

Ж. В. Бондаренко, доцент; Г. Г. Эмелло, доцент;
О. Н. Бурдоленко, студентка; Е. А. Лукашевич, студентка

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СТЕАРИНОВЫХ ЭМУЛЬСИЙ

The physical and chemical properties of stearin emulsions received by disperse method on a way "hot/hot" in condition of laboratory are investigated. The soaps formed with addition of potassium hydroxide solution in the disperse system were applied as the emulsifiers. It is established that emulsions received at 0,08–0,12 grams of potassium hydroxide per grams of stearin are more resistant emulsions. The possibility of practical using of stearin products such as cream of face, shaving cream, cream-powder and others, had been shown.

Введение. В последние десятилетия в Республике Беларусь наблюдается интенсивное развитие косметической промышленности, которое характеризуется повышением качества продукции, значительным расширением ее ассортимента благодаря появлению косметических продуктов для отдельных групп населения и с определенным профилактическим действием и др. В данных условиях актуальной становится проблема обеспечения научно обоснованного подхода к решению конкретных производственных задач. При этом наиболее важными с нашей точки зрения являются научные исследования в области получения эмульсионных систем, используемых косметической промышленностью, и изучения их свойств.

Материалы и методы. Для получения эмульсий в качестве масляной фазы был задействован стеарин, который представляет собой смесь пальмитиновой и стеариновой кислот при соотношении 60 : 40 [1]. Эти кислоты входят в состав практически всех триглицеридов растительных масел и животных жиров. В качестве водной фазы была использована дистиллированная вода.

Основную массу косметических средств составляют эмульсионные системы. Косметические эмульсии получают в основном механическим диспергированием одной фазы в другой. Механизм эмульгирования в данном случае происходит самопроизвольно и сводится к следующему. Большие сферические капли при механическом воздействии деформируются в капли-цилиндрики или частицы иной формы в зависимости от соотношения вязкостей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Капли-цилиндрики самопроизвольно (при определенном соотношении длины и диаметра) дробятся при перемешивании системы на более мелкие капли. Процесс дробления повторяется до тех пор, пока размеры капель не составят 10–100 мкм. Такой размер капель не обеспечивает устойчивость системы, поэтому в систему необходимо вводить третий компонент – эмульгатор, который гарантирует стабильность эмульсии и повышает эффективность процесса эмульгирования.

Если эмульгатор (например, поверхностно-активное вещество) добавляется в процессе диспергирования, то он является «медленным» эмульгатором, так как процесс эмульгирования и стабилизации системы будет зависеть от скорости диффузии молекул эмульгатора к поверхности раздробленных капель. Возможно образование эмульгатора на поверхности капель в процессе химической реакции («быстрый» эмульгатор). При этом получают более устойчивые эмульсии с более высокой степенью дисперсности [2].

Существует несколько способов механического диспергирования при получении косметических эмульсий: «горячий/горячий», «горячий/холодный», «холодный/холодный». Нами был выбран метод «горячий/горячий» [3], который предполагает отдельное нагревание как водной, так и масляной фаз до определенной температуры, при которой осуществляется их смешивание.

При получении стеариновых эмульсий эмульгирование масляной фазы осуществляли с помощью добавления водного раствора гидроксида калия. При этом на границе раздела фаз стеарин – вода протекала реакция образования стеаратов и пальмитатов калия. Стеарат-ионы ($C_{17}H_{35}COO^-$) и пальмитат-ионы ($C_{15}H_{31}COO^-$) располагаются в масляной фазе, а ионы калия – в водной. На поверхности капель образуется двойной электрический слой, который обеспечивает агрегативную устойчивость системы (электростатический фактор стабилизации).

Приготовление эмульсий проводили в следующей последовательности. В стаканчик помещали необходимое количество стеарина и расплавляли при температуре 70–75°C. Отдельно подогревали до этой же температуры водный раствор гидроксида калия. Стаканчик с масляной фазой помещали на водяную баню с мешалкой и при перемешивании медленно добавляли водную фазу (скорость вращения мешалки 250–300 мин⁻¹). Затем эмульсию охлаждали до 60°C и осуществляли ее эмульгирование в течение 5 мин при скорости вращения мешалки 1200 мин⁻¹. После этого эмульсию охлаждали до температуры 35–40°C при перемешивании со скоростью вращения 250–300 мин⁻¹.

Для изучения свойств стеариновых эмульсий были использованы кондуктометрический, макроэлектрофоретический и турбидиметрический методы анализа.

