

УДК 544.77:661.185

Г. Г. Эмелло, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
Ж. В. Бондаренко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
Е. В. Грукалова, студент (БГТУ); **Л. Д. Фирсова**, студент (БГТУ)

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ПАВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Изучены поверхностно-активные и коллоидно-химические свойства технических препаратов ПАВ Genapol LRO, Texapon K12G, TWEEN 20, TWEEN 80 и Cremophor A25 с применением различных методов анализа. Определена поверхностная активность, количественные характеристики процессов адсорбции, мицеллообразования и солубилизации, рассчитаны гидрофильно-липофильные балансы. Показано, что применение исследованных препаратов в составе различных косметических средств связано непосредственно с их поверхностно-активными и коллоидно-химическими свойствами, которые определяют их функцию в составе косметики (стабилизатор, эмульгатор, солубилизатор и др.).

The surface-active and colloid-chemical properties of surfactant technical specimens Genapol LRO, Texapon K12G, TWEEN 20, TWEEN 80 and Cremophor A25 using various methods of analysis have been studied. The surface activity, adsorption, micelle formation and solubilization quantitative characteristics have been determined; hydrophilic-lipophilic balance has been calculated. It has been shown that the using of investigated specimens in cosmetic compositions is connected to their surface-active and colloid-chemical properties determining their function in cosmetics (stabilizer, emulsifier, solubilizer and others).

Введение. В настоящее время в Республике Беларусь интенсивно развивается производство и растет потребление косметических средств, что связано с присущим человеку стремлением к красоте и здоровью, а также с ростом доходов населения. Косметические продукты представляют собой различные дисперсные системы, в которых важными компонентами являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они обуславливают такие потребительские свойства косметических средств, как моющая и пенообразующая способность, консистенция, стабильность при хранении и др. [1]. В косметической промышленности ПАВ применяют в виде технических препаратов, представляющих собой смеси индивидуальных веществ. Основную их долю составляют препараты на основе анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ.

Целью работы являлось изучение поверхностных и коллоидно-химических свойств технических препаратов ПАВ и их водных растворов

для обеспечения научно-обоснованного их использования при разработке композиционных составов различной косметической продукции. Поверхностно-активные свойства индивидуальных ПАВ и их водных растворов исследованы довольно хорошо [2]. Используемые препараты ПАВ изучены недостаточно и имеют свои особенности, которые связаны со спецификой адсорбции различных по природе молекул и ионов ПАВ [3].

Материалы и методы. В работе использованы следующие технические препараты ПАВ: Genapol LRO – смесь диэтоксилаурилсульфата и диэтоксимиристилсульфата натрия; Texapon K12G – лаурилсульфат натрия; TWEEN 20 – полиоксиэтилен(20) сорбитанмонолаурат; TWEEN 80 – полиоксиэтилен(20) сорбитанмоноолеат; Cremophor A25 – смесь оксиэтилированных цетилового и стеарилового спиртов (средняя степень оксиэтилирования 25). Основные показатели препаратов ПАВ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные показатели препаратов ПАВ

Наименование показателя	Значение показателя для препарата ПАВ				
	Genapol LRO	Texapon K12G	TWEEN 20	TWEEN 80	Cremophor A25
Концентрация ПАВ, %	69,5	97,9	98,5	98,2	99,5
Внешний вид	Вязкая жидкость с перламутровым оттенком	Гранулы светло-кремового цвета	Вязкая маслянистая жидкость светло-желтого цвета	Вязкая маслянистая жидкость светло-желтого цвета	Мелкие хлопья белого цвета
Молярная масса ПАВ, г/моль	384*	288	1226*	1308*	1356*

* Усредненные значения

Исследование свойств препаратов ПАВ и их водных растворов проводили различными методами: стагагмометрическим, рефрактометрическим, турбидиметрическим, вискозиметрическим, фотоколориметрическим и калориметрическим.

Основная часть. Поверхностные свойства препаратов изучены стагагмометрическим методом [4]. Определено поверхностное натяжение водных растворов препаратов в области концентраций 0,02–50,00 г/л (температура $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$). Изотермы поверхностного натяжения растворов препаратов представлены на рис. 1.

