

На правах рукописи

**Чудинова Наталия Николаевна**

**Синтез и коллоидно-химические  
характеристики косметических эмульсий,  
стабилизированных смесями ПАВ**

02.00.11 – Коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук,  
доцент К.И. Киенская

**Москва – 2014**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	7
1.1. Эмульсионные формы в косметике .....	7
1.2. Устойчивость косметических эмульсионных систем .....	11
1.3. Стабилизация косметических эмульсий .....	17
1.4. Реологические свойства эмульсий .....	26
1.5. Выводы из литературного обзора .....	38
<b>2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	39
2.1. Объекты исследования .....	39
2.2. Методики эксперимента .....	42
2.2.1. Определение поверхностного и межфазного натяжения .....	42
2.2.2. Методика получения модельных эмульсий .....	44
2.2.3. Определение размеров капель эмульсии .....	45
2.2.4. Определение величины дзета-потенциала капель эмульсии .....	45
2.2.5. Реологические исследования модельных эмульсий .....	47
2.2.6. Определение порога коалесценции модельных эмульсий .....	48
2.2.7. Определение стабильности косметических эмульсий .....	49
2.2.8. Методики синтеза биологически-активных добавок – гидрозолей оксида цинка и металлического серебра .....	49
2.2.8.1. Методика получения гидрозоля оксида цинка .....	49
2.2.8.2. Методика получения водных дисперсий металлического серебра .....	50
2.2.8.3. Методика определения микробиологических исследований .....	51
<b>3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b> .....	52
3.1. Выбор масляной фазы для модельной косметической эмульсии .....	52
3.2. Выбор и основные коллоидно-химические свойства ПАВ-стабилизаторов .....	56
3.2.1. Адсорбция водорастворимых ПАВ на границе раздела раствор-воздух .....	57
3.2.2. Адсорбция ПАВ на границе раздела вода-масло .....	65
3.2.3. Определение величин ККМ ПАВ в водной среде .....	69
3.2.4. Синергетический эффект в смесях АПАВ и НПАВ на границе раздела фаз вода-масло .....	70
3.2.5. Коллоидно-химические свойства растворов маслорастворимого ПАВ .....	78
3.3. Выбор концентрации масляной фазы для получения стабильных эмульсий. Дисперсионный анализ модельных эмульсий .....	79
3.4. Электрокинетические характеристики модельных эмульсий .....	85
3.5. Реологические исследования модельных систем .....	88
3.5.1. Реологические исследования масляных растворов цетеарилового спирта .....	88
3.5.2. Реологические исследования модельных эмульсий,	

содержащих разное количество масляной фазы.....	92
3.5.3. Расчет прочности единичного контакта в модельной эмульсии	98
3.5.4. Реологические и антибактериальные свойства модельных эмульсий, содержащих биологически-активные добавки.....	102
<b>4. ВЫВОДЫ</b> .....	109
<b>5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	111
<b>6. ПРИЛОЖЕНИЯ</b> .....	128

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Эмульсии представляют собой один из самых распространенных видов косметической продукции. Они являются основой для различных кремов, косметического молочка, некоторых бальзамов, крем-красок для волос, витаминных комплексов и т.д. Такое многообразие эмульсионных форм обусловлено их специфическими свойствами, такими как возможностью сочетания в себе масляной и водной фазы, возможностью введения различных активных компонентов, а также высокими потребительскими качествами – хорошей впитываемостью, легким распределением по коже, увлажняющей способностью и пр. Особенный сегмент в настоящее время занимают средства, проявляющие кроме косметических, еще и дополнительные свойства – антибактериальные, ранозаживляющие, дезинфицирующие, солнцезащитные и ряд других.

Постоянно развивающийся рынок косметической продукции требует от производителей все новых и оригинальных решений, нацеленных на высокое качество продукции, повышенные потребительские характеристики, оригинальный внешний вид и доступную цену. Разработка новых рецептур зачастую базируется на импортном сырье, представляющим собой, как правило, сразу комплексный полуфабрикат, компонентный состав которого является секретом фирмы-производителя. Подбор отечественного аналога представляет собой непростую задачу, требующий большого и трудоемкого эксперимента. Кроме этого, и получение конечного продукта с заданными характеристиками зачастую базируется на экспериментальном подходе, т.е. проведении большого числа предварительных пробных опытов и выборе лучшего состава.

Разработка научно-обоснованного подхода, основанного на знании коллоидно-химических свойств, как исходных компонентов, так и конечной продукции, нахождении взаимосвязи между ними открывает широкие возможности для создания новых рецептур без необходимости проведения

большого числа предварительных экспериментов, для прогнозирования свойств конечной продукции. Под коллоидно-химическими свойствами в данном случае следует понимать характеристики растворов ПАВ-стабилизаторов (величины поверхностной активности на границе жидкость-газ и жидкость-жидкость, посадочных площадок, максимальной гиббсовской адсорбции и т.д.) и характеристику масляной фазы (величина межфазного натяжения на границе вода-масло). Нахождение взаимосвязи между коллоидно-химическими свойствами компонентов и коллоидно-химическими закономерностями, обуславливающими свойства конечного продукта, позволит предложить научно-обоснованный подход к разработке новых рецептур.

**Цель работы** заключалась в установлении основных коллоидно-химических закономерностей синтеза косметических эмульсий и выявлении взаимосвязи между коллоидно-химическими свойствами исходных компонентов и характеристиками конечной композиции - размерами капель, распределением капель по размеру, электрокинетическими свойствами и реологическим поведением.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- подобрать стабилизатор, состоящий из смеси ПАВ; определить основные коллоидно-химические свойства ПАВ и их смесей, а также поведение индивидуальных ПАВ и их смесей на границах раздела жидкость-газ и жидкость-жидкость;
- оценить полярность масляной фазы, базируясь на величине межфазного натяжения на границе жидкость-жидкость;
- отработать методику получения агрегативно устойчивых модельных эмульсий и исследовать их основные коллоидно-химические характеристики;
- установить взаимосвязь между характеристиками исходных компонентов и свойствами конечной композиции.

**Научная новизна.** Выявлены основные коллоидно-химические закономерности синтеза косметических эмульсий, стабилизированных смесью ПАВ различной природы. Показано, что в исследуемой смеси наблюдается синергетический эффект при пятикратном избытке ионного ПАВ. Установлена взаимосвязь между коллоидно-химическими характеристиками исходных ПАВ – стабилизаторов, структурообразователя, масляной фазы и свойствами конечной эмульсионной композиции. Определены коллоидно-химические свойства растворов индивидуальных ПАВ и их смесей – величины поверхностной активности на различных границах раздела фаз, посадочных площадок, параметры взаимодействия при различных соотношениях, значения ККМ. Установлены основные коллоидно-химические характеристики модельных эмульсий – размеры капель, распределение капель по размерам, степень полидисперсности. Определено значение дзета-потенциала капель. Показано, что реологическое поведение конечной эмульсии хорошо описывается моделью Куна, рассчитано значение прочности единичного контакта. На основе совокупности полученных данных создана антибактериальная композиция, содержащая наночастицы оксида цинка и металлического серебра, удовлетворяющая современным требованиям.

**Практическая значимость.** Предложен способ получения косметических эмульсий, базирующийся на знании основных коллоидно-химических характеристик исходного сырья. Показана возможность подбора масляной фазы на основе величин межфазного натяжения вода-масло. Отработаны основные стадии процесса получения косметических эмульсий, обладающих антибактериальными свойствами.

# 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Эмульсионные формы в косметике

В последние десятилетия потребление косметических товаров во всем мире, в том числе и в России, резко возросло. Крупнейшим производителем косметических товаров являются США (около 13% общего объема производства), примерно столько же продукции производится в Европе [1]. Научно-исследовательские мероприятия, освоение новых технологий, художественное оформление, рекламные мероприятия, современный подход к товарной информации и др. исследования способствовали возрождению отечественной косметической промышленности, улучшению качества выпускаемой продукции и повышению спроса на отечественный товар.

Доля отечественных косметических средств на потребительском рынке России сегодня достаточно высока и постоянно увеличивается. По оценке специалистов, каждый третий российский покупатель предпочитает приобретать отечественную косметику из-за сравнительно низких цен и относительно высокого качества, благодаря строгим требованиям ГОСТ [2]. Многие российские предприятия выпускают продукцию, которая по своим свойствам и внешнему оформлению вполне может составить конкуренцию широко рекламируемой импортной косметике.

Ассортимент косметических товаров очень разнообразен по функциональному назначению: средства гигиенические, косметические, декоративные, защитные, лечебно-профилактические и специальные [3-4]. К группе гигиенических средств относят моющие и очищающие средства. В группу косметических средств входят средства по уходу за кожей, улучшающие ее состояние и внешний вид. Защитными свойствами обладают средства, призванные предохранять кожу от вредного воздействия окружающей среды. Лечебно-профилактические средства обладают профилактической функцией, рекомендуются при повышенной угревой сыпи. К специальным средствам относят отбеливающие кремы, кремы для

массажа. Часто косметические средства выполняют одновременно несколько функций – сочетают косметическую и декоративную, гигиеническую и защитную и т.д.

Технология производства косметических средств включает совокупность операций, направленных на формирование основных потребительских свойств готовой продукции, обусловленных рецептурой. Перечень и последовательность технологических операций определяется консистенцией и типом системы косметических средств. Основную массу косметических средств вырабатывают в виде жидких консистенций: растворов и дисперсных систем (эмульсий, суспензий и их смесей).

Косметические эмульсии являются основой ряда различных косметических продуктов [5-6]. Главная причина, по которой эмульсии стали так популярны, то, что их использование позволяет объединить полярные и неполярные фазы в одном продукте. Это обеспечивает свободу выбора компонентов при составлении косметической композиции.

Своеобразие эмульсий проявляется в том, что в зависимости от условий их получения любая из двух жидкостей, образующих дисперсную систему, может оказаться как дисперсной фазой, так и дисперсионной средой. Самыми распространенными косметическими эмульсиями являются косметические кремы и лосьоны различного назначения, в том числе тональные кремы, кремы для бритья, крем-маски для лица и волос [5-7]. Крем-краски для волос получили широкое распространение, благодаря удобству в использовании (т.к. имеют наиболее подходящую консистенцию для равномерного нанесения на волосы и практически не окрашивают кожу головы). Ещё один вид косметических эмульсий – это дезодорирующие и антиперспирантные эмульсии; помимо выполнения своих прямых функций по борьбе с потом, такие средства обладают ухаживающим за кожей действием. Лосьоны имеют жидкую консистенцию, при применении не требуют втирания и вскоре после использования не оставляют жирного или липкого следа. Основой лосьонов являются эмульсии «масло в воде».

В качестве примера смеси – эмульсия-суспензия - можно привести жидкую тушь для ресниц, которая представляет собой суспензию красящих пигментов в эмульсионной основе типа «масло в воде». Благодаря наличию масляной фазы в туши, улучшается состояние ресниц, а также повышается стойкость туши за счёт создания плёнки [8].

Косметические кремы, содержащие наряду с жировыми и жироподобными веществами воду, носят название эмульсионных [9]. В основе кремов могут быть как эмульсии «масло в воде», так и эмульсии «вода в масле». Кремы на основе эмульсий «масло в воде» показаны при нормальной и жирной коже, на основе «вода в масле» - преимущественно при сухой коже. Эмульсионные кремы имеют ряд преимуществ перед чисто жировыми. Добавление воды к жировым составляющим придаёт крему приятный непрозрачный вид, белый цвет и типичную консистенцию, увеличивает эластичность крема и его охлаждающие свойства. Остающийся на коже после втирания водосодержащих кремов блеск значительно меньше, чем после втирания безводных кремов, а всасываемость жировых веществ, способных сорбироваться кожей, прямо пропорциональна содержанию воды. Все водосодержащие кремы имеют приятный вид, более эластичны, легко наносятся на кожу, по сравнению с безводными кремами; консистенция их не в такой степени зависит от температурных колебаний [7]. Косметические компании в производстве кремов отдают предпочтение косметической основе «масло в воде», то есть прямым эмульсиям [10]. Также на этой основе базируется производство косметического молочка и иных косметических средств [9].

Жидкие эмульсии, несмотря на пониженное содержание жиров, по степени смягчения кожи не уступают кремам с высоким содержанием жировых или жироподобных веществ [7]. Объясняется это тем, что кожа способна всасывать очень небольшое количество жира и для смягчения и «питания» её достаточен препарат, содержащий 4-7% жиров и жироподобных веществ. Если к тому же учесть, что жировые шарики эмульсий очень малы и легче

проникают в поры кожи и межклеточное пространство, то станет ясным, насколько эмульсионные кремы лучше чисто жировых [11].

Помимо всего вышесказанного, эмульсии имеют исключительное значение, ценное в дерматологическом отношении. В эмульгированном состоянии, соприкасаясь со сравнительно влажной поверхностью кожи, жиры не только не мешают нормальным функциям её, но придают эмульсии положительные свойства в смысле скорости всасывания в кожу и действия средства как целого комплекса [12]. Процентное соотношение в составе косметики масел и воды и их комбинация выбирается каждой косметической компанией в зависимости от конкретных задач и типа косметики. Например, крем-гели содержат порядка 3-5% масел, в то время как защитные кремы могут содержать до 70% масел [13]. В качестве еще одного примера можно привести тот факт, что для средств по уходу за кожей лица, предлагаемых на российском рынке, рецептуры кремов должны быть другими, чем традиционно используемые в Европе и Америке. В связи с резко-континентальным климатом России наиболее предпочтительными являются легкие эмульсионные композиции, порой на 90% состоящие из воды [10].

Таким образом, прямые эмульсии, в том числе с невысоким содержанием масляной фазы, являются одним из важнейших объектов косметической промышленности [14]. Разработчики косметических средств должны иметь возможность получать композиции с заданным составом, обеспечивающим функциональное предназначение средства, и желаемый потребительский вид. В настоящее время данные о поведении косметических эмульсий при введении различных ПАВ и высокомолекулярных соединений практически отсутствуют. Это связано как с тем, что составы косметических композиций подбираются эмпирически и являются коммерческой тайной каждой компании, так и с тем, что используемые ПАВ и высокомолекулярные соединения часто являются смесевыми системами, а не индивидуальными веществами, что усложняет интерпретацию получаемых разработчиками данных. Одной из основных проблем, с которыми сталкиваются технологи

при разработке новых рецептур, является проблема устойчивости эмульсионного косметического средства. В следующей главе будут рассмотрены основные моменты, играющие основную роль в обеспечении стабильности косметических эмульсий.

## **1.2. Устойчивость косметических эмульсионных систем**

В косметической промышленности предъявляются определенные требования к эмульсионным композициям, в частности, к их стабильности. Под стабильностью в данном случае подразумевается «коллоидная стабильность» (отсутствие расслаивания эмульсионной композиции при центрифугировании в течение 5 минут при частоте вращения  $100 \text{ c}^{-1}$ ) и «термостабильность» (отсутствие расслаивания эмульсионной композиции после выдержки в течение 24 часов при температуре  $40\text{-}42^{\circ} \text{ C}$ ) [15]. Композиции, удовлетворяющие данным требованиям, сохраняют свои потребительские свойства в течение срока годности, который, обычно, для косметических эмульсионных композиций составляет от 2 до 5 [16].

В общем случае в эмульсиях могут проходить такие процессы, как прямая или обратная седиментация, флокуляция, обращение фаз, коалесценция и Оствальдово созревание, что иллюстрирует схема на рисунке 1 [17-20].

Процесс седиментации происходит под действием внешних сил, таких как гравитация и центробежная сила. Под воздействием этих сил происходит осаждение (плотность капель дисперсной фазы больше плотности дисперсионной среды) или всплытие – обратная седиментация (когда плотность капель меньше плотности среды) капель эмульсии [17].

Флокуляция – объединение двух или более капель в агрегаты – является следствием действия Ван-дер-Ваальсовых сил, которые обратно пропорциональны расстоянию между каплями и зависят от константы Гамакера данной эмульсии [17]. Одним из способов преодоления Ван-дер-Ваальсовых сил является электростатическая стабилизация с использованием ионогенных поверхностно-активных веществ [21, 22]. Другим методом

является использование неионогенных ПАВ или полимеров, обеспечивающих стерическую стабилизацию эмульсии [18, 20, 23, 24].

Движущей силой Оствальдова созревания является различие между растворимостью мелких и крупных капель эмульсии. В результате этого процесса мелкие капли растворяются, а крупные увеличиваются в размерах. Различие между химическими потенциалами отличающихся по размеру капель эмульсии описывается уравнением Кельвина [17-19].

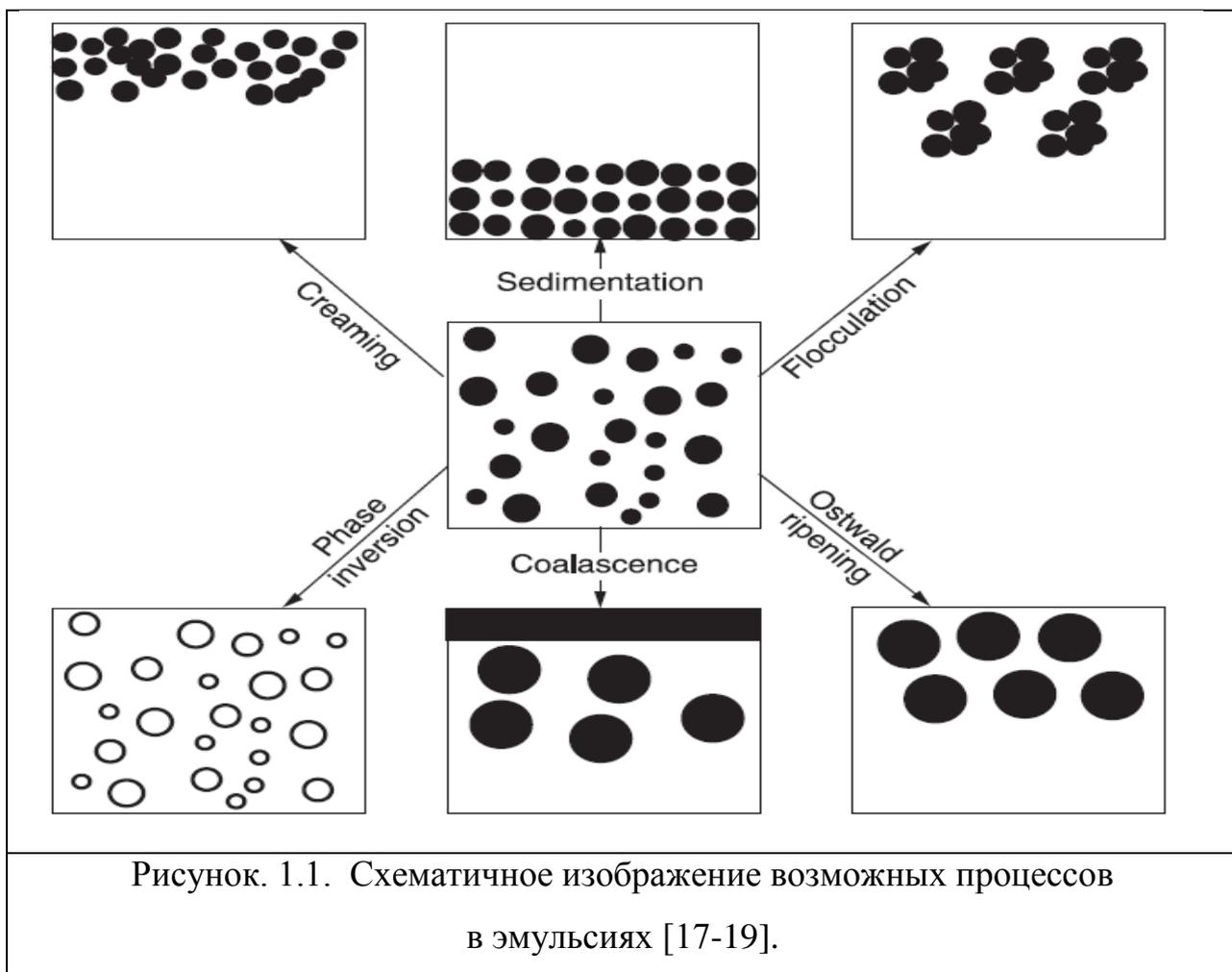
Обращение фаз, т.е. изменение типа эмульсии от прямой к обратной или наоборот, может происходить при изменении факторов, влияющих на гидрофильно-липофильный баланс системы или при увеличении концентрации дисперсной фазы [17-19, 25, 26].