Основная часть. В лабораторных условиях диспергационным методом по способу «горячий/горячий» были получены 10%-ные стеариновые эмульсии с различным расходом гидроксида калия и изучена их устойчивость. При этом было установлено, что эмульсия с расходом гидроксида калия 0,03 г/г стеарина является неустойчивой и быстро расслаивается на две фазы. Визуальные наблюдения за эмульсиями через неделю после их получения показали, что эмульсия с расходом гидроксида калия 0,06 г/г стеарина потеряла влагу и содержала значительное количество твердообразных включений. Эмульсии с расходом гидроксида калия 0,08–1,40 г/г стеарина остались однородными, хорошо распределялись по коже и впитывались в нее, а эмульсии с расходом гидроксида калия 1,6 и 1,8 г/г стеарина были менее однородными и мыльными на ощупь.

Была изучена устойчивость эмульсий с расходом гидроксида калия в интервале 0,08–0,18 г/г стеарина после их разбавления водой при соотношении 1 : 4. На рис. 1 представлены гистограммы потери устойчивости эмульсиями через 80 мин.

Процесс потери устойчивости разбавленными эмульсиями происходит с образованием трех слоев. В верхнем слое с течением времени содержание масляной фазы увеличивается, в среднем слое содержание масла уменьшается, а нижний слой представляет собой осадок, состоящий из седиментировавших частиц. Из гистограмм видно, что наиболее устойчивыми являются системы с расходом гидроксида калия от 0,08 до 0,12 г/г стеарина.

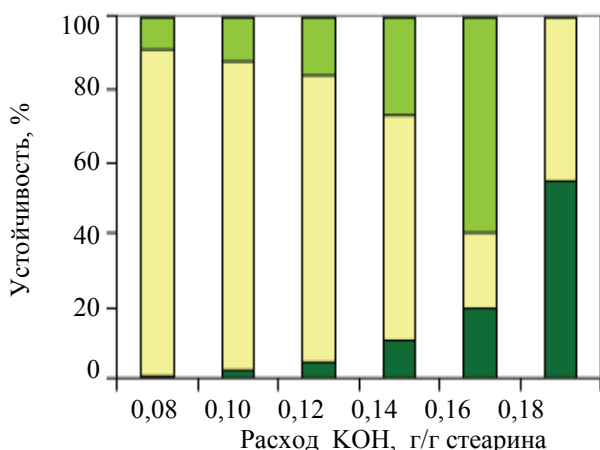


Рис. 1. Зависимость устойчивости разбавленных эмульсий от расхода гидроксида калия

Для объяснения полученных результатов был произведен дисперсионный анализ и исследованы электрические свойства эмульсий.

В соответствии с методиками необходимо было осуществить их разбавление таким образом, чтобы размер и заряд капель не изменился. Поэтому разбавление эмульсий (в 5 раз) проводили не водой, а водным раствором неионогенного поверхностно-активного вещества (НПАВ) Твин 80 (полиоксиэтилен (20) сорбитанмолеат) [4]. Молекулы НПАВ адсорбируются на поверхности капель, обеспечивая дополнительную устойчивость, не изменяя при этом заряд частиц.

Дисперсионный анализ разбавленных стеариновых эмульсий проводили турбидиметрическим методом (по Геллеру и по Рэлю) [5]. Было установлено, что с увеличением расхода гидроксида калия степень дисперсности эмульсии повышается. Средние диаметры капель эмульсий, полученных с расходами гидроксида калия 0,08, 0,10, 0,12, 0,14, 0,16 и 0,18 г/г стеарина, составили соответственно 190, 140, 108, 80, 72 и 64 нм. Все полученные стеариновые эмульсии являются высокодисперсными системами (микрорегетерогенными и ультрамикрорегетерогенными).

На приборе реохордный мост Р-38 было измерено электросопротивление разбавленных эмульсий и рассчитана их удельная электропроводность [6]. На рис. 2 приведена зависимость удельного сопротивления эмульсий от расхода гидроксида калия.

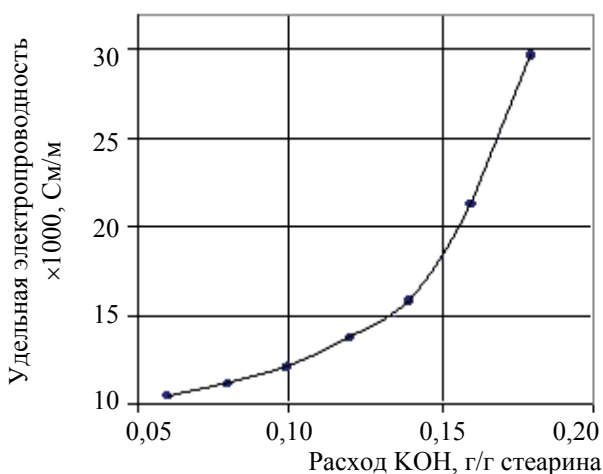


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности эмульсий от расхода гидроксида калия

При увеличении расхода гидроксида калия от 0,06 до 0,10 г/г стеарина наблюдается незначительное повышение удельной электропроводности (зависимость практически прямолинейная). Электропроводность в данном случае определяется, в основном, подвижностью и количеством капель эмульсии. Дальнейшее увеличение расхода гидроксида калия в системе приводит к появлению избыточного количества гидроксид-ионов (ОН⁻) и ионов калия (К⁺) в дисперсионной среде, вследствие чего элект-

тропроводность системы возрастает более значительно, особенно при расходе гидроксида калия в интервале 0,14–0,18 г/г стеарина (практически прямолинейная зависимость).

