения ККМ ПАВ (табл. 1). 1 2 3 Рис. 1 - Межфазное натяжение ПАВ на границе вода / вазелиновое масло: 1 - яблочный ПАВ, 2 - Планта-М, 3 - овсяный ПАВ, 4 - С12ЕО4, 5 - С12ЕО10, 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 - С12ЕО10, 3 - С12ЕО4, 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 (Γ_{∞}) и площади, занимаемой молекулой ПАВ в поверхностном слое (S_0). Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Межфазные характеристики ПАВ

ПАВ	G , Дж•л/г	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, г/м ²	$S_0 \cdot 10^{20}$, м ² ККМ
ОЭ АФ	3,82	16,01	10,37
С12ЕО4	0,015	2,10	17,22
С12ЕО10	9,64	0,020	3,36
Яблочный ПАВ	0,15	7,35	22,57
Овсяное ПАВ	0,84	2,00	83,00
Планта М	0,164	19,25	8,63

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 $C = 4 \cdot 10^{-4}$ г/мл

Смесь ПАВ	Оптимальное соотношение ПАВ	σ , мН/м
ОЭ АФ /овсяный ПАВ	0.75:0.25	4.85
ОЭ АФ /яблочный ПАВ	0.9:0.1	4.92
С12ЕО10 /овсяный ПАВ	0.5:0.5	4.5
С12ЕО10/яблочный ПАВ	0.65:0.35	6.18
С12ЕО4/овсяный ПАВ	0.5:0.5	10.5
С12ЕО4/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.