Коалесценция представляет собой процесс слияния одной или нескольких капель, когда выделяются в чистом виде отдельные компоненты эмульсии. При соприкосновении двух капель эмульсии поверхностная пленка может утоньшиться и разорваться, в результате чего две или более капель объединяются вместе, образуя новую более крупную каплю, уменьшая тем самым общую площадь поверхности.

С точки зрения коллоидной химии подобное поведение эмульсий обусловлено различными видами устойчивости. Под устойчивостью дисперсных систем понимают постоянство их свойств во времени, в первую очередь дисперсности, распределения по объему частиц дисперсной фазы и межчастичного взаимодействия. Согласно классической классификации Н. П. Пескова, устойчивость лиофобных дисперсных систем, к которым относятся эмульсии, можно разделить на два вида: устойчивость к осаждению дисперсной фазы (седиментационная устойчивость) и устойчивость к агрегации частиц дисперсной фазы (агрегативная устойчивость) [27]. При этом в идеальном случае, системы, устойчивые седиментационно, могут быть агрегативно неустойчивы и наоборот.

Однако для реальных систем наблюдается тесная взаимосвязь между процессами, вызванными потерей седиментационной и/или агрегативной устойчивости. Некоторые из них далее будут рассмотрены более подробно.

Седиментационная устойчивость характеризует способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объёму [27]. В случае эмульсий, вследствие разности плотностей двух жидкостей, более лёгкая фаза стремится подняться наверх, в то время, как тяжелая фаза движется вниз. В прямых косметических эмульсиях обычно используются масла, плотность которых меньше, чем плотность воды [9, 18], поэтому наблюдается обратная седиментация - масляные капли дисперсной фазы всплывают, коалесцируют и образуют верхний слой.



При наличии агрегативной устойчивости (стабилизированных каким-либо способом капель дисперсной фазы) образовавшийся защитный слой будет

представлять собой регулярную или нерегулярную плотную упаковку стабилизированных отдельных капель дисперсной фазы (в англоязычной литературе для описания этого процесса используется англоязычный термин «creaming» [17-19]), тогда как в отсутствие агрегативной устойчивости будет наблюдаться слияние капель (коалесценция).

Устойчивость капель дисперсной фазы прямых эмульсий к обратному осаждению (всплыванию) в первую очередь зависит от их размера. В случае высокодисперсных эмульсий – от 50 до 500 нм (в зарубежной литературе часто встречается термин «наноземульсии» [17-20, 27-34]), капли дисперсной фазы участвуют в броуновском движении и седиментации практически не наблюдается [35].

Однако седиментационно-неустойчивыми могут быть и высокодисперсные системы, если в них со временем происходит формирование крупных капель, оседающих в данной среде. В случае эмульсий образование подобных крупных образований может проходить несколькими способами: за счет коалесценции, за счет флокуляции, за счет Оствальдова созревания или же за счет одновременного протекания нескольких процессов. Здесь необходимо обратить внимание на то, что при описании протекания таких процессов возможно употребление двух терминов – коалесценция (слияние) и коагуляция (слипание). Коалесценция представляет собой процесс, наиболее вероятно протекающих в эмульсиях, когда защитный слой (адсорбционный, адсорбционно-сольватный, двойной электрический и т.д.) не обладает большой механической прочностью и не препятствует слиянию капель. Коагуляция возможна в том случае, когда прочные защитные слои (например, при стабилизации высокодисперсными порошками) вокруг капель практически образуют твердую защитную оболочку вокруг капель. Такие капли представляют собой по сути твердые частицы с жидкой внутренней фазой, при сближении которых происходит слипание частиц - коагуляция.

Склонность системы к описанным процессам характеризуется агрегативной неустойчивостью. Согласно Н.П. Пескову, под агрегативной устойчивостью понимают способность системы сохранять во времени свой дисперсный состав [27].

Эмульсии относятся к лиофобным дисперсным системам, они являются термодинамически неустойчивыми за счет того, что энергия Гиббса поверхности раздела фаз (межфазной поверхности) имеет достаточно большое значение [18-20, 27]. Снижение избытка поверхностной энергии может происходить либо за счет уменьшения межфазной поверхности, либо за счет изменения межфазного натяжения путем введения дополнительных компонентов (более подробно это будет рассматриваться в следующей главе).

При имеющемся межфазном натяжении вследствие коалесценции снижается межфазная поверхность за счет увеличения размера капель, при этом уменьшается поверхностная энергия Гиббса, и повышается агрегативная устойчивость системы [19].

Первой стадией коалесценции многие авторы считают коагуляцию, в ходе которой происходит сближение частиц дисперсной фазы и их взаимная фиксация на небольших расстояниях друг от друга (на расстоянии двойного слоя), что соответствует минимуму потенциальной энергии взаимодействия частиц [23-24]. Более глубокий процесс коагуляции приводит к разрушению прослоек среды и непосредственному контакту частиц. В большинстве случаев при непосредственном контакте происходит разрушение прослойки жидкости между каплями и слияние капель (коалесценция). При коалесценции происходит переход каждого составляющего компонента из метастабильного состояния в термодинамически устойчивое [36].

По отношению к коалесценции эмульсии разделяют на две группы:

1. В разбавленных эмульсиях возможность коалесценции весьма слабо выражена вследствие малой вероятности столкновения капелек и малой эффективности таких столкновений. Поэтому эмульсии с содержанием

дисперсной фазы не более чем 0,01-0,1%, могут быть практически весьма устойчивы даже при отсутствии специальных стабилизаторов или при действии слабых стабилизирующих факторов, например в присутствии электролитов, в весьма малых концентрациях, образующих диффузные двойные слои ионов на поверхности капелек. Достаточная толщина таких слоев для разбавленных эмульсий прямого типа - м/в, обычно соответствующая к тому же высоким значениям электрокинетического потенциала, выполняет роль слабого стабилизирующего фактора, обеспечивая агрегативную устойчивость таких эмульсий. Таким образом, разбавленные эмульсии могут быть достаточно устойчивыми и при довольно высоких значениях поверхностного натяжения  $\sigma_{12}$  на межфазной границе.

2. В достаточно концентрированных эмульсиях агрегирование капелек и их коалесценция с прорывом пленок дисперсионной среды между ними протекает весьма интенсивно. Такие эмульсии не могут быть устойчивы при помощи слабых стабилизирующих факторов. Высокостойкие, вполне устойчивые концентрированные эмульсии могут быть получены образованием на поверхности всех капелек эмульсии со стороны дисперсионной среды, стабилизирующей коллоидно-адсорбционной диффузной оболочкой, механически препятствующей агрегированию и коалесценции [37].

Однако следует отметить, что в некоторых случаях коагуляция не приводит к коалесценции. Это характерно для эмульсий, в которые введены дополнительные стабилизаторы, формирующие прочный адсорбционный слой, который не разрушается при сближении капель и при их непосредственном контакте [23, 38-45].

Таким образом, для обеспечения постоянства свойств во времени прямой косметической эмульсии с исходным размером капель необходимо получить систему, сохраняющую свою агрегативную устойчивость в течение длительного времени (как минимум, в течение срока годности

косметического средства). Это может быть достигнуто при использовании соответствующих стабилизаторов, речь о которых пойдет далее.

### **1.3. Стабилизация косметических эмульсий**

Будучи типичными лиофобными системами, косметические эмульсии могут существовать только в присутствии стабилизатора. Стабилизация косметических эмульсий может происходить по следующим вариантам:

- стабилизация высокодисперсными порошками;
- стабилизация низкомолекулярными поверхностно-активными веществами;
- стабилизация высокомолекулярными соединениями [18-20, 36, 46].

При этом повышается вклад одного или нескольких факторов агрегативной устойчивости, что приводит к увеличению значения одной или нескольких составляющих потенциальной энергии взаимодействия между частицами [38, 47-51]:

-электростатической, обусловленной перекрыванием диффузных частей двойных электрических слоёв (ДЭС) при сближении частиц дисперсной фазы [52-56];

-структурной, обусловленной перекрыванием поверхностных слоёв дисперсионной среды, структурно-механические свойства которых отличаются от свойств среды в равновесном объёме [57];

-адсорбционной, связанной с наличием на межфазной поверхности адсорбционных слоёв из молекул ПАВ или полимеров, влияющих на энергию молекулярного притяжения частиц [50];

-стерической, связанной с перекрыванием адсорбционных слоёв ПАВ или полимеров при сближении частиц [58].

Возможность стабилизации эмульсий высокодисперсными порошками была открыта еще в начале XX века [59]. За последние годы появилось достаточно много публикаций, посвященных свойствам подобных эмульсий и

выявлению механизма стабилизации [60-72]. Механизм стабилизирующего действия высокодисперсных порошков заключается в образовании структурно-механического барьера [73]. В результате адгезионных взаимодействий с поверхностью частиц дисперсной фазы частицы порошка концентрируются на межфазной границе и образуют достаточно прочную пространственную коагуляционную структуру, которая обеспечивает устойчивость дисперсной системы [38]. Порошки с достаточно гидрофильной поверхностью (глина, кремнезём) стабилизируют прямые эмульсии. Гидрофобные порошки (сажа, гидрофобизированный аэросил, целлюлоза) способны к стабилизации обратных эмульсий [74-75]. Частицы порошка на поверхности каплей эмульсий располагаются так, что большая часть их поверхности находится в дисперсионной среде. Для обеспечения устойчивости эмульсии необходимо плотное покрытие порошком поверхности капли. Очевидно, что, если степень смачивания частиц порошка-стабилизатора средой и дисперсной фазой сильно различается, то весь порошок будет находиться в объёме фазы, которая его хорошо смачивает, и стабилизации не произойдёт [73, 76]. Порошки, используемые для стабилизации эмульсионных систем, должны иметь размер частиц, гораздо меньший размеров каплей эмульсии, иначе не произойдет адсорбции частиц порошка на межфазной поверхности [73]. Высокодисперсные порошки практически не используются для стабилизации косметических эмульсий, хотя такие порошки, как вигум и бентонит, иногда находят применение [8].

Стабилизация эмульсий с помощью ПАВ обеспечивается вследствие адсорбции и определённой ориентации молекул ПАВ, что вызывает снижение межфазного натяжения.

В косметической промышленности поверхностно-активные вещества для стабилизации косметических кремов эмульсионного типа называют эмульгаторами [18]. В соответствии с основными требованиями, сформулированными Коббом в работе [19], эмульгаторы должны:

- 1) уменьшать поверхностное натяжение до 5 дин/см для эмульсий, которые приготавливают перемешиванием, и до 0,5 дин/см для эмульсий, не требующих интенсивного перемешивания;
- 2) достаточно быстро адсорбироваться на каплях, создавая тонкий слой, не изменяющийся при столкновениях капель и препятствующий коагуляции и коалесценции;
- 3) иметь специфическую молекулярную структуру с полярными и неполярными группами;
- 4) хорошо растворяться в дисперсионной среде;
- 5) придавать эмульсии определенный электрокинетический потенциал;
- 6) влиять на вязкость эмульсии;
- 7) обладать эмульгирующими свойствами даже при малых количествах;
- 8) быть дешевыми;
- 9) быть безопасными в обращении и нетоксичными.

В частности, анионные ПАВ получили широкое распространение при стабилизации различных эмульсий [22, 51, 77-83], например, пищевых [22, 84-85]. Это обусловлено тем, что при низкой токсичности они обладают высоким стабилизирующим действием за счет фактора электростатического отталкивания, который усиливает действие стерического фактора при сближении двух стабилизированных капель эмульсии [24, 51, 86].

В качестве классических представителей анионных эмульгаторов в косметической промышленности следует назвать соли жирных кислот, часто называемые мылами. К анионным ПАВ также относятся алкилсульфаты, которые являются эффективными эмульгаторами, и в сочетании с соответствующими жирными спиртами служат для получения очень стабильных систем кремов. Отчасти анионный характер имеют также смешанные эфиры глицерина с жирными кислотами, лимонной или молочной кислотой. Эти смеси веществ, в зависимости от жирнокислотного

состава, дают возможность получать эмульсии от жидких до полутвёрдых, с приятным ощущением на коже [9].

К катионным ПАВ относятся соли первичных, вторичных, третичных алифатических и ароматических аминов (цетилпиридинийхлорид, бензалконийхлорид), а также соли алкизамещённых аммониевых оснований. В литературе упоминаются катионные ПАВ как стабилизаторы эмульсий [87-88], однако, при их использовании необходимо учитывать то, что катионные ПАВ – наиболее токсичные и наименее биологически разлагаемые из всех известных ПАВ [89, 90]. Многие катионные ПАВ обладают сильно консервирующими свойствами, поэтому при их использовании особое внимание следует уделять аспекту дерматологической совместимости [4]. Их применение в косметических кремах ограничено ещё и тем, что возможны взаимодействия с анионными соединениями, которые могут снижать их эмульгирующую способность [87]. Эмульсии на основе катионных эмульгаторов на коже очень легко разрушаются, что можно объяснить сильным взаимодействием с поверхностью кожи [9].

Важнейшими представителями амфотерных ПАВ, используемых в косметике, являются лецитины или фосфолипиды. Фосфолипиды как натуральные поверхностно-активные соединения способны стабилизировать эмульсии различного типа [4].

Неионогенные ПАВ не диссоциируют в водном растворе на ионы, поэтому они обладают некоторыми преимуществами по сравнению с ионогенными ПАВ: электролиты не влияют на их потребительские свойства, и они ведут себя в высшей степени индифферентно по отношению к химическим соединениям в рецептуре. Общим для этих веществ является то, что их гидрофильные группы образуются преимущественно из гидроксильных групп и полиэтиленгликолевых звеньев. Подобные ПАВ также широко распространены в качестве стабилизаторов различных эмульсий [77, 91-95]

В рецептурах косметических кремов широко используются представители неионогенных ПАВ из числа этоксилатов (полиэтиленгликолевых эфиров),

например, продукты взаимодействия оксида этилена с одноатомными жирными спиртами (стеарет-2), продукты реакции жирных кислот с полиэтиленгликолями разной длины цепи (ПЭГ-8-стеарат). Вместо звеньев этиленоксида могут применяться и другие кислородосодержащие соединения. Так, к неионогенным эмульгаторам относятся ПАВ на основе сахаров, полученные взаимодействием одной или нескольких гидроксильных групп сахарозы или глюкозидов с жирными кислотами или жирными спиртами (алкилглюкозиды). Кремовые основы на базе ПАВ – производных сахаров отличаются превосходной совместимостью с кожей. Полиглицериновые эмульгаторы, которые также относятся к неионогенным ПАВ, получают этерификацией жирных кислот полиглицеринами; такие продукты обладают хорошей эмульгирующей способностью [9, 96].

Следует отметить, что стабилизация обратных эмульсий с помощью ПАВ не ограничивается факторами, обуславливающими уменьшение межфазного натяжения. В зависимости от типа ПАВ (ионогенные, неионогенные) капельки эмульсии приобретают соответствующий заряд [86, 97-98] или на их поверхности возникают адсорбционно-сольватные слои. ПАВ, особенно с длинными радикалами, на поверхности капелек эмульсии могут образовывать плёнки значительной вязкости (структурно-механический фактор), а также обеспечивать энтропийное отталкивание благодаря участию радикалов в тепловом движении [4].

При концентрациях значительно выше ККМ под влиянием растворителя ПАВ способны образовывать так называемые мезофазы [99]. Это жидкокристаллическое агрегатное состояние объединяет свойства жидкостей со свойствами твёрдых тел. В зависимости от расположения участвующих агрегатов в пространстве и по отношению друг к другу, различают кубическую, гексагональную и ламеллярную фазы [100, 101]. Жидкокристаллические структуры вносят существенный вклад в стабилизацию эмульсий [9, 101]. Влияние жидкокристаллических структур на агрегативную устойчивость эмульсионных систем объясняется

изменением реологических свойств межфазного слоя, повышенной лиофилизацией поверхности раздела фаз [9, 10, 100, 101].

Для практических целей необходимо выбрать ПАВ, предопределяющее нужную устойчивость эмульсии и стабилизирующее определенное количество дисперсной фазы. Следует также определить, в каких концентрационных пределах данное ПАВ является стабилизатором [77]. Кроме того, существует ряд показателей, которыми необходимо задаться, учитывая целевое назначение эмульсии. К ним относятся: время жизни, дисперсность, тип эмульсии, химические свойства ПАВ [20].

При выборе конкретного ПАВ необходимо учесть тип эмульсии (м/в или в/м), который определяется и геометрией молекулы, и энергетикой ее взаимодействия с фазами [102].

На настоящий момент для теоретического выбора ПАВ едва ли не единственной возможностью является система ГЛБ (гидрофильно-липофильный баланс). Если число ГЛБ заключено в пределах 3-6, образуется обратная эмульсия в/м. Эмульгаторы с числом ГЛБ, равным 8-13, дают прямую эмульсию м/в. Изменяя природу эмульгатора и его концентрацию, можно добиться обращения фаз эмульсии. Известно, что изомеры ПАВ с разветвленными алифатическими цепями стабилизируют обратные эмульсии, а с нормальными – прямые. Однако эта система, а также ее модификации позволяет предсказать лишь тип получаемой эмульсии, да и то только с энергетических позиций, то есть не учитывает особенности строения ПАВ [103].