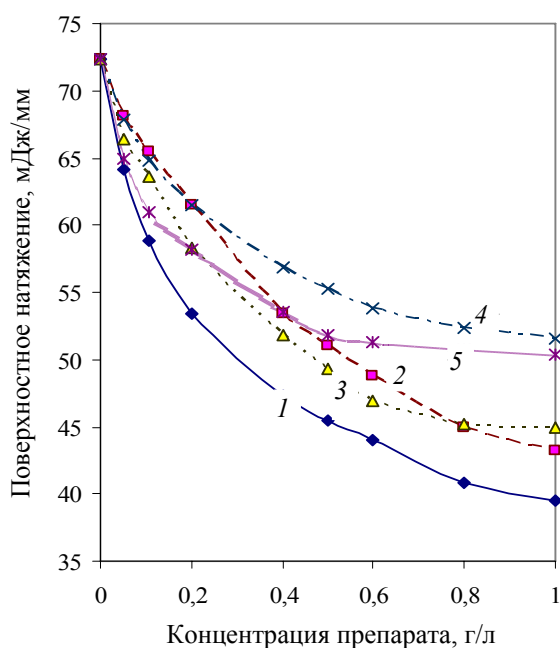


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации препаратов ПАВ в водном растворе:
1 – Genapol LRO; 2 – Техарон К12G;
3 – TWEEN 20; 4 – TWEEN 80;
5 – Cremophor A25

Из изотерм поверхностного натяжения рассчитаны поверхностная активность препаратов (g), предельная адсорбция на границе раздела «водный раствор препарата – воздух» (a_∞),

площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ в поверхностном слое раствора (S_0), константы уравнения Шишковского (A и B) [5]. Значения гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) для всех исследованных препаратов рассчитаны по методу Девиса [6]. Результаты представлены в табл. 2.

Установлено, что препарат Cremophor A25 обладает самой высокой активностью на границе раздела «водный раствор препарата – воздух». Молекулы данного препарата ПАВ имеют длинный углеводородный радикал (C_{16-18}) и значительную полярную часть (25 этокси групп). Тем не менее превалирует влияние липофильной части молекул, что способствует их более интенсивному вытеснению из полярной среды. Об этом свидетельствует минимальное из всех исследованных ПАВ численное значение константы B уравнения Шишковского. При насыщении поверхностного слоя поверхностное натяжение остается значительным ($\sigma = 50,2$ мДж/м²). Оно зависит от площади сечения молекулы поверхностно-активного вещества и соответствует минимальной предельной адсорбции. При этом площадь, занимаемая молекулой ПАВ в насыщенном поверхностном слое, является максимальной из всех исследованных препаратов, что связано с большим количеством этокси групп и их ориентацией в поверхностном слое.

Сравнение поверхностно-активных свойств препаратов группы TWEEN показало, что они близки. Молекулы этих ПАВ имеют одинаковую полярную часть, а неполярные части молекул отличаются количеством атомов углерода (C_{11} для TWEEN 20 и C_{17} для TWEEN 80), кроме того, неполярная часть TWEEN 80 содержит двойную связь. В соответствии с представлениями Лэнгмюра о строении поверхностного слоя на границе раздела «раствор – газ», в случае предельной адсорбции неполярные углеводородные радикалы практически вертикально обращены в воздушную фазу. Поэтому логично, что полученные нами численные значения величин a_∞ и S_0 близки.

Таблица 2

Поверхностные характеристики препаратов ПАВ

Наименование препарата и значение ГЛБ	Значение показателей					
	A , л/моль	$B \cdot 10^3$, Дж/м ²	g , Дж·м/моль	σ , мДж/м ²	$a_\infty \cdot 10^6$, моль/м ²	S_0 , (Å) ²
Genapol LRO (ГЛБ = 13,8)	7540	11,67	0,088	30,5	4,8	35
Техарон К12G (ГЛБ = 40,0)	2413	13,26	0,032	32,1	5,4	31
TWEEN 20 (ГЛБ = 16,7)	1608	9,70	0,156	39,7	4,0	42
TWEEN 80 (ГЛБ = 15,0)	1524	9,25	0,141	45,2	3,8	44
Cremophor A25 (ГЛБ = 9,1)	3594	6,90	0,248	50,2	2,8	59

Поверхностная активность оксиэтилированного препарата Genapol LRO в 2,5 раза выше, чем у неоксиэтилированного препарата Техарон K12G. Это свидетельствует о том, что основной вклад в поверхностные свойства вносит неполярная часть молекул ПАВ, входящих в состав препарата Genapol LRO, которая длиннее на две группы $-\text{CH}_2-$, чем неполярная часть молекул ПАВ, входящих в состав препарата Техарон K12G. Степень оксиэтилирования молекул ПАВ (равная 2) практически не влияет на поверхностную активность.