Полученный график напоминает кривую титрования слабой кислоты сильным основанием (щелочью). Если прямолинейные участки продлить, то по точке их пересечения можно приблизительно оценить количество гидроксида калия, принимающее участие в процессе омыления стеарина. Это количество составило 0,135 г/г стеарина. Эмульсии с избыточным количеством гидроксида калия (0,14–0,18 г/г стеарина) являются мыльными на ощупь, легко вспениваются и имеют более рыхлую структуру. После их разбавления водой, несмотря на более высокую степень дисперсности, данные эмульсии являются менее устойчивыми, чем эмульсии, полученные с расходом гидроксида калия до 0,135 г/г стеарина (рис. 1).

Методом макроэлектрофореза определен электрокинетический потенциал (ξ -потенциал) капель эмульсий [5]. При определении ξ -потенциала напряжение на электродах составляло 49,9 В, время проведения эксперимента – 1 ч. В качестве контактной жидкости использовали дистиллированную воду, так как исследуемые эмульсии были прямыми.

В ходе эксперимента движение границы раздела эмульсия – контактная жидкость происходило в сторону положительно заряженного электрода, что подтверждало отрицательный заряд капель эмульсии.

По уравнению Гельмгольца – Смолуховского были рассчитаны численные значения ξ -потенциала стеариновых эмульсий. На рис. 3 представлена зависимость электрокинетического потенциала от расхода гидроксида калия.

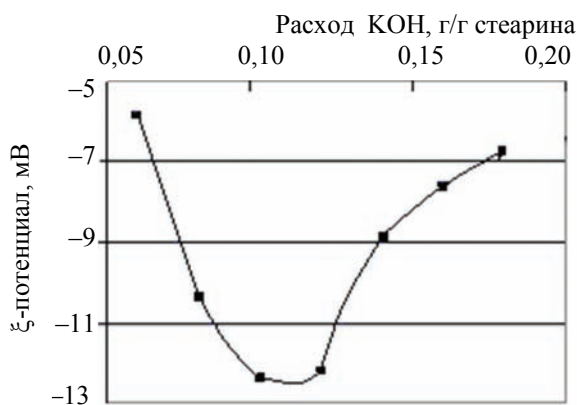


Рис. 3. Зависимость электрокинетического потенциала капель эмульсий от расхода гидроксида калия

Установлено, что самые высокие значения электрокинетического потенциала капель эмульсии соответствуют расходам гидроксида калия 0,08–1,30 г/г стеарина, что и объясняет более высокую устойчивость данных систем, определяемую в первую очередь электростатическими силами отталкивания между отрицательно заряженными каплями.

Заключение. Получены 10%-ные стеариновые эмульсии с расходом гидроксида калия 0,03–0,18 г/г стеарина, исследована их устойчивость, произведен дисперсионный анализ и изучены их электрические свойства.

Установлено, что наиболее устойчивыми высокодисперсными системами являются стеариновые эмульсии с расходом гидроксида калия 0,08–0,12 г/г стеарина. Показано, что их агрегативная устойчивость обеспечивается электростатическим фактором стабилизации.

Органолептические исследования показали, что данные эмульсии хорошо распределяются по коже и впитываются, обладают охлаждающим действием, не вызывают пережиривающего эффекта.

Полученные эмульсии имеют значение pH, близкое к нейтральному и, по нашему мнению, могут быть использованы в качестве основы при получении косметических средств (дневных кремов, пудровых основ, кремов для бритья и др.).

Литература

1. Самуйлова, Л. В. Косметическая химия: учеб. изд.: в 2 ч. Ч. 1. Ингредиенты / Л. В. Самуйлова, Т. В. Пучкова. – М.: Школа косметических химиков, 2005. – 336 с.
2. Дубовик, О. А. Самопроизвольное эмульгирование смесей «жир/масло – раствор щелочи» в производстве натриевых мыл / О. А. Дубовик // Масложировая промышленность. – 2007. – № 1. – С. 30–33.
3. Косметические кремы и эмульсии: состав, получение, методы испытаний / Г. Кутц; пер. с нем. А. С. Филиппова; под ред. М. Ю. Плетнева. – М.: Косметика и медицина, 2004. – 272 с.
4. Поверхностно-активные вещества и композиции / под ред. М. Ю. Плетнева. – М.: Химия, 2003. – 467 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. Дулицкая, Р. А. Практикум по физической и коллоидной химии: учеб. пособие для нефтехимических вузов / Р. А. Дулицкая, Р. И. Фельдман. – М.: Высш. шк., 1978. – 296 с.