Имеется достаточное количество ПАВ самых различных классов с примерно одинаковой эмульгирующей способностью. Однако при выборе их следует учитывать физико-химические свойства всей системы и область применения эмульсии. Так, в кислой среде должны применяться катионоактивные эмульгаторы, а в щелочной – анионоактивные. Если в полярной фазе присутствует значительное количество солей, то лучше использовать неионогенные эмульгаторы, как и при колебаниях рН среды [104]. Нужно

принимать во внимание возможное химическое взаимодействие между ПАВ и компонентами фаз (например, гидролиз, комплексообразование), а также биологическую активность ПАВ [20].

Очень часто для стабилизации эмульсий используют смеси ПАВ. Как правило, возможность регулирования свойств эмульсий, в частности, повышении их устойчивости, в таком случае значительно шире по сравнению с индивидуальными ПАВ. Это объясняется межмолекулярным (ассоциативным) взаимодействием ПАВ на межфазной границе с образованием более плотной и упорядоченной упаковки молекул на поверхности [105]. При подборе смеси ПАВ важно учитывать геометрию молекул. Наиболее эффективными смешанными стабилизаторами являются смеси ионогенных и неионогенных ПАВ, причем чаще всего используются смеси анионных и неионогенных ПАВ [106].

В работе Перегудовой Л.И. [107] было показано, что смесь ионогенного ПАВ (алкилбензолсульфоната натрия) и неионогенного ПАВ (проксанола-228) более поверхностно-активна, чем каждое из исследованных ПАВ. В присутствии смеси ПАВ на межфазной границе образуется смешанный адсорбционный слой, что приводит к увеличению сродства межфазного слоя к сосуществующим фазам. В работе Мухтаровой С.Э. [108] отмечено, что введение вспомогательных со-ПАВ сопровождается увеличением адсорбции основного ПАВ и снижением межфазного натяжения. Опубликованы работы, касающиеся стабилизации эмульсий смесями высокомолекулярных и низкомолекулярных ПАВ [109-111], несколько работ посвящено стабилизации эмульсий смесями ПАВ и протеинов [79, 91].

Интересно отметить тот факт, что поверхностные свойства природных высокомолекулярных соединений можно изменить путём их модификации низкомолекулярными ПАВ, при этом получают новые ПАВ [110]. Так, в работе [111] изучалась стабилизация эмульсий комплексами желатины с додецилсульфатом натрия: было показано, что межфазные адсорбционные слои, образованные такими комплексами, имеют меньшую толщину и

повышенную прочность, по сравнению с теми, которые формируются макромолекулами желатины.

Еще одним способом дополнительной стабилизации эмульсий является введение в композицию структурообразующих веществ.

Структурообразователи - компоненты первостепенной значимости для разработки косметических рецептур. Их физико-химические свойства и агрегатное состояние непосредственно влияют на консистенцию и устойчивость всей структуры косметического препарата, определяют его реологические и качественные характеристики, способствуют созданию требуемой текстуры и заданной физической формы композиции.

Таковыми веществами являются полимеры, различные воски растительного и животного происхождения, гидрогенизированные растительные масла, силиконы и их производные, поверхностно - активные и желирующие вещества, синтетические первичные высшие жирные спирты, синтетические полупродукты типа эфиров высокомолекулярных спиртов и высших карбоновых кислот [28].

Основная цель косметического структурообразователя – улучшить ощущение или внешний вид продукта за счет увеличения его вязкости. В дополнение к основной функции загустителя добавляются, как правило, для того, чтобы:

- изменить реологию продукта, таким образом создавая требуемые характеристики течения при применении сдвига;
- увеличить стабильность косметических эмульсий за счет повышения вязкости внешней фазы, таким образом понижая вероятность расслоения фаз.

Одними из широко используемых структурообразователей в косметических эмульсиях являются первичные жирные спирты, к примеру, цетеариловый спирт. Торговый цетеариловый спирт представляет собой твердый продукт, который обычно состоит на 50 % из стеарилового спирта (C<sub>18</sub>) и на 50 % из цетилового спирта (C<sub>16</sub>).

Цетеариловый спирт устойчив к действию кислорода воздуха и света и не подвержен автоокислению. Он не разрушается кислотами и щелочами. При нагревании цетеариловый спирт плавится в интервале 48-59<sup>0</sup>С с образованием прозрачной бесцветной жидкости. Эта смесь жирных спиртов не обладает ярко выраженными эмульгирующими свойствами, но улучшает способность впитывания воды основами кремов и мазей. Она повышает вязкость эмульсионных систем типа масло/вода, а тем самым и их стабильность вне зависимости от значения рН. Поэтому цетеариловый спирт часто служит регулирующим консистенцию фактором для косметических и фармацевтических препаратов.

На сегодняшний день доступно множество различных типов косметических структурообразователей и их выбор зависит от типа продукта, который должен быть загущен, а также от типа реологии, требуемой в конечном продукте. Следует учесть, что сырьевые материалы, которые могут действовать в качестве эффективных загустителей в одних косметических системах, в других могут вызывать сильное разжижение и нестабильность [28].

При использовании полимеров в качестве структурообразователей эмульсий, наблюдается дополнительная стабилизация дисперсной фазы, причем она может происходить за счет влияния различных факторов.

Реологические свойства межфазных слоёв высокомолекулярных поверхностно-активных веществ обеспечивают стабилизацию эмульсий за счёт структурно-механического барьера по Ребиндеру [112, 113]. По мнению Щукина Е.Д., стабилизацию дисперсных систем высокомолекулярными веществами следует рассматривать в рамках модели стерической стабилизации [114]. Измайлова В.Н. считает, что стерическую стабилизацию можно рассматривать как частный случай действия структурно-механического барьера, когда жидкообразный адсорбционный слой стабилизатора оказывается высоковязким [115]. Условием эффективной пространственной стабилизации является прочное закрепление полимерных

молекул на границе раздела фаз. Особенно эффективная пространственная стабилизация достигается с полимерами, которые далеко распространяются в непрерывную фазу и присутствуют в высокосольватированном виде. Эффективными стабилизаторами являются полимеры, при использовании которых, наряду с пространственной стабилизацией, происходит сильное снижение межфазного натяжения.

В прямых эмульсиях при использовании заряженных макромолекул можно добиться электростатического отталкивания, в результате чего происходит стабилизация также и за счёт электростатического фактора [116-119]. Для подобного рода стабилизирующего действия в литературе применяется термин «электростерическая стабилизация», которая наиболее детально изучена при стабилизации латексов [120-123]. В качестве таких полимеров для стабилизации эмульсий применяются белки, которые являются высокомолекулярными амфолитными ПАВ [115, 124-126] с уникальным набором вязкоупругих свойств [127] или их смеси с другими веществами, например, полисахаридами [128]. Эмульгирующее действие высокомолекулярных веществ, а также их действие как защитных коллоидов можно объяснить и энтропийным фактором [51, 129].

Таким образом, регулируя вязкость и другие реологические свойства косметических эмульсий путем введения в композицию структурообразующих веществ, можно добиться дополнительной стабилизации эмульсионных систем, поскольку кроме электростатического и адсорбционно-сольватного фактора не малую роль в стабилизации эмульсий играет структурно-механический и гидродинамический фактор.

#### **1.4. Реологические свойства эмульсий**

Реологическому поведению косметических эмульсий уделяют большое внимание, поскольку именно реологические свойства определяют такие характеристики как стабильность (агрегативная и седиментационная

устойчивость) и потребительский вид (состояние, удобное для практического применения).

При интерпретации реологических данных для эмульсий следует принимать во внимание влияние, которое оказывают различные составные части эмульсии (дисперсная фаза, дисперсионная среда, эмульгирующие агенты и дополнительные стабилизаторы - пигменты, неорганические соединения, и пр.).

Для прямых косметических эмульсий на их реологическое поведение наибольшее влияние будут оказывать такие факторы как:

- физические и химические свойства дисперсионной среды и дисперсной фазы (вязкость, полярность, рН, концентрация электролита и пр.);
- физические и химические свойства эмульгатора (полярность, концентрация и растворимость в дисперсионной среде и дисперсной фазе и пр.), которые обуславливают строение межфазного адсорбционного слоя
- размер и характер распределения капель;
- объемная доля дисперсной фазы;
- гидродинамическое взаимодействие между каплями дисперсной фазы;
- коагуляция (флокуляция) капель дисперсной фазы;
- взаимодействие и межфазное натяжение между двумя жидкими фазами.

Следует учесть, что на практике эти факторы не действуют индивидуально, одновременно могут действовать два и более факторов, причем, общий эффект отличается по величине от суммы индивидуальных вкладов.

Реология эмульсий имеет ряд отличий от реологии таких хорошо изученных объектов, как суспензий [17, 130-134] и растворов высокомолекулярных соединений [135-138]. В первую очередь это обусловлено строением межфазной границы жидкость-жидкость, на которой адсорбированы ПАВ и/или полимеры. Такая граница не является «жесткой» и может деформироваться при концентрациях дисперсной фазы и/или при определенных напряжениях сдвига [17, 18]. При этом эмульгаторы создают «третью фазу» в форме слоя, адсорбированного вокруг капель, который

видоизменяет силы когезии между каплями дисперсной фазы, а также силы взаимодействия между каплями и дисперсионной средой.

Во многих эмульсиях капли дисперсной фазы окружены слоем эмульгатора, который проявляет при сдвиге вязкоэластичные свойства [139-141]. Если эта пленка противодействует возрастанию равновесного межфазного натяжения при увеличении площади поверхности, то капли ведут себя как твердые сферы и отношение вязкости дисперсионной среды к вязкости дисперсной фазы не влияет на относительную вязкость эмульсии.

Влияние вязкости, проявляющейся при сдвиге межфазной пленки и ее поверхностной вязкости, которая является двумерным эквивалентом объемной вязкости учитывается уравнением [142]:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + \frac{\alpha \left[ \eta_{\text{д.ф.}} + \frac{2}{5} \eta_{\text{д.с.}} + \frac{2(2\eta_{\text{пл.Р}} + 3\eta_{\text{пл.С}})}{5r} \right] \varphi}{\eta_{\text{д.ф.}} + \eta_{\text{д.с.}} + \frac{2(2\eta_{\text{пл.Р}} + 3\eta_{\text{пл.С}})}{5r}} \quad (1.1)$$

где  $\alpha$  – постоянная, в случае эмульсий имеющая смысл характеристической вязкости эмульсии;  $\eta_{\text{д.ф.}}$  – вязкость дисперсной фазы;  $\eta_{\text{д.с.}}$  – вязкость дисперсионной среды;  $\eta_{\text{пл.Р}}$  – вязкость, проявляющаяся при сдвиге межфазной пленки;  $\eta_{\text{пл.С}}$  – поверхностная вязкость.

Было показано, что вязкая межфазная пленка оказывает влияние, которое эквивалентно увеличению вязкости дисперсной фазы на величину  $\frac{2(2\eta_{\text{пл.Р}} + 3\eta_{\text{пл.С}})}{5r}$ . Для разбавленных прямых эмульсий величина  $(2\eta_{\text{пл.Р}} + 3\eta_{\text{пл.С}})$  лежит в интервале  $(0,95-0,014) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  [20].

Следует отметить, что эмульгаторы прямых эмульсий образуют пленку с низкой вязкостью, в отличие от эмульгаторов для обратных эмульсий, которые образуют пленку с высокой вязкостью [36]. Обобщая все вышесказанное, можно предположить, что в случае прямых косметических эмульсий наличие межфазного слоя не будет кардинально влиять на реологическое поведение эмульсий.

При выборе моделей и уравнений, описывающих реологическое поведение эмульсий, принципиальное значение имеет концентрация дисперсной фазы. Различают разбавленные эмульсии (концентрация дисперсной фазы меньше, чем 1-5% об.), слабokonцентрированные эмульсии (концентрация дисперсной фазы не превышает 40-50% об.); концентрированные эмульсии (концентрация дисперсной фазы более, чем 40-50% об.) и высококонцентрированные эмульсии (концентрация дисперсной фазы более, чем 65-70% об.).

Разбавленные эмульсии обычно являются ньютоновскими жидкостями, при повышении концентрации дисперсной фазы их реологическое поведение изменяется. В настоящее время принята следующая классификация видов неньютоновского течения [143]:

- если при предельно низких значениях скорости сдвига наблюдается течение, но эффективная вязкость уменьшается при увеличении скорости сдвига (или напряжении сдвига), то жидкость называют псевдопластичной, а явление уменьшения вязкости часто называют сдвиговым разжижением;
- если течение жидкости описывается уравнением, которое содержит предельное напряжение сдвига, то жидкость называют пластичной или нелинейно пластичной;
- если для жидкости характерна постоянная дифференциальная вязкость, то ее называют идеальной пластичной жидкостью, или жидкостью Бингама;
- если вязкость жидкости возрастает с увеличением скорости сдвига или напряжения сдвига, то ее называют дилатантной.

На рисунке 2 представлены возможные кривые течения и кривые вязкости [143]. Соответственно, для описания различных видов кривых используются различные реологические модели. Поскольку данная работа посвящена получению прямых косметических эмульсий с концентраций дисперсной фазы не превышающей 10-15% об., то основное внимание будет уделено

реологическим свойствам разбавленных и слабо концентрированных эмульсий.

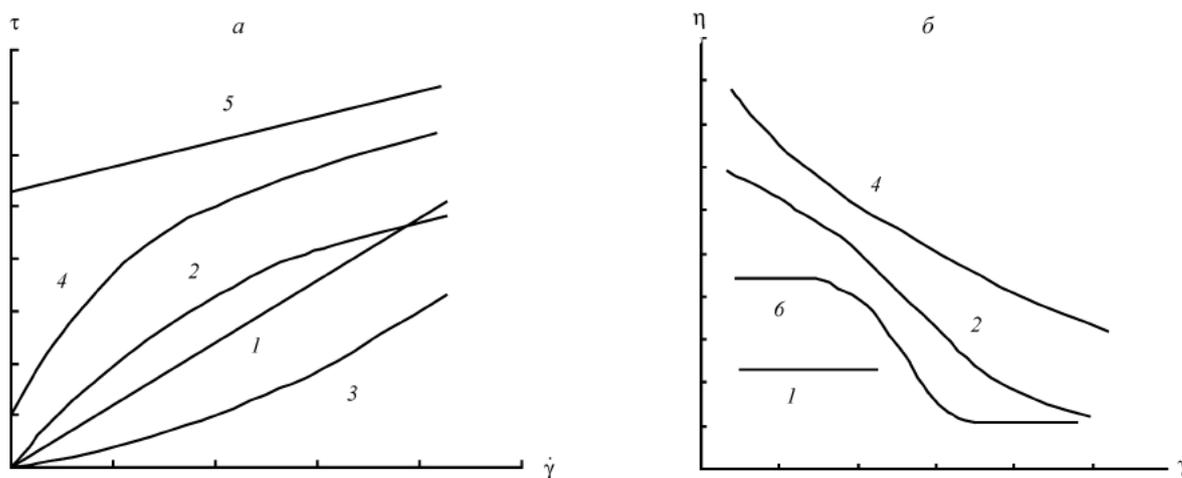


Рисунок 1. 2. Кривые течения (а) и кривые вязкости (б) для типичных видов течения [143]: 1 – ньютоновское течение; 2 – псевдопластичное поведение; 3 – дилатантное поведение; 4 – нелинейное пластичное поведение с предельным напряжением сдвига; 5 – идеальное пластичное течение Бингама; 6 – поведение системы с ньютоновским течением и сдвиговым разжижением в области высоких значений скорости сдвига.

К разбавленным эмульсиям, в которых вязкость дисперсной фазы больше, чем вязкость дисперсионной среды (прямые эмульсии), при концентрации масла не превышающей 1% об. можно применить уравнение Эйнштейна, справедливое для ньютоновских жидкостей [17, 20, 144]:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + \alpha\varphi \quad (1.2)$$

где  $\varphi$  – объемная доля дисперсной фазы,  $\eta_{\text{отн}}$  – относительная вязкость,  $\alpha$  – коэффициент, равный характеристической вязкости, значение которой для дисперсии твердых сфер равно 2,5.

Это уравнение справедливо при условии, что отсутствует взаимодействие между каплями, разделяющее их расстояние значительно превосходит их

диаметр, отсутствует скольжение у межфазной поверхности раздела, и вязкость эмульсии возрастает при рассеянии энергии или вязком торможении, возникающем при видоизменении движения жидкости вблизи поверхности капель. Еще одним допущением является то, что пленка любого эмульгатора вокруг капель не препятствует передаче тангенциального и нормального напряжений от дисперсионной среды к дисперсной фазе [17-20, 133, 145-146].

Для эмульсий, в которых дисперсная фаза представлена жидкостью, вязкость которой меньше, чем вязкость дисперсионной среды, относительная вязкость будет меньше, чем предсказывает уравнение Эйнштейна. Для ее корректной оценки характеристическую вязкость в уравнении (1.2) рассчитывают следующим образом [17-20, 147]:

$$\alpha = [\eta] = 2,5 \frac{\eta_{д.ф.} + 0,4\eta_{д.с.}}{\eta_{д.ф.} + \eta_{д.с.}} \quad (1.3)$$

где  $\eta_{д.ф.}$  – вязкость дисперсной фазы,  $\eta_{д.с.}$  – вязкость дисперсионной среды.

Уравнение Эйнштейна справедливо при условии, что в системе не происходит взаимодействия между частицами дисперсной фазы. Следует отметить, что лимитирующее значение объемной доли зависит от размера капель дисперсной фазы [20].

В том случае, когда концентрация капель превышает 1% об., взаимодействие между каплями возрастает, благодаря более тесному сближению принадлежащих им линий течения в дисперсионной среде (броуновскому движению), которые в конце концов частично совпадают. При этом общая вязкость эмульсии не является больше суммой эффектов, вызванных индивидуальными каплями. Вклад гидродинамического взаимодействия и взаимодействия между каплями существенно возрастает с уменьшением размеров капель эмульсии.

Общий вид уравнения можно представить многочленом следующего вида [17-20]:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + \alpha\varphi + \beta\varphi^2 + \gamma\varphi^3 + \delta\varphi^4 + \dots \quad (1.4)$$

Второй член уравнения (1.4) представляет собой так называемый «предел Эйнштейна», и значения коэффициента  $\alpha$  обычно лежат в интервале от 2 до 5. Третий член учитывает вклад гидродинамического взаимодействия между двумя телами. Значения коэффициента  $\beta$  изменяется в достаточно широких пределах, например, 6,2 (уравнение для твердых сфер, соблюдающееся при концентрации дисперсной фазы от 1 до 20% об.) [14, 17, 20]. Четвертый член уравнения учитывает вклад взаимодействия между несколькими телами и его значения встречаются в литературе достаточно редко.