Мицеллообразующую способность ПАВ, входящих в состав исследованных препаратов, оценивали по критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в водных растворах [7] и теплоте мицеллообразования [8]. Результаты определения ККМ технических препаратов различными методами представлены в табл. 3.

Установлено, что наибольшая способность к мицеллообразованию у препарата TWEEN 20, а наименьшая – у препарата Genapol LRO.

Следует отметить, что значения ККМ, определенные различными методами, отличаются. Более низкие значения получены с использованием вискозиметрического метода. Вероятно, это связано с тем, что агрегаты, состоящие из двух, трех и более молекул ПАВ (еще не мицеллы) передвигаются медленнее в процессе течения систем, чем единичные молекулы, что приводит к увеличению вязкости.

Наибольшее значение ККМ для всех препаратов ПАВ получено рефрактометрическим методом. Особенностью данного метода является то, что изменение коэффициента рефракции при мицеллообразовании незначительно. Так как размер мицелл существенно меньше длины волны света, при прохождении луча через раствор показатель преломления усредняется, поэтому мицеллы проявляют себя в исследуемой системе при большей концентрации.

Расчет тепловых эффектов мицеллообразования производили из непосредственных калориметрических измерений теплот разбавления коллоидных растворов препаратов ПАВ, которое осуществляли на лабораторной калориметрической установке [8].

Процесс образования мицелл является эндотермическим. Рассчитанные значения теплот мицеллообразования составили приблизительно 10 кДж/моль. Это небольшой тепловой эффект, но полученный результат хорошо согласуется с литературными данными для неионогенных ПАВ, близких к исследуемым препаратам по природе [9]. Малые значения тепловых эффектов при мицеллообразовании в [9] объясняются тем, что молекулы воды образуют вокруг углеводородных цепей неионогенных ПАВ упорядоченные структуры (полимолекулярные комплексы), поэтому процессу образования мицелл предшествует процесс разрушения этих комплексов.

В состав косметических продуктов часто входят красители, придающие им привлекательный внешний вид. Не все из них являются водорастворимыми, но они способны к солюбилизации в мицеллярных системах. Известно [7], что солюбилизирующим действием обладают ПАВ, у которых значение ГЛБ находится в интервале 15–18. Поэтому нами была изучена солюбилизация красителя судан III (4-(2-гидрокси-нафтил-1-азо)-азобензол) в водных растворах препаратов TWEEN 20 и TWEEN 80.

Для исследований готовили водные растворы ПАВ с концентрацией в интервале 0,005–25,000 г/л при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. В каждый раствор добавляли навеску красителя с постоянной массой (5,0–10,0 г). Чтобы обеспечить контакт частиц солюбилизата с мицеллами препарата ПАВ, проводили периодическое встряхивание систем на механическом встряхивателе. Для изучения процесса солюбилизации красителя использовали фотоколориметрический метод [7].

На рис. 2 представлены зависимости оптической плотности систем «вода – краситель – препарат ПАВ» от содержания ПАВ и времени встряхивания.

Из полученных данных следует, что состояние химического равновесия (равновесие между содержанием красителя в истинном растворе, в мицеллах и твердой фазе, при котором значение оптической плотности является практически постоянным) в изученных системах достигается через 12 ч при концентрациях в интервале 0,005–5,000 г/л и через 16 ч при концентрациях 5,000–25,000 г/л (для обоих препаратов группы TWEEN).

Таблица 3

Значение ККМ препаратов ПАВ

Метод определения	Значение ККМ для препаратов ПАВ, моль/л				
	Genapol LRO	Техарон K12G	TWEEN 20	TWEEN 80	Cremophor A25
Рефрактометрический	$2,10 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Турбидиметрический	$2,04 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Вискозиметрический	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	–	–	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Кондуктометрический	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	–	–	–
Сталагмометрический	$1,90 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$