Большинство уравнений для расчета вязкости эмульсий не включают в себя непосредственно размер капель. Оценить влияние размера капель можно для очень разбавленных эмульсий:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + 2,5 \frac{\eta_{\text{д.ф.}} + 0,4\eta_{\text{д.с.}} + \frac{2\eta_{\text{д.ф.}}\eta_{\text{д.с.}}}{K} \left(\frac{1}{r}\right) \varphi}{\eta_{\text{д.ф.}} + \eta_{\text{д.с.}}} \quad (1.5)$$

Размер капель оказывает сильное влияние на вязкость псевдопластических обратных эмульсий, стабилизированных неионными эмульгаторами, в частности, для обратных эмульсий наблюдается увеличение эффективной вязкости при уменьшении диаметра капель менее 2 мкм. Однако следует уточнить, что эффект существенного увеличения вязкости при уменьшении размеров капель в прямых эмульсиях наблюдается только при объемной концентрации масла выше 50% об. [20], что существенно превышает значение объемной доли масляной фазы в исследуемых косметических эмульсиях.

При дальнейшем увеличении объемной концентрации (выше 20% об.) зависимость относительной вязкости эмульсии от объемной концентрации принимает сложный вид, приведенный на рисунке 3 [17-19].

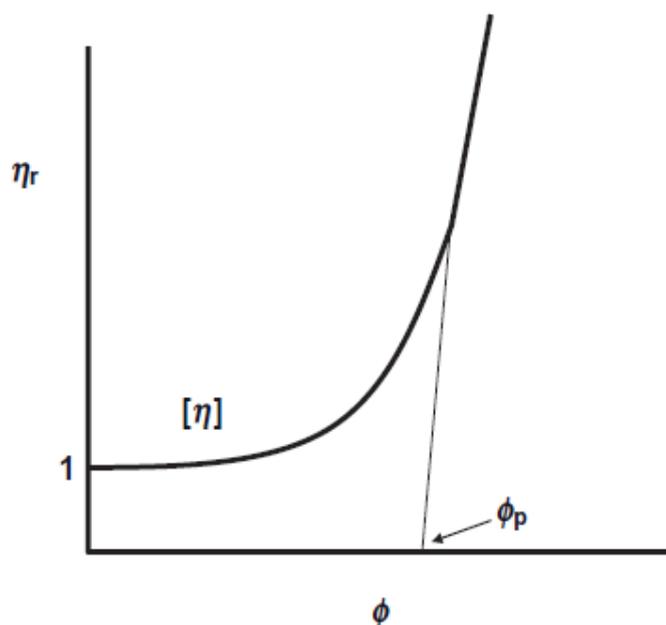


Рисунок 1. 3. Схематичное изображение зависимости относительной вязкости эмульсии от объемной концентрации дисперсной фазы [17].

Для описания вязкости слабоконцентрированных эмульсий можно использовать такие уравнения как:

1) уравнение, предложенное Бринкманом [20], в котором, при условии, что капли двигаются независимо друг от друга,  $\alpha = 2,5$ ; тогда как при наличии агрегации  $\alpha > 2,5$ :

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{1}{(1 - \varphi)^\alpha} \quad (1.6)$$

2) полуэмпирическое уравнение Догерти-Кригера [143, 147-149]:

$$\eta_{\text{отн}} = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_{\text{max}}}\right)^{-[\eta]\varphi_{\text{max}}} \quad (1.7)$$

где  $\varphi_{\max}$  – объемная концентрация дисперсной фазы, соответствующая плотной упаковке частиц,  $[\eta]$  – характеристическая вязкость.

3) уравнения Пала [95, 150-151]:

$$\eta_{\text{отн}} \left[ \frac{2\eta_{\text{отн}} + 5 \frac{\eta_{\text{д.ф.}}}{\eta_{\text{д.с.}}}}{2 + 5 \frac{\eta_{\text{д.ф.}}}{\eta_{\text{д.с.}}}} \right]^{1/2} = \exp \left[ \frac{2,5\varphi}{1 - \frac{\varphi}{\varphi_{\max}}} \right] \quad (1.8)$$

$$\eta_{\text{отн}} \left[ \frac{2\eta_{\text{отн}} + 5 \frac{\eta_{\text{д.ф.}}}{\eta_{\text{д.с.}}}}{2 + 5 \frac{\eta_{\text{д.ф.}}}{\eta_{\text{д.с.}}}} \right]^{1/2} = \left[ 1 - \frac{\varphi}{\varphi_{\max}} \right]^{-25\varphi_{\max}} \quad (1.9)$$

При дальнейшем повышении концентрации дисперсной фазы (обычно выше 40-50% об., но при малых размерах капель возможны меньшие значения) течение эмульсий становится псевдопластическим и даже незначительное увеличение концентрации приводит к резкому увеличению вязкости эмульсии [20]. Это обусловлено тем, что при увеличении объемной доли растет число агрегатов капель, которые при определенных условиях могут связываться в непрерывную сетку. При низких скоростях сдвига, не вызывающих серьезных изменений в их структуре, каждый агрегат ведет себя как отдельная сфера с объемом, превышающим сумму объемов составляющих его капель, потому что внутри структуры удерживается некоторое количество дисперсионной среды.

Математические уравнения для описания реологического поведения подобных эмульсий можно условно разделить на два типа:

1) уравнения, включающие в себя значение предельного напряжения сдвига ( $P_x$ ), общий вид которых выражается следующим образом:

$$P^m = P_x^m + \eta_x^n \dot{\gamma}^n \quad (1.10)$$

К ним относятся уравнения Оствальда-Вейля [143, 152-153], Гершеля-Балкли [143, 154-156], Шульмана [143, 155], модель Кэссона [143, 154, 157-159] и пр.

Другое общее выражение для кривой течения, не содержащее предельного напряжения сдвига ( $P_x$ ) имеет вид:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta(0) - \eta_{\infty})f(\dot{\gamma}) \quad (1.11)$$

где функция, зависящая от скорости деформации, равна 1 при скорости деформации, стремящейся к нулю, и равна нулю при скорости деформации, стремящейся к бесконечности.

К подобным уравнениям относится ранее приведенное уравнение Догерти-Кригера [143, 147-149], модель Кросса [143, 156, 158-162], уравнение Эйринга [143] и его модификации.

Вязкость прямых косметических эмульсий обычно невелика и используемых концентраций дисперсной фазы недостаточно для того, чтобы обеспечить потребительские свойства. С целью повышения вязкости в подобные эмульсии вводят так называемые структурообразователи. Структурообразователи часто представляют собой вещества, растворимость которых в масляной фазе намного больше, чем в водной. В качестве такого примера можно привести цетеариловый спирт [4, 13]. В настоящий момент данные о распределении структурообразователей в объеме капель дисперсной фазы, в объеме дисперсионной среде и в межфазном слое очень ограничены. В основном, подбор структурообразователя и его концентрации для каждой косметической композиции осуществляется экспериментально.

Для характеристики контактов, возникающих между элементами, образующими структурную сетку в косметических эмульсиях, можно использовать такую величину, как прочность единичного контакта ( $\bar{F}_1$ ). Кроме того, что эту величину можно использовать в качестве сравнительной характеристики, она позволяет оценить тип межчастичных контактов (см. табл. 1).

Возможные типы межчастичных контактов [27].

Тип контакта	Коагуляционный	Атомный	Фазовый
Обратимость	Обратимые	Обратимые	Необратимые
Расстояние, на котором происходит фиксация части	Через прослойку среды	Непосредственный контакт между частицами	Срастание частиц
$\bar{F}_1, \text{ Н}$	$10^{-11} - 10^{-9}$	$10^{-9} - 10^{-6}$	$> 10^{-6}$

Было показано, что реологические параметры эмульсий зависят от прочности единичного контакта между частицами дисперсной фазы сопоставимо с влиянием объемной доли дисперсной фазы и размера частиц [154].

Наличие данных о прочности единичного контакта между частицами дисперсной фазы позволяет оценить величину такой механической характеристики структурированной системы как прочность структуры  $P_c$  ( $\text{Н/м}^2$ ), которая определяет способность системы сопротивляться разрушению под действием внешних напряжений [154]. Для дисперсных систем с узким распределением частиц по размерам прочность структуры обуславливается совокупностью сил сцепления частиц в местах их контакта, их числом на единицу поверхности разрушения  $\chi$  ( $\text{м}^{-2}$ ). В таком аддитивном приближении:

$$P_c \approx \chi \bar{F}_1 \quad (1.12)$$

Величина  $\chi$  определяется геометрией системы, прежде всего размером частиц и плотностью их упаковки:

$$\chi = \frac{1}{4} R^2 b^2 \quad (1.13)$$

где  $R$  – радиус частицы,  $b$  – структурный параметр, зависящий от плотности упаковки, т.е. от объемной доли дисперсной фазы [154].

Для расчета прочности единичного контакта на основе экспериментальных реологических данных одной из самых простых моделей является микрореологическая модель В. Куна [145, 154, 163-165]. В ней учитывается два вида сил, действующих на агрегаты частиц: гидродинамические, направленные на их разрушение, и поверхностные, приводящие к возникновению контактов между частицами и образованию пространственной структуры. Если гидродинамические силы превышают силу сцепления частиц, то агрегаты разрушаются, что приводит к появлению в системе агрегатов меньших размеров. В случае преобладания поверхностных сил размеры агрегатов увеличиваются в результате их коагуляции. При равенстве поверхностных и гидродинамических сил в потоке устанавливается тиксотропное равновесие, при котором каждой скорости сдвига соответствует определенный размер кинетических единиц. Расчет прочности единичного контакта между частицами проводят по следующему уравнению:

$$P_T = \frac{\varphi \bar{F}_1}{6\pi R^2} \quad (1.14)$$

где  $P_T$  – предел текучести по Бингаму.

На кривых течения в переходной области сдвиговых напряжений ( $P < P_k < P_m$ ) имеется линейный участок, который хорошо описывается уравнением Бингама. Экстраполяция этого участка до пересечения с осью абсцисс позволяет определить величину предела текучести  $P_T$ , которая, так же как и  $P_k$  и  $P_m$ , определяется числом и прочностью межчастичных контактов [27].

Таким образом, для оценки прочности единичного контакта между элементами структурной сетки косметических эмульсий необходимо экспериментально определить предел текучести, то есть способность материала сопротивляться разрушению под действием внешних напряжений при сдвиге [154]. Эти результаты могут быть полезны оценке

потребительских свойств, таких как, например, легкость распределения по коже, растекаемость, впитываемость и т.д.

Подводя итог всему вышесказанному, можно отметить, что при разработке рецептур косметических эмульсий необходимо учитывать совокупность факторов, обеспечивающих как стабильность композиций, так и высокие потребительские характеристики.

### **1.5. Выводы из литературного обзора.**

1. Косметические эмульсии являются одним из наиболее распространенных видов косметической продукции. В настоящее время идет постоянная разработка новых композиций с заданными и улучшенными потребительскими характеристиками. Особенное внимание уделяется проблемам устойчивости косметических эмульсий и подбору эффективного стабилизатора.

2. В качестве стабилизаторов косметических эмульсий наиболее часто используются ПАВ и их смеси. Подбор оптимальных соотношений анионного и неионного ПАВ, концентраций ПАВ-структурообразователей открывает широкие возможности для получения композиций с заданными свойствами— размерами эмульсионных капель, степенью их полидисперсности и содержанием масляной фазы.

3. Рецептуры эмульсионных косметических средств зачастую базируются на многочисленных экспериментальных данных, что значительно затрудняет и удорожает выпуск композиций с участием новых типов стабилизаторов, масел и других активных компонентов. Разработка научно-обоснованного подхода к созданию новых рецептур требует знаний о коллоидно-химических свойствах, как исходных компонентах, так и конечных косметических эмульсиях. Однако в настоящее время такие сведения для косметических эмульсий (в отличие от пищевых и нефтяных) немногочисленны и отрывочны.

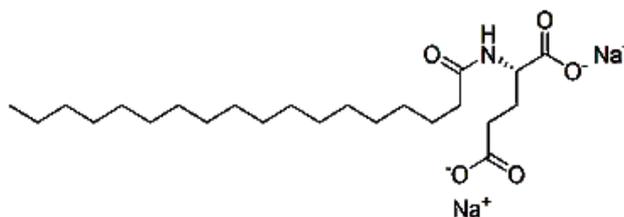
## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основными критериями выбора компонентов для получения модельной косметической эмульсии можно назвать чистоту и индивидуальность соединений, а также их доступность и возможность использования в реальных косметических продуктах. Учитывая тот факт, что практическая любая косметическая эмульсия стабилизирована смесями ПАВ, в качестве объектов исследования были выбраны анионные и неионные ПАВ, представляющие собой индивидуальные соединения. Помимо этого, предполагалось, что изучаемая эмульсия будет прямой (масло-вода, в/м), поэтому большинство выбираемых ПАВ являлось водорастворимыми. Масляную фазу представлял каприловый/каприновый триглицерид, в качестве регулятора вязкости (структурообразователь) был выбран цетеариловый спирт. Более подробно и обоснованно выбор компонентов рассмотрен в следующем разделе – результаты эксперимента и их обсуждение, здесь же приводятся лишь некоторые физико-химические характеристики.

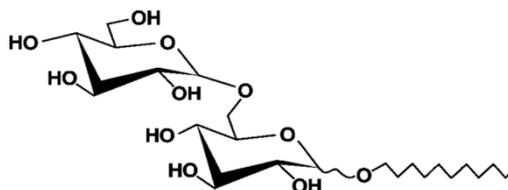
*Поверхностно-активные вещества (производитель фирма BASF):*

Стеароилглутамат натрия (торговое название Eumulgin SG) – анионное ПАВ - белый сыпучий порошок, растворимый в воде. Молекулярная масса  $M \sim 435$  г/моль. Плотность  $\rho(20^\circ\text{C}) = 953$  кг/м<sup>3</sup>.

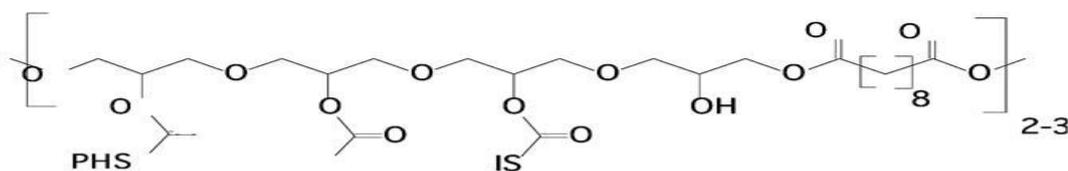


Алкил (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>) глюкозид (торговое название - Plantacare 818 Up) – неионное ПАВ - вязкая непрозрачная жидкость, представляющая собой водный раствор глюкозида жирных спиртов C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>. Умеренно растворяется в

воде и хлороформе, плохо растворяется в этиловом спирте и парафиновом масле, практически не растворяется в петролейном и этиловом эфирах. Молекулярная масса  $M \sim 390$  г/моль. Плотность  $\rho(20^\circ\text{C}) = 860$  кг/м<sup>3</sup>.



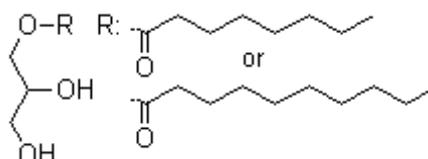
Полиглицерил-4-диизостеарат (торговое название Lameform TGI) – неионное ПАВ - при комнатной температуре представляет собой мутную желтоватую жидкость. Хорошо растворяется в парафиновом масле, этиловом спирте, петролейном и этиловом эфирах, хлороформе; практически не растворяется в воде. Молекулярная масса  $M \sim 750$  г/моль. Плотность  $\rho(20^\circ\text{C}) = 958$  кг/м<sup>3</sup>.



**PHS: Polyhydroxystearic Acid**  
**IS: Isostearic Acid**

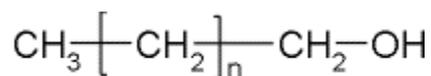
*Масляная фаза (производитель фирма BASF):*

Каприловый/каприновый триглицерид (торговое название Myritol 312) – прозрачное, слегка желтоватое полярное масло без запаха. Практически нерастворимо в воде, хорошо растворимо в этиловом эфире, хлороформе, петролейном эфире, этиловом спирте и парафиновом масле. Плотность  $\rho(20^\circ\text{C}) = 943-950$  кг/м<sup>3</sup>.



*Структурообразователь (производитель фирма BASF):*

Цетеариловый спирт (торговое название Lanette O) – белое или слегка желтоватое воскообразное вещество. Хорошо растворяется в хлороформе, этиловом эфире и этиловом спирте; практически не растворяется в петролейном эфире, парафиновом масле и воде. Молекулярная масса  $M \sim 260$  г/моль.



$$n = 14 \div 16$$

Помимо основных компонентов модельной эмульсии, перечисленных выше, в работе использовались: неорганические соли – нитрат натрия ( $\text{NaNO}_3$ ), нитрат цинка ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), нитрат серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) – выступающие в качестве электролитов; растворы аммиака ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) – для регулирования величины pH. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.» и дополнительной очистке не подвергались.

Для получения биологически добавок – гидрозолей – нитраты серебра и цинка подвергались восстановлению и гидролизу, соответственно. Выбор именно этих солей базировался на том, что наночастицы металлического серебра и наночастицы оксида цинка, согласно литературным данным, проявляют достаточно высокую антибактериальную активность [166] и уже входят в состав некоторых композиций как косметического, так и медицинского профиля.

## 2.2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.2.1. Определение поверхностного и межфазного натяжения

Межфазное натяжение в системе вода/масло измеряли методом объема-веса капли на сталагмометре. Прибор представляет собой платформу, которая перемещается и выдавливает из шприца жидкость с контролируемым расходом. Капилляр шприца радиусом  $r$  выполнен из нержавеющей стали или тефлона.

Метод объема-веса капли основан на взаимосвязи межфазного натяжения и массы капель, отрывающихся под действием гравитации. Масса капли, падающей с капилляра радиусом  $r$ , связана с межфазным натяжением  $\sigma$  уравнением Тэйта:

$$mg = 2\pi r\sigma = V(\rho_1 - \rho_2)g, \quad (2.1)$$

где  $m$  – масса капли,  $g$  – ускорение свободного падения,  $V$  – объем капли,  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности контактирующих жидких фаз.

Шприц заполняют более тяжелой фазой (в данном случае – водным раствором ПАВ), ячейку – более легкой (маслом). Время формирования капли до момента отрыва должно составлять 3 – 5 минут. Ячейка взвешивается на аналитических весах до и после отрыва капли. По разности измерений находят массу капли и рассчитывают межфазное натяжение:

$$\sigma = \frac{V(\rho_1 - \rho_2)g}{2\pi r}. \quad (2.2)$$

В силу того, что отрыв капли происходит по шейке капли (неполный отрыв, т.к. часть капли выше шейки не падает), вводят поправочный множитель  $f$ , численно зависящий от безразмерного параметра  $r/v^{1/3}$ . Тогда закон Тейта принимает вид:

$$m \cdot g = 2\pi \cdot r \cdot \sigma \cdot f, \quad (2.3)$$

а межфазное натяжение определяется по формуле:

$$\sigma = \frac{V(\rho_1 - \rho_2)g}{2\pi \cdot r \cdot f} \quad (2.4)$$

Значения поправочного множителя  $f$ , соответствующие рассчитанному параметру  $r/v^{1/3}$ , определяются из справочных данных [167].

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ определяли методом висячей капли на приборе DSA 20E KRUSS GmbH (Германия). При помощи дозированного шприца формировали каплю, сканировали ее изображение на экран монитора, полученное изображение обрабатывали с помощью программного обеспечения DSA1, которое позволяет рассчитывать поверхностное натяжение по методу Юнга-Лапласа [168].

Если капля жидкости висит на игле шприца, то по характеристикам ее формы и размера можно определить поверхностное натяжение. Необходимое условие при этом – капля должна находиться в гидромеханическом равновесии (см. рисунок 2.1.).

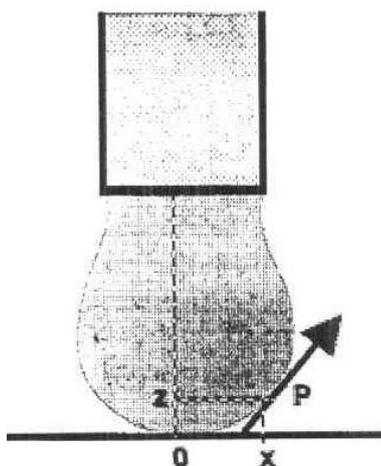


Рисунок 2.1. Схематичное представление висячей капли.

Избыточное давление Лапласа рассчитывается, исходя из радиусов кривизны ( $r_1$  и  $r_2$ ):

$$\Delta P = \sigma \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.5)$$

На основе дифференциальной геометрии определяется аналитическое выражение для расчета поверхностного натяжения:

$$\frac{d\Phi}{ds} = 2k - \frac{z \cdot \Delta P \cdot g}{\sigma} - \frac{\sin \Phi}{x}, \quad (2.6)$$

где:

$\Phi$  – угол между касательной в точке и осью X (см. рисунок 2.1);

$s$  – длина дуги вдоль контура;  $z$  – координата по вертикальной оси;

$k$  – величина, обратная радиусу кривизны;  $g$  – ускорение свободного падения;

Решая это уравнение и введя капиллярную постоянную, учитывающую несферичность капли ( $a = \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta P \cdot g}}$ ), можно определить поверхностное натяжение.

### 2.2.2. Методика получения модельных эмульсий.

Для получения эмульсионной базы косметической композиции необходимое количество компонента водной фазы (Emulgin SG – стеорол глютомат натрия) растворяли в воде и нагревали до температуры 75 °С. Остальные компоненты в определенных соотношениях вводили в масляную фазу (Plantacare 818 UP - коко глюкозид и Lanette O – цетеариловый спирт), растворяли в масле (Myritol 312 – каприк/каприк триглицерид), полученную смесь нагревали до температуры 70 °С. При перемешивании прибавляли водные растворы к масляным ( $t = 70$  °С). Полученную смесь охлаждали до 50 °С, не прекращая при этом перемешивания. Далее ее диспергировали в течение 2 минут на гомогенизаторе при скорости вращения 4000 об/мин. Полученную эмульсию охлаждали до 35 – 40 °С и при перемешивании вносили в нее биологически-активные добавки и отдушку (при необходимости).

### 2.2.3. Определение размеров капель эмульсии

Определение размеров капель эмульсий осуществлялось при помощи оптических микроскопов Olympus BX51 и Nikon eclipse E200, снабженных цифровыми камерами Color View II, подключёнными к компьютеру. Перед определением размеров капель эмульсию разбавляли раствором ПАВ в той же концентрации, что использовалась при приготовлении эмульсии. Для проведения измерений каплю разбавленной эмульсии помещают на предметное стекло и накрывают покровным стеклом для микроскопии (стёкла предварительно обезжиривают ацетоном). Размеры капель определяли прямым измерением по фотографиям при помощи программного обеспечения Stream (версия 1.51). Для определения наивероятнейшего размера микрокапсул строили гистограмму в координатах число капель - радиус по результатам измерения не менее 500 капель.

### 2.2.4. Определение величины дзета-потенциала капель эмульсии.

Электрокинетические исследования проводили, используя метод макро- и микро-электрофореза.

Микроэлектрофорез. Наблюдение за движением капель производится при помощи оптического микроскопа Nikon eclipse E200, снабженного веб-камерой, подключённой к компьютеру. Для определения  $\zeta$ -потенциала капель данным методом используется ячейка для микроэлектрофореза закрытого типа прямоугольного сечения, выполненная из органического стекла. Схема ячейки представлена на рис. 2.2. Сечение канала ячейки составляет 4x4 мм, а его длина - 60 мм.

Перед проведением измерений исследуемую эмульсию разбавляют раствором ПАВ в той же концентрации, что использовалась при приготовлении эмульсии. Электрофоретическую ячейку 1 помещают на предметный столик микроскопа. Устанавливают электродные мостики 3,

выполненные из меди. В ёмкости 6 заливают раствор  $\text{CuSO}_4$ . Предварительно разбавленную эмульсию при помощи пипетки заливают в электрофоретическую ячейку. Ячейку закрывают покровным стеклом для микроскопии 4. После фокусировки объектива изображение с микроскопа выводится на монитор компьютера. Ячейку подключают к источнику постоянного тока модели Б5-50 и подбирают напряжение (V) таким образом, чтобы время прохождения ( $\tau$ ) каплями контрольного участка (а) составляло не менее 10 секунд. Измерения проводят для нескольких частиц и рассчитывают среднее значение  $\tau$ . Расстояние а, которое проходят капли за время  $\tau$ , определяют с помощью «линейки», встроенной в программу для просмотра изображения с микроскопа.

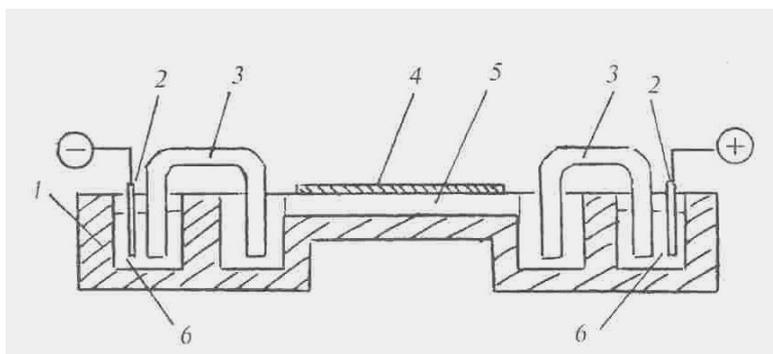


Рисунок. 2.2. Схема ячейки для микроэлектрофореза: 1 – ячейка из органического стекла; 2 – медные электроды; 2 – электродные мостики, выполненные из меди; 4 – покровное стекло; 5 – исследуемая дисперсная система; 6 – ёмкости, заполненные раствором сульфата меди [169].

Для определения  $\zeta$ -потенциала капле эмульсии рассчитывают значение электрофоретической подвижности капле  $u_{эф}$  по уравнению Гельмгольца - Смолуховского:

$$U_{эф} = \frac{a \cdot L}{\tau \cdot E}, \quad (2.7)$$

где  $L$  – расстояние между электродами, м (для используемой ячейки  $L = 6 \cdot 10^{-2}$  м).

Значение электрокинетического потенциала рассчитывается по формуле:

$$\zeta = \frac{\eta U_{эф}}{\varepsilon_0} \quad (2.8)$$

где  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды, Па·с;

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды;

$\varepsilon_0$  – электрическая постоянная.

Макроэлектрофорез. Электрофоретическую подвижность определяли методом макроэлектрофореза с подвижной границей. Электрофорез проводили в U-образной градуированной стеклянной трубке. В качестве контактной жидкости использовали водный раствор ПАВ, с той же концентрацией, что и в исследуемой эмульсии. Время эксперимента составляло 30 минут. Напряженность электрического поля составила 476 В/м, напряжение - 180 В. Расстояние между электродами 0,42 м. Сила подаваемого тока составляла 180 мА. Расчет величин электрофоретической подвижности и  $\zeta$ -потенциала проводили по аналогичным формулам (2.7; 2.8).

#### 2.2.5. Реологические исследования модельных эмульсий

Оценка реологических свойств косметических эмульсий и кремов проводится на ротационном вискозиметре RHEOTEST 2, работающем в режиме постоянной скорости деформации.

Рабочий узел вискозиметра представляет собой два коаксиальных цилиндра, в зазор между которыми помещается исследуемая композиция. Для проведения измерений во внешний цилиндр вискозиметра загружают исследуемую композицию в таком количестве, чтобы при закреплении системы цилиндров она полностью покрывала поверхность внутреннего цилиндра. При исследовании реологических свойств модельных эмульсий используется внешний цилиндр типа S, внутренний – типа N. При исследовании реологических свойств косметических композиций используется внешний цилиндр типа S, внутренний – типа N для менее вязких систем; S1 и S2 – для более вязких. Расчет значений напряжения сдвига производится по формуле:

$$P = z \cdot \alpha, \quad (2.9)$$

где P – напряжение сдвига,  $10^{-1}$  Па;

$z$  – постоянная цилиндра,  $10^{-1}$  Па/дел. шкалы (значение  $z$  для каждого из используемых цилиндров приводится в паспорте на прибор);

$\alpha$  – число делений шкалы на индикаторном приборе.

Значения динамической вязкости исследуемой композиции рассчитываются по формуле:

$$\eta = (P/\dot{\gamma}) \cdot 100, \quad (2.10)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость, мПа·с;  $P$  – сдвигающее напряжение,  $10^{-1}$  Па;

$\dot{\gamma}$  – скорость сдвига,  $\text{с}^{-1}$ .

#### 2.2.6. Определение пенообразующей способности

Пенообразующую способность растворов ПАВ определяли по методу Росса–Майлса [170]. Согласно этому методу пенообразующую способность характеризуют начальной высотой столба пены ( $H_0$ ), образующейся в стандартном цилиндре (диаметр 50 мм) при падении струи раствора с высоты 900 мм на 50 мл предварительно помещенного в цилиндр раствора ПАВ.

Устойчивость определяют как отношение высоты пены через пять минут ( $H_5$ ) к начальной высоте:

$$Y = H_5 / H_0$$

Перед измерением промывали стенки трубки прибора дистиллированной водой, которой давали стечь в течение 10 минут. Затем наливали в нее из отдельной пипетки 50 мл испытуемого раствора. Испытуемый раствор в количестве 200 мл набирали в стандартную воронку, устанавливали ее в штатив перпендикулярно сечению трубки и открывали кран. По истечении всей жидкости фиксировали высоту столба пены.

Для каждой концентрации определение проводили три раза и брали среднее значение. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 10 мм. Определение проводили для растворов ПАВ и их смесей при температуре 25°C.

### 2.2.7. Определение стабильности косметических эмульсий

Определение стабильности осуществляется согласно ГОСТу [15]. Данный ГОСТ разделяет стабильность эмульсии на термостабильность и коллоидную стабильность. Определение термостабильности основано на разделении эмульсии на масляную и водную фазы при повышенной температуре. В три пробирки (25 см<sup>3</sup>) помещают испытуемую эмульсию на 2/3 от объема. Закрывают пробирками и помещают в термостат с температурой 40-42 °С. Эмульсию выдерживают в термостате 24 часа и затем определяют стабильность. Эмульсия считается стабильной, если после термостатирования в пробирках не наблюдается выделения водной фазы (масляной фазы не более 0,5 см).

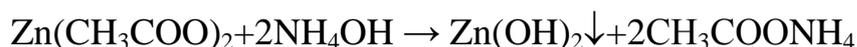
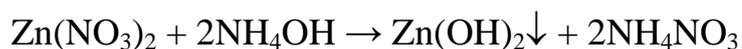
Определение коллоидной стабильности основано на разделении эмульсии на масляную и водную фазы при центрифугировании. Для этого 2 пробирки заполняли на 2/3 от объема испытуемой эмульсией и взвешивали (разность массы пробирок не должна составлять 0,2 г). Затем пробирки термостатировали в течение 20 минут при температуре 22-25 °С. После пробирки помещали в центрифугу на 5 минут при частоте вращения 6000 об/мин. Если после центрифугирования в одной из пробирок наблюдалось расслоение эмульсии, то испытание повторяли заново. Эмульсия считается стабильной, если после центрифугирования в пробирке наблюдается выделение не более чем одной капли водной фазы и или не более 0,5 см слоя масляной.

### 2.2.8. Методики синтеза биологически-активных добавок – гидрозолей оксида цинка и металлического серебра.

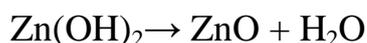
#### 2.2.8.1. Методика получения гидрозоля оксида цинка.

Гидрозоли оксида цинка получали пептизацией гидроксида цинка в присутствии нитрата цинка по методике, детально описанной в работе [171].

Из свежеприготовленного раствора соли цинка и водного раствора аммиака получали гидроксид цинка по нижеприведенным реакциям:



Для этого в стакан емкость 100 мл вносили 80 мл раствора цинкосодержащей соли и затем по каплям добавляли концентрированный раствор аммиака, таким образом, чтобы мольное соотношение  $[\text{OH}^-]:[\text{Zn}^{2+}]$  было равно 2:1. Полученный белый осадок отделяли и промывали дистиллированной водой до постоянных значений рН и электропроводности, затем диспергировали в 350 мл дистиллированной воды. Полученную суспензию нагревали до кипения и пептизировали 0,1М раствором нитрата цинка. При повышенных температурах гидроксид цинка самопроизвольно переходит в оксид цинка, согласно следующему уравнению:



Полученный после пептизации осадка гидрозоле остужали до комнатной температуры. Полученные гидрозоли обладали агрегативной и седиментационной устойчивостью и сохраняли свои основные свойства (размер частиц, концентрация дисперсной фазы и величина рН) в течение полугода и более. Концентрация полученных гидрозолей в пересчете на  $[\text{ZnO}]$  составляла 0,2 - 0,3 мас. %.

#### 2.2.8.2. Методика получения водных дисперсий металлического серебра.

Гидрозоль металлического серебра получали по 2-м методикам [172]. Согласно первой, в водной среде осуществляли реакцию серебряного зеркала при следующих мольных соотношениях компонентов:  $[\text{Ag}^+]/[\text{NH}_3] = 1:2.75$ ;  $[\text{Ag}^+]/[\text{глюкоза}] = 2:1$ . Для более полного восстановления серебра реакцию смесь нагревали на водяной бане до температуры 50-70°C. При этом образовывался темно-коричневый гидрозоле. Существенным недостатком данного способа является то, что получаемые дисперсии оказались слишком разбавленными, концентрация в пересчете на металлическое серебро не превышала 0,05 % масс.

Для устранения этого недостатка существует вторая методика, согласно которой, реакция серебряного зеркала проводится не просто в воде, а в среде гидрозоля  $\text{SiO}_2$ , т.е. процесс восстановления металлического серебра осуществлялся на заранее сформированных частицах диоксида кремния. В качестве гидрозоля  $\text{SiO}_2$  использовали готовый продукт, выпускаемый фирмой Ludox (диаметр частиц 50 нм). Процесс проводили при тех же соотношениях компонентов, варьируя концентрацию золя  $\text{SiO}_2$  от 0,5 до 5% масс. В итоге получали модифицированный металлическим серебром гидрозоль диоксида кремния. Необходимо отметить, что данный способ позволяет получать такие модифицированные золи в широком интервале концентраций, т.к. последняя определяется исходным содержанием  $\text{SiO}_2$ , т.е. каждая частица диоксида кремния покрывается металлическим серебром, что позволяет получать достаточно концентрированные золи.

#### 2.2.8.3. Методика определения микробиологических исследований.

Исследования проводились для четырех микроорганизмов: *Candida albicans*, *Esherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*. Данные культуры высевались на питательные среды (*C.albicans* на сабуро, остальные на L-бульон) в стерилизованные чашки Петри. Далее небольшие диски фильтровальной бумаги пропитывались как гидрозолями, так и разбавленными модельными эмульсиями и в пламени горелки помещались в чашки Петри с культурами. Для каждой культуры исследования проводились трижды. Все образцы находились в сушильном шкафу при температуре 30°C в течение 48 часов.

#### *Приготовление питательных сред.*

Среда «Сабуро» содержит 40 г глюкозы, 10 г пептона и 18-20 г агара на литр воды. Все компоненты растворяют в воде при перемешивании и помещают в автоклав при давлении 1 ати для стерилизации.

Среда «L-бульон» состоит из 20 г глюкозы, 5 г дрожжевого экстракта, 10 г пептона, 2 г поваренной соли и 10-15 г агар-агара на литр воды. Компоненты растворяют в воде, перемешивают и помещают в автоклав при давлении 0,7 ати для стерилизации.

### **3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Стабильность эмульсий, как типичных лиофобных систем, зависит от совокупности многих параметров, таких как природа дисперсионной среды и дисперсной фазы, величины межфазного натяжения, вязкости системы и некоторых других. Перечисленные факторы, в свою очередь, в дальнейшем будут определять конечные характеристики эмульсии – размер капель, распределение капель по размерам, устойчивость к коалесценции и ряд других, которые, если говорить о косметических эмульсиях, будут существенным образом влиять на потребительские качества продукта. При разработке косметической рецептуры при подборе компонентов необходимо учитывать все вышеперечисленное, чтобы добиться разумного баланса между ценой и качеством.

Основными компонентами косметических эмульсий являются масла и стабилизаторы; роль последних играют поверхностно-активные вещества или их смеси. При разработке составов косметических прямых эмульсий, прежде всего, необходимо остановиться на выборе масляной фазы и ПАВ.

#### **3.1. Выбор масляной фазы для модельной косметической эмульсии.**

Анализ литературы, опубликованной некоторыми фирмами-производителями косметической продукции в открытой печати, в частности, касающейся эмульсионных систем [10-13], приводит к выводу о том, что при подборе масляной фазы необходимо учитывать ее полярность. Под характеристикой «полярность» в данном случае понимают способность масла диспергироваться в другой жидкости. Например, чем полярнее масло,

тем лучше оно диспергируется в воде и хуже в углеводородах. Этот факт необходимо учитывать при выборе типа косметической эмульсии – прямая или обратная.

Технологи косметической продукции в большинстве случаев в качестве основного показателя, характеризующего полярность масла, выбирают экспериментально определяемый параметр, называемый «растекаемостью».

Стандартная методика определения растекаемости (standard method Zeidler) [173], используемая косметологами, заключается в следующем: на поверхность человеческой кожи (рука, реже предплечье) наносится капля (4 мг) образца (масла, липида и пр.), выдерживается 10 мин при 22°C и относительной влажности 60% (рисунок 3.1). Далее измеряется площадь растекшегося пятна и делается вывод о растекаемости. Чем больше площадь пятна, т.е. выше показатель растекаемости, тем полярнее масло.