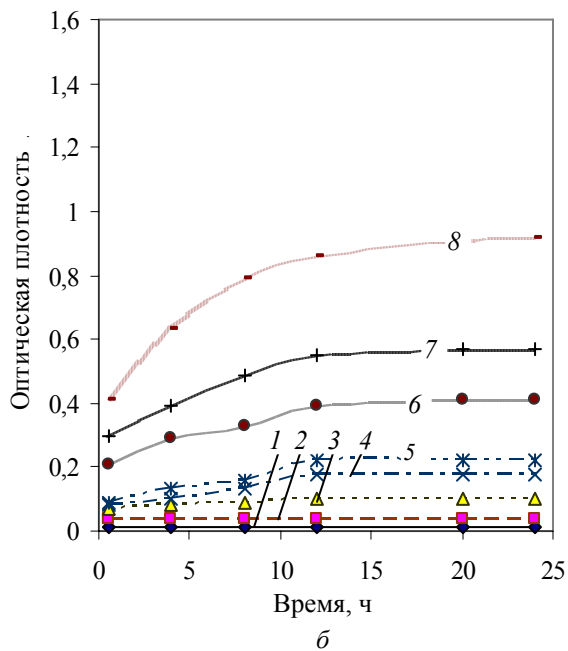
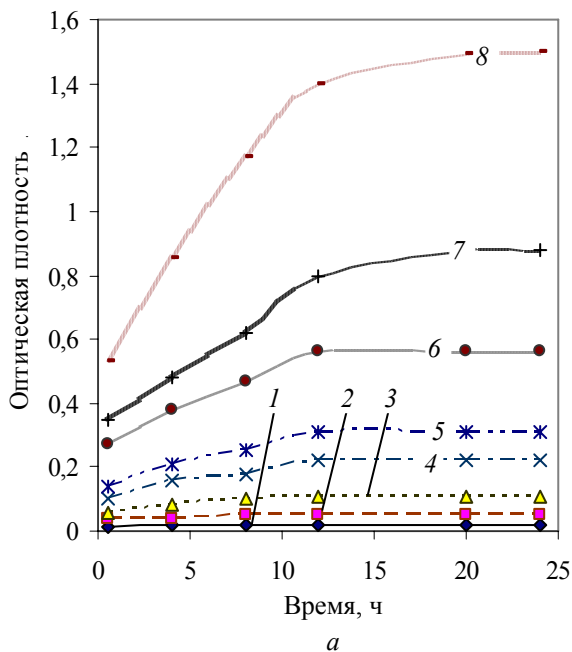


Рис. 2. Зависимости оптической плотности систем «вода – краситель – препарат ПАВ» от содержания ПАВ и времени встряхивания. Препараты ПАВ: а – TWEEN 80; б – TWEEN 20.

Содержание ПАВ, г/л:

1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,1;

4 – 0,5; 5 – 1,0; 6 – 5,0; 7 – 10,0; 8 – 25,0

Для количественной оценки солюбилизирующего действия препаратов ПАВ к красителю судан III был построен калибровочный график зависимости оптической плотности истинных растворов красителя в бензоле от их концентрации. С использованием этого графика по известным значениям оптической плотности исследуемых систем определяли солюбилизи-

рующую способность, показывающую массу красителя, растворенного в единице объема системы.

На гистограмме (рис. 3) представлены зависимости солюбилизирующей способности от концентрации водных растворов ($\ln c$, г/л) препаратов ПАВ.

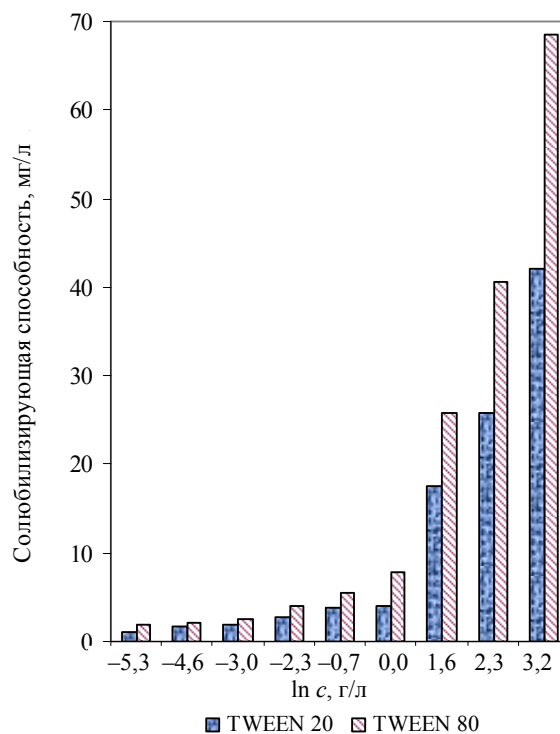


Рис. 3. Солюбилизирующая способность ПАВ в зависимости от их концентрации

Определено, что в истинных растворах препаратов ПАВ происходит незначительное растворение красителя, в то время как в воде он не растворяется. В растворах с концентрациями, превышающими ККМ, растворимость красителя резко возрастает, что связано с процессом солюбилизации. Солюбилизирующая способность препарата TWEEN 80 выше (приблизительно в 1,5–1,7 раза в зависимости от концентраций), чем препарата TWEEN 20. Объяснить полученные данные можно следующим образом.