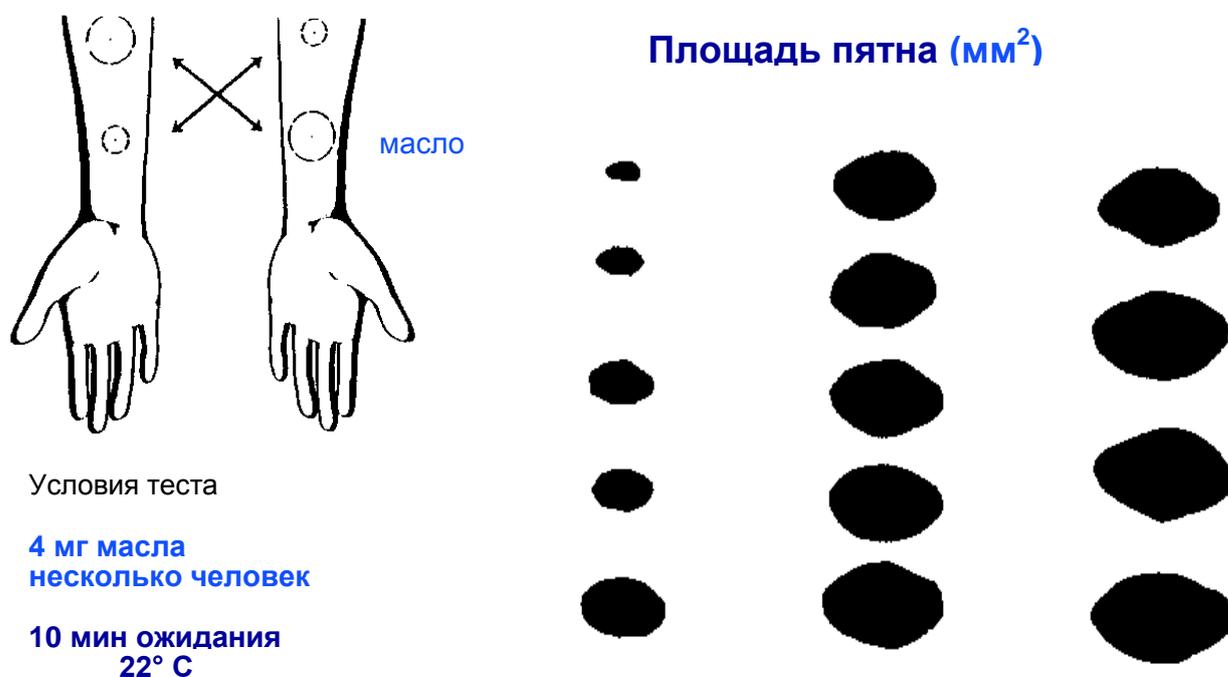


Рисунок 3.1. Схема определения полярности масла [173].

Недостатки представленной методики весьма очевидны – помимо того, что для воспроизводимого результата необходимо большое количество человек, площадь растекшегося пятна будет существенно зависеть от исходных характеристик кожи человека – жирности, пористости и пр., т.е. можно считать, что используемая косметологами методика весьма субъективна. В данной работе в качестве параметра, характеризующего полярность масла, предлагается величина межфазного натяжения на границе масло-вода. Чем оно ниже, тем полярнее масло (согласно правилу уравнивания полярностей Ребиндера). В таблице 3.1 представлены экспериментальные данные для ряда масел, полученные при измерении величин межфазного натяжения, а также, для сравнения, значения параметра растекаемости, взятые из литературных источников (все указанные масла используются в составе косметических композиций).

**Таблица 3.1.**

*Некоторые коллоидно-химические характеристики масел.*

Масла, наиболее широко используемые в технологии косметических средств (в скобках даны торговые названия)	Характеристики	
	«Растекаемость», мм <sup>2</sup> /10 мин [173]	$\sigma^*$ , мДж/м <sup>2</sup>
Изогексадекан (Arlamol HD)	1200	38,6
ППГ-15 стеариловый эфир (Arlamol E)	<b>1000</b>	<b>30,4</b>
Парафиновое масло /Paraffine oil	<b>300-400</b>	<b>44,3</b>
Сквалан/Squalane	<b>600</b>	<b>46,2</b>
Октил пальмитат (Estol 1543/Crodamol OP)	<b>900</b>	<b>36,2</b>
Октил стеарат (Cetiol 868)	800	23,2
Изопропил мирилат/IPM	<b>1200</b>	<b>24,3</b>
Изопропил пальмитат/IPP	<b>1000</b>	<b>22,2</b>
Изопропил изостеарат/Isopropylstearate	<b>1000</b>	<b>20,5</b>
Циклопентасилоксан/Cyclopentacyloksane	<b>&gt;2500</b>	<b>20,6</b>
Каприловый/каприновый триглицерид (Myritol 312)	850-1000	21,1

Дикаприлил карбонат (Cetiol CC)	<b>1600</b>	<b>24,1</b>
Цетеарил изонаноат (Cetiol SN)	700	26,2

\* величина межфазного натяжения измерена методом веса-объема капли на приборе SA 40E KRUSS с точностью  $\pm 0,05$  мН/м.

Как видно из этой таблицы, однозначной зависимости между величинами межфазного натяжения и площадью пятна, измеренного по вышеуказанной методике на коже человека, не наблюдается, что связано, по-видимому, с достаточно большой погрешностью определения последней. Однако можно отметить, что в большинстве случаев (в таблице 3.1 выделены жирным шрифтом) прослеживается тенденция к тому, что, чем ниже величина межфазного натяжения, тем больше площадь растекания, т.е. выше полярность масла. Для наглядности это можно проиллюстрировать графически (см. рисунок 3.2).

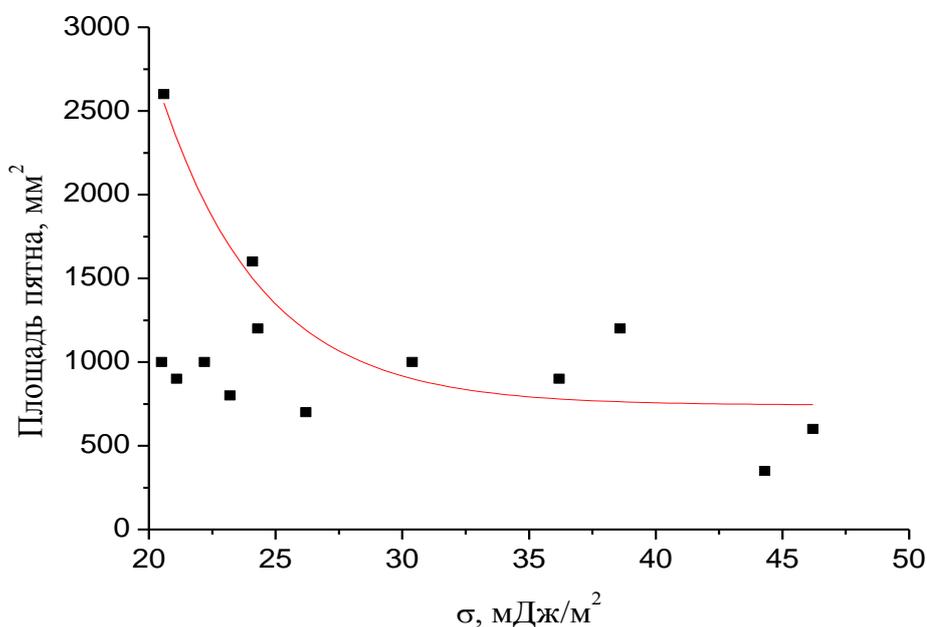


Рисунок 3.2. Зависимость площади пятна (мм<sup>2</sup>) от величины межфазного натяжения на границе жидкость-жидкость.

Интересно отметить, что масла, имеющие в своем составе изопропильный остаток, хуже всех рассмотренных соединений подчиняются такой зависимости – на рисунке 3.2. выделены в отдельную область (изопротилмирилат, изопропил пальмитат, изопропилизостеарат и изопропилстеарат). По-видимому, из-за наличия короткого изопропильного остатка данные соединения являются более летучими, что вносит большую погрешность в определение площади пятна на коже (очевидно, чем больше летучесть, тем меньше площадь пятна).

На основании данных таблицы 3.1. и рисунка 3.2. для получения прямых модельных эмульсий в качестве масляной фазы был выбран Каприловый/каприновый триглицерид (Myritol 312) – полярное масло, с низким межфазным натяжением на границе вода-масло, относительно дешевое, доступное и широко применяемое в производстве косметических композиций. Данное масло практически не обладает никаким запахом, не раздражает кожу и неплохо впитывается.

### **3.2. Выбор и основные коллоидно-химические свойства ПАВ-стабилизаторов.**

При выборе ПАВ для стабилизации прямых эмульсий обычно руководствуются принципом чисел ГЛБ. Для стабилизации прямых эмульсий используют водорастворимые ПАВ с высокими числами ГЛБ. Из литературных источников известно несколько шкал ГЛБ, наиболее распространенными из которых являются шкалы Гриффина и Дэвиса [103]. Несмотря на то, что числа ГЛБ, рассчитанные разными способами зачастую не совпадают, чем больше число ГЛБ, тем более водорастворимым является ПАВ. Принцип подбора ПАВ на основе чисел ГЛБ хорошо согласуется с правилом Банкрофта [174], согласно которому для стабилизации прямых эмульсий следует использовать водорастворимые ПАВ, а для обратных – маслорастворимые.

Помимо вышесказанного, при выборе ПАВ для данного исследования необходимо было учесть два обстоятельства. Во-первых, выбираемые для

исследования ПАВ должны использоваться в технологии косметических средств; во-вторых, они должны быть индивидуальными и чистыми соединениями. Соблюдение второго обстоятельства необходимо при проведении физико-химических расчетов, однако, большинство используемых в промышленности стабилизаторов и эмульгаторов представлено смесями двух и более компонентов, что сильно сузило круг предполагаемых ПАВ. В силу указанных обстоятельств в качестве объектов исследования были выбраны два водорастворимых ПАВ – анионное и неионное, структурные формулы которых приведены в разделе «Объекты и методы исследования».

Несмотря на то, что данные ПАВ являются соединениями, выпускаемыми в промышленных масштабах, их коллоидно-химические характеристики в открытой печати отсутствуют. Знание этих характеристик необходимо для обоснованного подхода при разработке рецептур на их основе, поэтому в следующих разделах будут представлены экспериментальные результаты по их определению.

В качестве коллоидно-химических характеристик ПАВ будут выступать параметры адсорбционных слоев (толщина адсорбционного слоя, посадочная площадка молекулы ПАВ) на границах раздела раствор-воздух и вода-масло; а также величины ККМ в водной фазе. Исследования были проведены как для индивидуальных ПАВ, так и для их смесей при определенных соотношениях.

### **3.2.1. Адсорбция водорастворимых ПАВ на границе раздела раствор-воздух.**

Параметры адсорбционных слоев рассчитывались на основе изотерм поверхностного натяжения, которые были измерены при помощи метода веса-объема капли. Для простоты рассмотрения материала необходимо ввести обозначения, которые далее будут использоваться по всему тексту. Стеароглутамат натрия (Eumulgin SG) будет называться анионным ПАВ -

для краткости АПАВ; алкилглюкозид (Plantacare 818 Up) - неионным – НПАВ.

На рисунке 3.3 представлены изотермы поверхностного натяжения для двух исследуемых ПАВ. Как видно из этого рисунка, НПАВ сильнее снижает поверхностное натяжение, проявляя большую поверхностную активность, что объясняется его лучшей адсорбцией на границе раствор-воздух, обусловленной меньшей растворимостью в воде, по сравнению с АПАВ. Поскольку длина углеводородного радикала этих ПАВ практически одинакова, растворимость в воде определяется природой полярной группы: диссоциирующее ионное ПАВ всегда лучше растворяется в полярном растворителе.

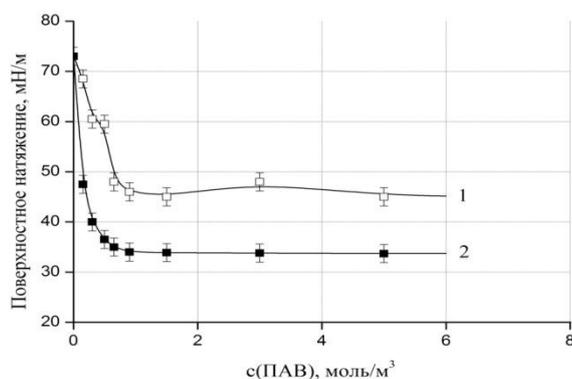


Рисунок 3.3. Изотермы поверхностного натяжения водорастворимых ПАВ.  
1-АПАВ; 2- НПАВ.

Обработка изотерм, представленных на рисунке 3.3, проводилась в соответствии с уравнением Шишковского (уравнение 3.1.) с использованием программы «Origin 7.0»:

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(1 + K \cdot c) \quad (3.1)$$

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (3.2)$$

Математическая обработка экспериментальных данных по уравнению Шишковского, представленного в виде функции  $y = a - b \cdot \ln(x + c)$ , дает возможность рассчитать константы уравнения Шишковского (рисунок 3.4), а также определить производную  $d\sigma/dc$  и, используя фундаментальное уравнение Гиббса (уравнение 3.2), построить изотермы гиббсовской адсорбции для данных ПАВ (рисунок 3.5).

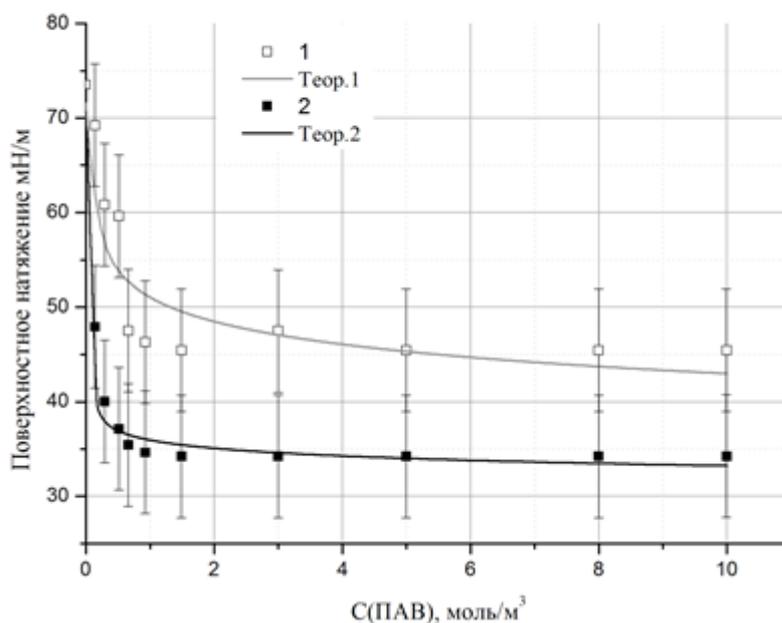


Рисунок 3.4. Обработка изотерм поверхностного натяжения в координатах уравнения Шишковского.

Из рисунка 3.4 видно, что полученные экспериментальные данные неплохо описываются уравнением Шишковского. Для расчета параметров адсорбционного слоя были обработаны начальные участки изотерм (до концентраций  $1,5 \text{ моль/м}^3$ ). Поскольку выход изотермы на плато обусловлен началом мицеллообразования, то обработка изотерм по уравнению Шишковского после их выхода на плато (после достижения ККМ) не является корректным. Результат обработки начальных участков изотерм адсорбции представлен на рисунке 3.5.

Расчет констант уравнения Шишковского на базе полученных результатов (представлены в легенде) осуществляется с использованием следующего соотношения: константа  $K = I/C$ .

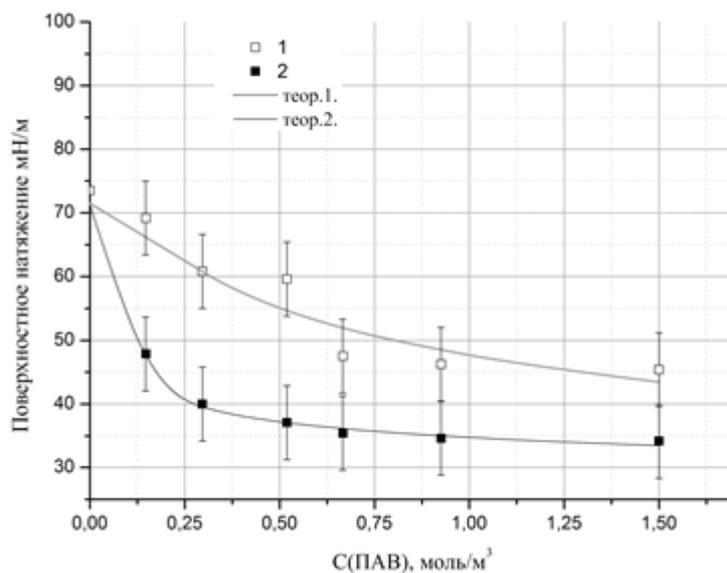


Рисунок 3.5. Обработка начальных участков изотерм поверхностного натяжения в координатах уравнения Шишковского.

Знание величин максимальной адсорбции (рисунок 3.6.) позволяет определить параметры адсорбционных слоёв ПАВ на межфазной границе вода-воздух: площадь, занимаемую одной молекулой ( $s_0$ ) по уравнению 3.3. и толщину адсорбционного слоя ( $\delta$ ) по уравнению 3.4:

$$s_0 = I/(N_A \cdot A_\infty), \quad (3.3)$$

где  $\Gamma_\infty$  - предельная мономолекулярная адсорбция – ёмкость монослоя, моль/м<sup>2</sup>;  $N_A$  – число Авогадро.

$$\delta = A_\infty \cdot M/\rho, \quad (3.4)$$

$M$  – молярная масса ПАВ, кг/моль;

$\rho$  – плотность ПАВ, кг/м<sup>3</sup>.

Рассчитанные параметры адсорбционных слоев для каждого из этих ПАВ сведены в таблицу 3.2. Приведенные в этой таблице числа ГЛБ, предоставлены фирмой-производителем (определены по шкале Гриффина). Они также косвенно подтверждают лучшую растворимость в воде АПАВ.

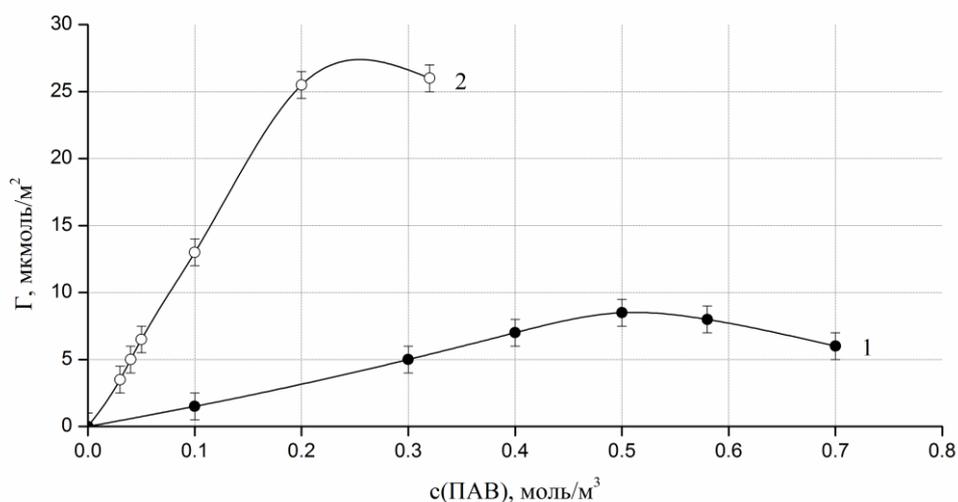


Рисунок 3.6. Изотермы гиббсовской адсорбции АПАВ (1) и НПАВ (2).