Известно, что процесс солюбилизации зависит от многих факторов, в том числе от размеров и количества мицелл. Турбидиметрическим методом (метод Рэлея) были определены средние диаметры мицелл в коллоидных растворах НПАВ группы TWEEN с концентрациями 5,0–25,0 г/л. Установлено, что мицеллы, образованные молекулами полиоксиэтилен(20) сорбитанмонолаурата, имеют размеры 2,5–6,8 нм, а мицеллы, состоящие из молекул полиоксиэтилен(20) сорбитанмонолеата, – 3,4–7,5 нм. Это закономерно, так как последний имеет боль-

шую длину цепи неполярного углеводородного радикала.

Согласно теории мицеллообразования [9] форма мицелл зависит от концентрации растворов ПАВ. При концентрациях, близких к ККМ, мицеллы имеют сферическую форму, и только при концентрациях, в десятки-сотни раз превышающих ККМ, – более сложную структуру. Следовательно, в изученной области форма мицелл ПАВ должна быть близка к сферической. Большой размер (при одинаковой концентрации раствора) имеют мицеллы препарата TWEEN 80, чем и объясняется его большая солюбилизующая способность, т. е. способность удерживать молекулы неполярного красителя внутри углеводородного ядра мицелл.

Полученные данные использованы для оценки пенообразующей и эмульгирующей способности исследованных технических препаратов ПАВ [10, 11].

Заключение. Таким образом, изучены поверхностные и коллоидно-химические свойства технических препаратов ПАВ и их водных растворов, которые позволили установить критерии, оценивающие их функциональное действие в составе косметических средств.

Установлено, что в эмульсионных системах (кремы, косметическое молочко и др.) предпочтительнее использовать препарат Cremophor A25, который обеспечивает эмульгирование масляной фазы и является хорошим стабилизатором на границе раздела двух жидкостей. Это связано с его высокой поверхностной активностью и низким значением ГЛБ.

Препараты Genapol LRO и Texaron K12G более перспективны в качестве пенообразователей и являются хорошими стабилизаторами пен. Поскольку поверхностно-активные свойства ПАВ, входящих в состав данных препаратов, проявляются на границе раздела «водный раствор препарата – воздух», то их целесообразно использовать в составе гигиенических моющих средств.

Хорошими пенообразующими свойствами и способностью стабилизировать пены обладают также препараты TWEEN 20 и TWEEN 80. Кроме того, препараты группы TWEEN показали высокую солюбилизующую способность по отношению к водонерастворимому органическому красителю судан III и могут быть ис-

пользованы в составе окрашенных косметических средств.

Литература

1. Плетнев, Ю. М. Косметико-гигиенические моющие средства / Ю. М. Плетнев. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
2. Поверхностно-активные вещества: справочник / А. А. Абрамзон [и др.]; под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
3. Соловьева, Т. С. Изотермы поверхностного натяжения растворов смесей ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ / Т. С. Соловьева, Л. В. Еремина, Р. М. Панич // Коллоид. ж-л. – Т. XXX, № 4. – 1968. – С. 587–591.
4. Айвазов, Б. В. Практикум по коллоидной химии поверхностных явлений и адсорбции: учеб. пособие для институтов / Б. В. Айвазов. – М.: Высшая школа, 1973. – 203 с.
5. Поверхностные явления и дисперсные системы: лаб. практикум для студентов химико-технологических специальностей / А. А. Шершавина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2005. – 106 с.
6. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: учеб. пособие для вузов / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд; под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
7. Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ) / под ред. Р. Э. Неймана. – М.: Высшая школа, 1971. – 176 с.
8. Дулицкая, Р. А. Практикум по физической и коллоидной химии: учеб. пособие для нехимических вузов / Р. А. Дулицкая, Р. И. Фельдман. – М.: Высшая школа, 1978. – 296 с.
9. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства / К. Шинода [и др.]. – М.: Мир, 1966. – 317 с.
10. О поверхностно-активных и эмульгирующих свойствах солей четвертичных аммониевых оснований / А. А. Абрамзон [и др.] // Коллоид. ж-л. – Т. XXXIV, № 2. – 1972. – С. 155–159.
11. Никитина, С. А. Эмульгирующее действие оксипропилированных жирных спиртов (синтанолов) / С. А. Никитина, Г. А. Симакова // Коллоид. ж-л. – Т. XXXI, № 5. – 1969. – С. 730–734.

Поступила 16.03.2012