**Таблица 3.2**

*Значения параметров адсорбционных слоёв водорастворимых ПАВ на межфазной границе вода-воздух.*

ПАВ	$g$ , мДж·м/моль	$A_{\infty}$ , моль/м <sup>2</sup>	$s_0$ , нм <sup>2</sup>	$\delta$ , нм	ГЛБ
АПАВ	3,5	$7.5 \cdot 10^{-6}$	2.21	3.4	22
НПАВ	6,5	$25.5 \cdot 10^{-6}$	0.65	7.5	12

$g$  – поверхностная активность;

Анализ данных, представленных в таблице, свидетельствует о том, что на межфазной границе раствор-воздух НПАВ адсорбируется лучше с образованием более плотного монослоя, т.к. посадочная площадка его молекул существенно меньше, чем у АПАВ. Толщина адсорбционного слоя

НПАВ достаточно высока, по-видимому, из-за стерических затруднений объемной молекулы на поверхности.

Для математического моделирования поведения молекулы и моделирования строения предполагаемого адсорбционного слоя на поверхности раздела раствор-воздух была использована программа Hyperchem, а также рентгенографические литературные данные для некоторых органических кислот [175, 176].

Для каждой молекулы ПАВ далее приводятся некоторые расчетные данные с использованием указанной программы, начиная с молекулы АПАВ. Данная молекула представляет собой стеариилглутамат натрия, в таблице 3.3 приведены результаты рентгенографических исследований составляющих данного АПАВ – стеариновой и глутаминовой кислот. В этой же таблице приведены расчетные данные этих же величин, с использованием программы Hyperchem для молекулы АПАВ.

**Таблица 3.3.**

*Некоторые характеристики стеариновой и глутаминовой кислот [176]*

Кислота	Длина молекулы, Å	Объем молекулы, Å <sup>3</sup>	Энергия гидратации, ккал/моль
Стеариновая	22,9	1100,91	0,97
Глутаминовая	6,78	432,71	-12,08
Стеариилглутамат*	28,4	1428	-8,12

\* - результаты расчетов программы Hyperchem.

Наиболее энергетически выгодную конформацию молекулы стеариилглутамата (АПАВ), смоделированную программой, иллюстрирует рисунок 3.7.

Сопоставляя результаты расчетов (таблица 3.3. и рисунок 3.7.) с данными адсорбционных измерений, можно считать, что они хорошо согласуются

между собой. Величины толщина адсорбционного слоя ( $\delta = 3,4$  нм) и длины молекулы  $l = 24,8$  Å близки между собой. Более того, если из объема молекулы глутаминовой кислоты оценить площадь, занимаемую полярной группой, считая ее сферической, то получится  $2,8$  нм<sup>2</sup>, что практически совпадает с величиной посадочной площадки  $s_0 = 2.2$  нм<sup>2</sup>. Таким образом, можно предполагать, что молекула АПАВ на границе раздела раствор-воздух располагается практически перпендикулярно поверхности.

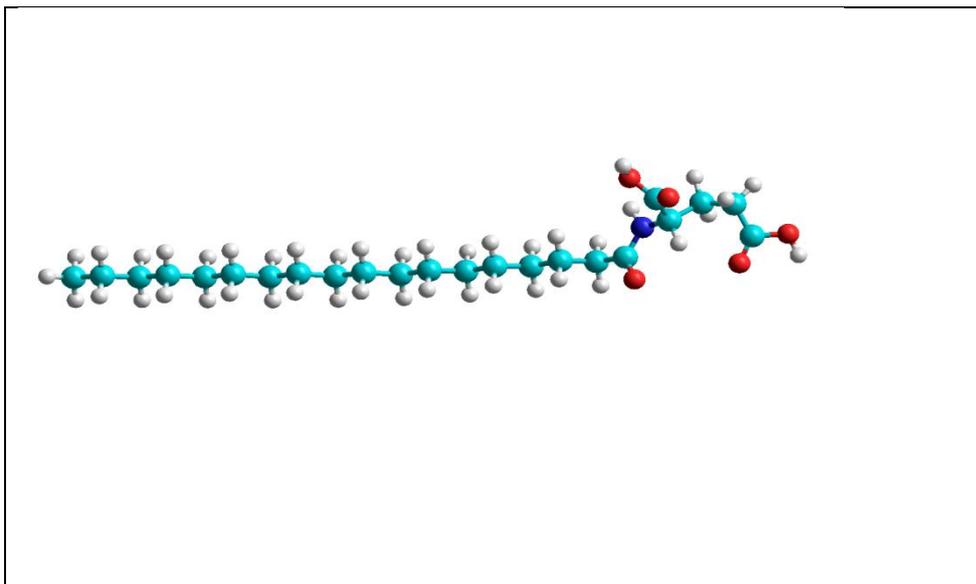


Рисунок 3.7. Модель молекулы АПАВ.

Расчеты, аналогичные представленным выше, были проведены и для второго ПАВ – алкилглюкозида – НПАВ (таблица 3.4). К сожалению, рентгенографических данных, касающихся размеров этой молекулы найти не удалось, поэтому в таблице приведены расчетные величины, как целой молекулы, так и гидрофильной части (дисахаридной), и гидрофобной части (алкильного радикала C<sub>12</sub>).

Таблица 3.4.

*Некоторые расчетные характеристики алкилглюкозида НПАВ*

Кислота	Длина молекулы, Å	Объем молекулы, Å <sup>3</sup>	Энергия гидратации, ккал/моль
Гидрофильная часть	10,53	766,28	-34,17
Гидрофобная часть	14,32	-	-12,08
Алкилглюкозид	24,8	1413	-24,3

Наиболее энергетически выгодную конформацию молекулы НПАВ иллюстрирует рисунок 3.8.

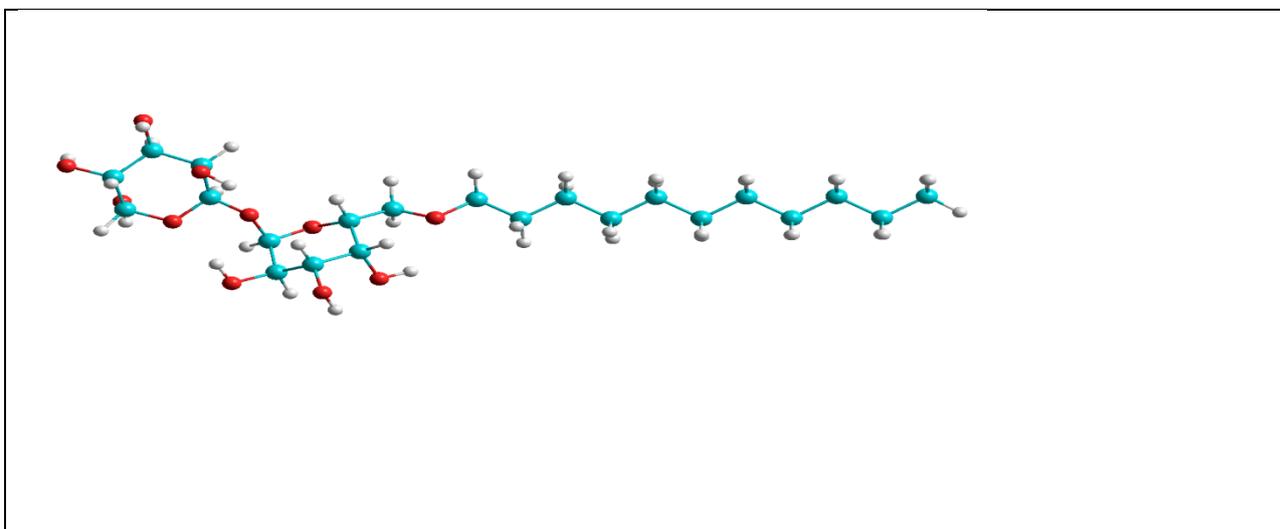


Рисунок 3.8. Модель молекулы НПАВ.

Сопоставляя результаты расчетов с адсорбционными измерениями, приходится констатировать тот факт, что в данном случае (для молекулы НПАВ) нет хорошей сходимости, как для молекулы АПАВ. Толщина адсорбционного слоя ( $\delta = 7,5$  нм) практически в 3 раза превышает рассчитанную длину молекулы  $l = 28,4$  Å; а экспериментально определенная посадочная площадка  $s_0 = 0,65$  нм<sup>2</sup> существенно ниже рассчитанной.

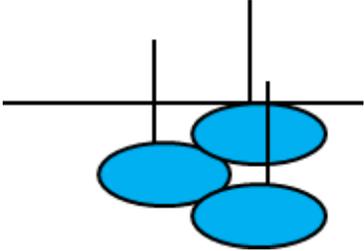
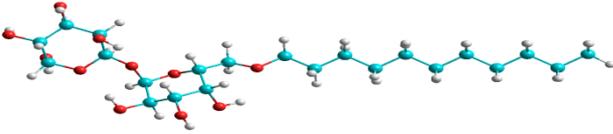
	
<p>а) Схема предполагаемого адсорбционного слоя, состоящего из тримеров молекул НПАВ</p>	<p>б) Наиболее выгодная конформация НПАВ (согласно расчетам)</p>

Рисунок 3.9. Возможное состояние молекулы НПАВ.

Однозначного объяснения этому факту в рамках данной работы дать нельзя. Однако можно предположить, что на границе раздела фаз адсорбируются ассоциаты, состоящие из 3-х молекул НПАВ (рисунок 3.9). Предполагаемый ассоциат, состоящий из трех молекул НПАВ, образован за счет водородных связей, возникающих между полярными частями молекулы (сахаридными участками). Схематически это представлено на рисунке 3.9 (а).

### 3.2.2. Адсорбция ПАВ на границе раздела вода-масло.

Исследования, аналогичные описанным выше, были проведены для этих же ПАВ на границе раздела вода-масло (рисунок 3.7). Изучение поведения ПАВ на границе жидкость-жидкость представляет определенный интерес при разработке рецептур эмульсионных композиций. В частности, для подбора наиболее эффективного стабилизатора, способного эмульгировать определенное количество масляной фазы и получать композиции с определенным распределением капель по размерам, что, в

свою очередь, будет определять и ряд потребительских характеристик – легкое распределение по коже, впитываемость и т.д.

Межфазное натяжение на границе вода-масло определялось методом веса-объема капли. Для расчёта величин межфазного натяжения данным методом необходимо знание плотности масла. С помощью пикнометра номинальным объёмом 3 мл была определена плотность чистого масла, которая составила:  $\rho=947 \text{ кг/м}^3$  при  $t = 25^\circ\text{C}$ .

Исходные экспериментальные изотермы межфазного натяжения, представлены на рисунке 3.10. Как и на границе раздела фаз раствор-воздух, изотермы имеют классический вид и могут быть обработаны в рамках уравнения Шишковского.

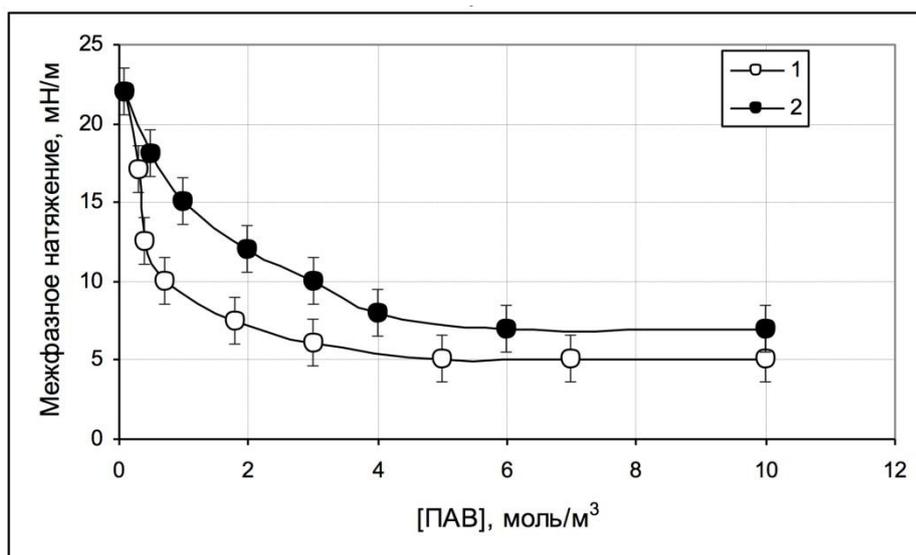


Рисунок 3.10. Изотермы межфазного натяжения НПАВ (1) и АПАВ (2) (граница раздела вода-масло).

Расчет параметров адсорбционных слоев проводился аналогичным образом, как и в предыдущем разделе 3.2.1., математической обработкой уравнения Шишковского ( рисунок 3.11).

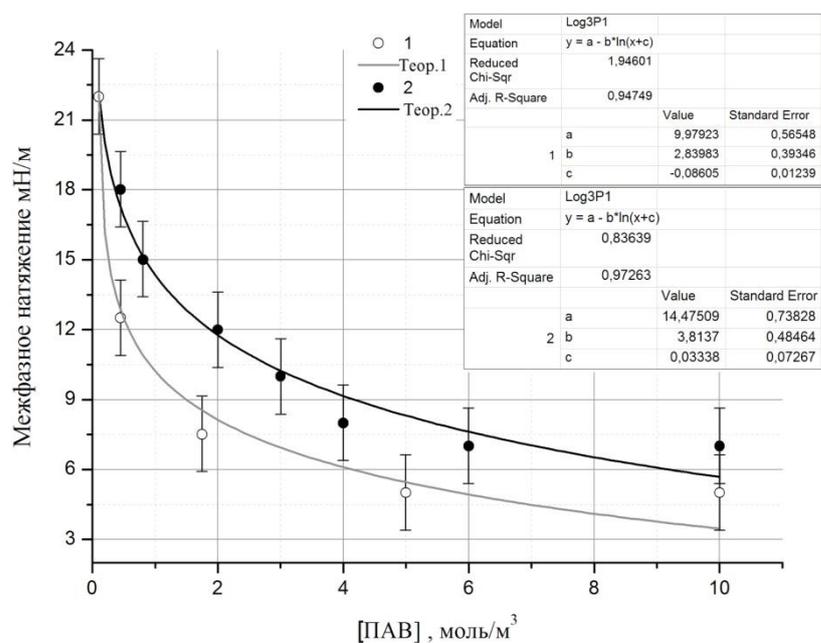


Рисунок 3.11. Обработка изотерм межфазного натяжения в координатах уравнения Шишковского.

На рисунке 3.12. представлены изотермы гиббсовской адсорбции, когда ПАВ адсорбируется на межфазной границе вода-масло. Расчеты показали, что на этой границе раздела фаз, так же как и на границе раствор-воздух, лучше адсорбируется неионное ПАВ. В таблице 3.3. для сопоставления представлены параметры адсорбционных слоев на изученных границах раздела фаз – раствор-воздух и жидкость-жидкость.

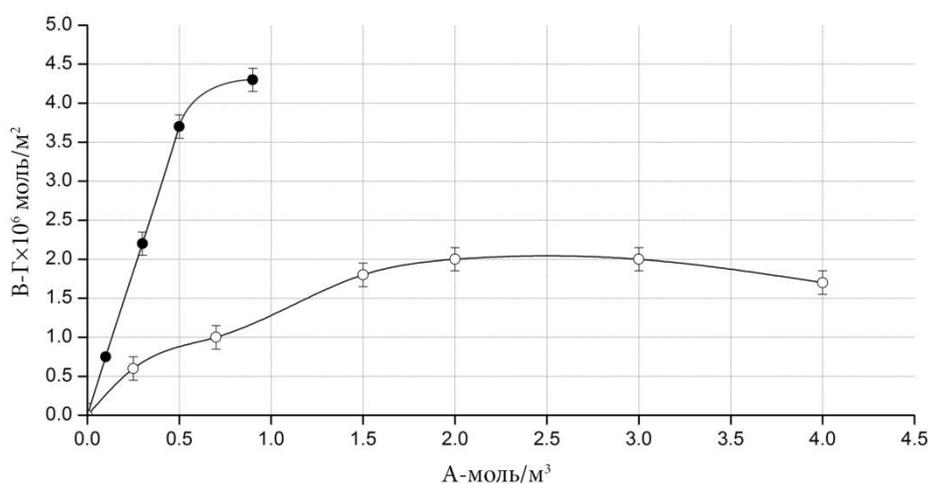


Рисунок 3.12. Изотермы гиббсовской адсорбции АПАВ и НПАВ (граница раздела вода-масло).

Таблица 3.5.

*Адсорбционные характеристики ПАВ на различных границах раздела фаз.*

ПАВ	границы раздела			
	раствор-воздух		вода-масло	
	$A_{\infty}$ , мкмоль/м <sup>2</sup>	$s_0$ , нм <sup>2</sup>	$A_{\infty}$ , мкмоль/м <sup>2</sup>	$s_0$ , нм <sup>2</sup>
АПАВ	7.5	2.21	2.0	8.9
НПАВ	25.5	0.65	4.5	1.1

Анализируя данные этой таблицы, можно сделать вывод о том, что адсорбционные слои ПАВ на границе раздела жидкость-жидкость более разряженные, т.к. величина адсорбции меньше, а площадь, занимаемая каждой молекулой ПАВ в монослое – больше. По-видимому, на границе раздела жидкость-жидкость углеводородные радикалы молекул ПАВ расположены не совсем перпендикулярно плоскости границы раздела фаз, а изогнуто, скорее всего, переплетаясь между собой, что хорошо согласуется с известными литературными данными [177]. Кроме этого, вероятно, происходит и сольватация адсорбционных слоев, что также приводит к их более разряженному состоянию.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов были определены параметры адсорбционных слоев ПАВ на двух границах раздела фаз – раствор-воздух и раствор-масло. Еще одной важнейшей характеристикой поведения ПАВ в объемной фазе является величина критической концентрации мицеллообразования, определению которой и посвящен следующий раздел. Поскольку исследуемые ПАВ являются водорастворимыми, то определение ККМ проводилось в водной фазе.

### 3.2.3. Определение величин ККМ ПАВ в водных растворах.

Для определения величины ККМ анионного ПАВ использовался кондуктометрический метод (рисунок 3.13), как наиболее информативный и удобный для диссоциирующих ПАВ

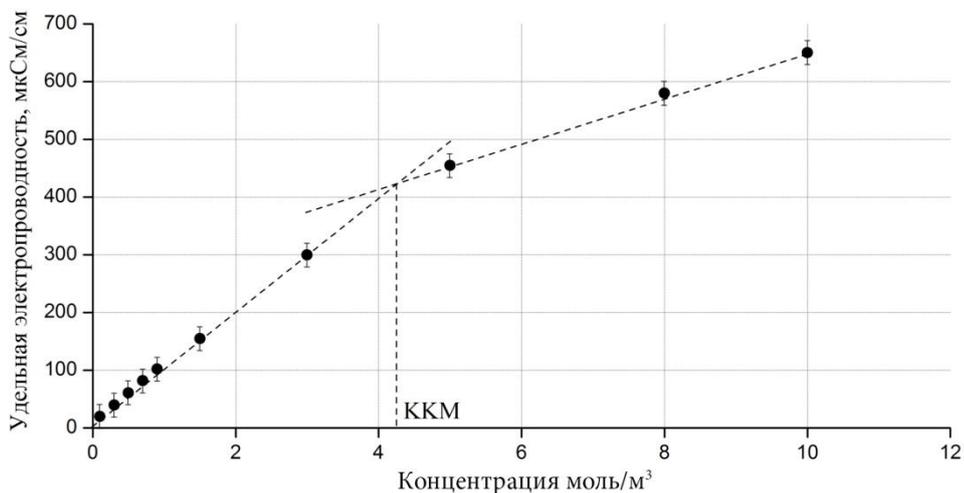


Рисунок 3.13. Зависимость удельной электропроводности от концентрации АПАВ.

Как видно из рисунка, излом на зависимости соответствует началу мицеллообразования и равен величине  $\text{ККМ} = 4,2 \text{ моль/м}^3$ .

Для неионного ПАВ величина ККМ определялась по изотерме поверхностного натяжения, построенной в полулогарифмических координатах (рисунок 3.14).

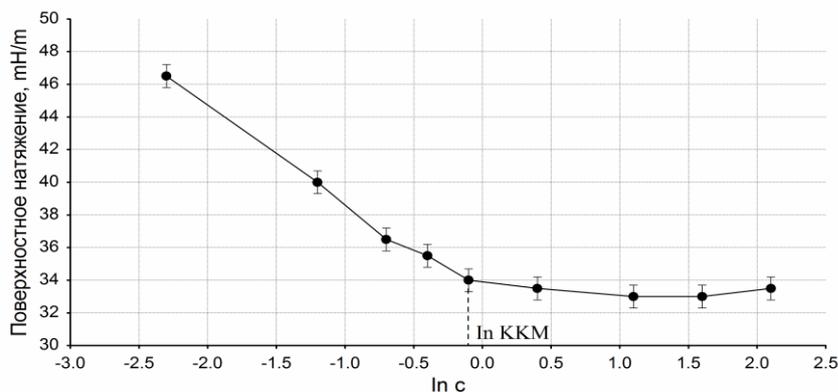


Рисунок 3.14. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора НПАВ.

Изгиб на изотерме и выход на плато соответствует окончанию адсорбции и, соответственно, величине  $K_{KM} = 1,10 \text{ моль/м}^3$ .

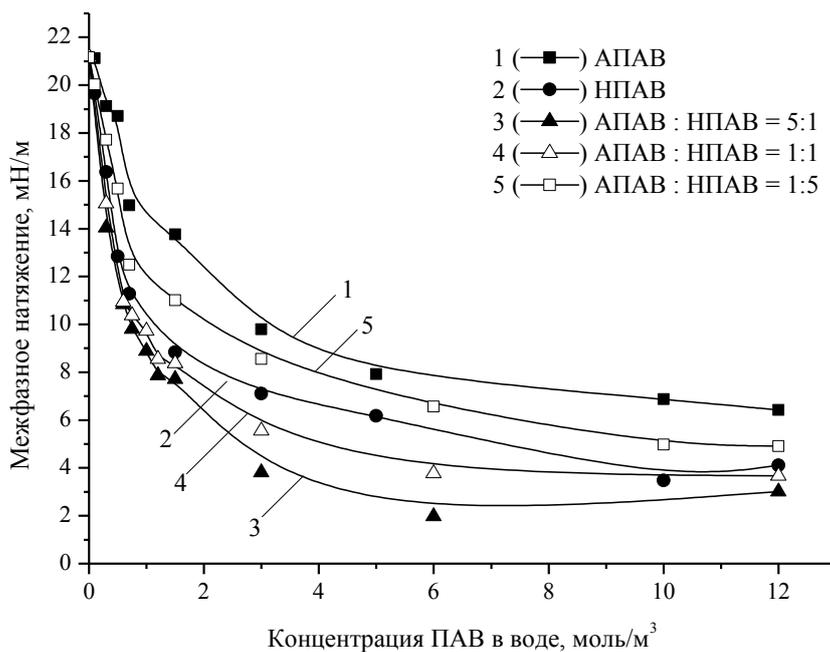
Полученные результаты хорошо согласуются с предыдущими исследованиями, в которых было показано, что АПАВ лучше растворяется в воде и, как результат, хуже адсорбируется на межфазной границе раствор-воздух. Чем выше величина  $K_{KM}$ , тем выше растворимость в объемной фазе и хуже адсорбционная способность ПАВ. Таким образом, комплекс проведенных исследований позволил установить основные коллоидно-химические характеристики ПАВ - параметры адсорбционных слоев и величины  $K_{KM}$ .

Следующий этап исследований представлял собой получение модельной эмульсии, стабилизированной изученными ПАВ. Из литературных данных известно [105-111], что наиболее эффективными стабилизаторами являются смеси ПАВ, а не индивидуальные соединения. Причем, как правило, такие смеси состоят из ионного и неионного ПАВ, в определенных соотношениях. При выборе этих соотношений имеют в виду тот факт, что между ионным и неионным ПАВ могут проявляться синергетические эффекты, т.е. смеси являются более эффективными, чем каждое ПАВ в отдельности.

#### **3.2.4. Синергетический эффект в смесях АПАВ и НПАВ на границе раздела фаз вода-масло.**

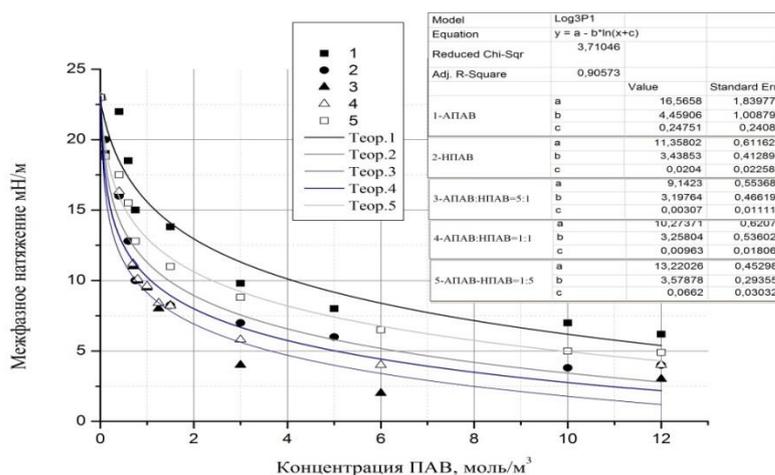
Изучение синергетического эффекта АПАВ и НПАВ проводилось на границе вода-масло, поскольку адсорбция именно на этой границе играет основную роль при стабилизации масляных капель в эмульсионных системах.

На рисунке 3.15 приведены изотермы межфазного натяжения смеси АПАВ и НПАВ в различных мольных соотношениях.



3.15. Изотермы межфазного натяжения смесей АПАВ с НПАВ.

При соотношении АПАВ:НПАВ = 5:1 синергетический эффект выражен максимально, поскольку изотерма при этом соотношении располагается ниже всех. Как и в предыдущих разделах, изотермы при всех соотношениях, представленные на рисунке 3.15, были обработаны в соответствии с уравнением Шишковского (рисунок 3.16).



3.16. Обработка изотерм межфазного натяжения смеси ПАВ в координатах уравнения Шишковского.

Дополнительную информацию о коллоидно-химическом поведении смеси ПАВ на межфазной границе вода-масло могут дать константы уравнения Шишковского -  $K$  (см. уравнение 3.1). Данная константа, являясь константой адсорбционного равновесия, может косвенно характеризовать межмолекулярные взаимодействия в смешанных адсорбционных слоях. В таблице 3.6 представлены константы уравнения Шишковского, рассчитанные для каждого из исследованных соотношений ПАВ в смеси.

Результаты таблицы 3.6 подтверждают описанные выше адсорбционные измерения и свидетельствуют о том, что индивидуальное НПАВ лучше адсорбируется на межфазной границе (больше величина константы  $K$ ), чем АПАВ. Увеличение содержания в смеси НПАВ приводит к ослаблению взаимодействий в межфазном слое. Наоборот, рост содержания ионного АПАВ приводит к резкому росту величины  $K$  и, как следствие, к усилению взаимодействий. Максимальная величина константы соответствует как раз тому соотношению АПАВ:НПАВ = 5:1, при котором изотерма располагается ниже всех остальных (рисунок 3.15).

**Таблица 3.6**

*Константы уравнения Шишковского  
для смесей ПАВ в различных соотношениях (полная изотерма).*

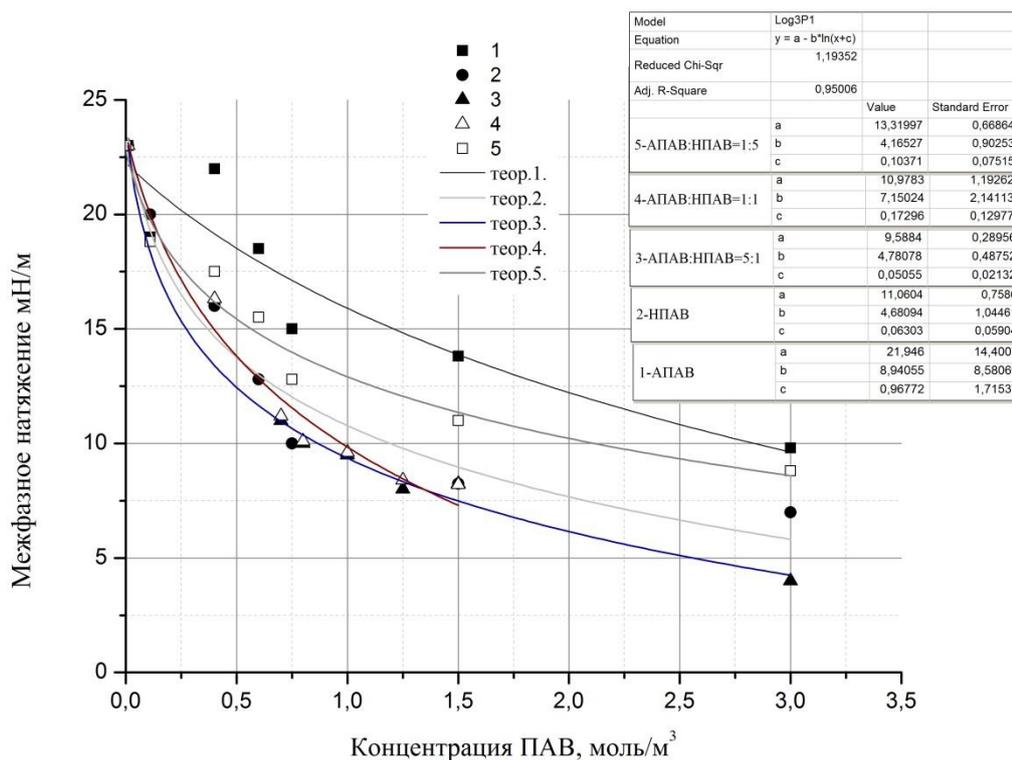
<b>Соотношение АПАВ:НПАВ</b>	<b>Константа <math>K</math>, м<sup>3</sup>/моль</b>
Раствор индивидуального АПАВ	4,1
Раствор индивидуального НПАВ	49,0
5:1	325
1:1	104
1:5	15

Однако величины констант  $K$ , представленные в таблице 3.6, по сравнению с литературными данными [178], являются существенно завышенными. По-

видимому, это связано с погрешностью обработки всей изотермы, тогда как обработка только ее начального участка позволит получить более достоверные результаты (рисунок 3.17).

Константы уравнения Шишковского, рассчитанные на основании результатов рисунка 3.17 хорошо согласуются с литературными данными, касающимися исследования смесей ПАВ [179] и также свидетельствуют о том, что при соотношении АПАВ:НПАВ = 5:1 синергетический эффект проявляется максимально (таблица 3.7.)

В следующих экспериментах было обнаружено, что дальнейшее повышение содержания АПАВ в смесях не приводит к существенному уменьшению межфазного натяжения, поэтому соотношение АПАВ:НПАВ = 5:1 было выбрано оптимальным с точки зрения проявления синергетического эффекта в данной смеси.



3.17. Обработка начального участка изотерм межфазного натяжения смеси ПАВ в координатах уравнения Шишковского

Таблица 3.7

Константы уравнения Шишковского для смесей ПАВ в различных соотношениях (начальный участок изотермы).

Соотношение АПАВ:НПАВ	Константа $K$ , м <sup>3</sup> /моль
Раствор индивидуального АПАВ	1,0
Раствор индивидуального НПАВ	15
5:1	20
1:1	6
1:5	10

По-видимому, при пятикратном увеличении содержания анионного ПАВ в смеси между молекулами происходит межмолекулярное взаимодействие, обусловленное водородными связями. Наличие водородных связей между рассматриваемыми молекулами ПАВ ни противоречит ни химическому строению, ни математическим расчетам (на расстояниях 2,5-3,0 Å образование водородной связи вблизи атома азота глютаминовой кислоты наиболее выгодно (рисунок 3.7.)).

Учитывая это, была сделана попытка смоделировать строение смешанного адсорбционного слоя, состоящего из молекул взаимодействующих ПАВ. В самом простом случае можно предположить, что смешанный слой состоит из двух молекул – одно ионного и другого неионного ПАВ (рисунок 3.20).

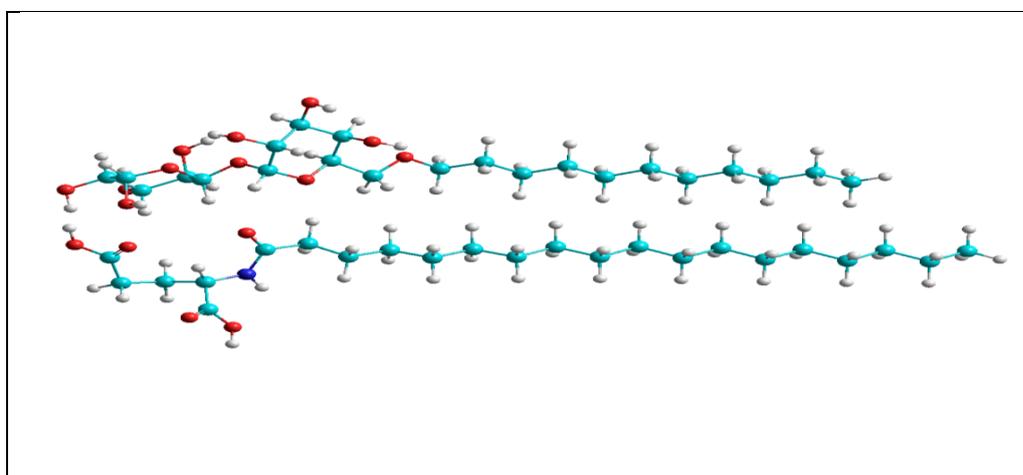


Рисунок 3.20. Модель взаимодействия АПАВ и НПАВ.

Интересно отметить, что величина посадочной площадки, рассчитанная по величине предельной адсорбции в смешанном монослое при этом соотношении 5:1, составляет  $1,3 \text{ нм}^2$ , что близко по величине посадочной площадки индивидуального НП АВ на границе вода - масло (таблица 3.3. -  $s_0 = 1,1 \text{ нм}^2$ ). Это позволяет предположить то, что, либо межфазный слой состоит практически из молекул НП АВ, что маловероятно, либо молекула АП АВ, «вплетена» в молекулу НП АВ за счет водородных связей, образование которых не исключает химическая структура обеих молекул.

Дополнительную информацию о межмолекулярных взаимодействиях в смешанных растворах ПАВ могут дать расчетные величины параметра взаимодействия  $\beta$ . Для расчетов данного параметра было выбрано то соотношение, при котором синергетический эффект проявлялся максимально АП АВ : НП АВ = 5:1.

Расчёт проводился, согласно известному термодинамическому подходу, предложенному Розеном и далее развитым Рубиным [180]. Основными уравнениями для таких расчетов являются следующие:

$$\frac{X_1^s \ln(a_1 C_{12} / X_1^s C_1^0)}{(1 - X_1^s)^2 \ln[(1 - a_1) C_{12} / (1 - X_1^s) C_2^0]} = 1 \quad (3.5)$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(\alpha_1 C_{12} / X_1^\sigma C_1)}{(1 - X_1^\sigma)^2}, \quad (3.6)$$

где  $X_1^s$  – мольная доля 1-го ПАВ (АП АВ) в общем смешанном монослое;  
 $C_1^0$ ,  $C_2^0$  и  $C_{12}$  – мольные концентрации 1-го, 2-го и смеси ПАВ в растворе при мольной доле первого ПАВ –  $\alpha_1$ , необходимой для того, чтобы межфазное натяжение было равно заданной величине  $\sigma$  (в данном случае  $\alpha_1 = 0.833$ );  
 $\beta_\sigma$  – параметр взаимодействия ПАВ для формирования смешанного монослоя на границе раздела вода-масло.

Для проведения расчетов на изотермах межфазного натяжения проводится сечение  $\sigma = \text{const}$  и по точкам пересечения этой прямой с изотермами межфазного натяжения определяются концентрации растворов индивидуальных ПАВ  $C_1^0$ ,  $C_2^0$  и смесей  $C_{12}$ , при которых достигается выбранное значение поверхностного натяжения. Полученные значения подставляются в формулу (3.5), и при численном решении полученного уравнения определяется значение  $\beta_\sigma$ . Затем полученное значение подставляется в формулу (3.6) и рассчитывается параметр взаимодействия  $\beta_\sigma$  [180]. Для определения состава смешанных адсорбционных слоев и параметров взаимодействия в слоях были выбраны четыре сечения: 17, 15, 9.5 и 7.5 мН/м. Результаты расчетов представлены в таблице 3.8.

**Таблица 3.8**

*Параметры взаимодействия и состав смешанных адсорбционных слоёв АПАВ/НПАВ на границе раздела вода-масло.*

$\sigma$ , мН/м	$C_1^0$ , моль/м <sup>3</sup>	$C_2^0$ , моль/м <sup>3</sup>	$C_{12}$ , моль/м <sup>3</sup>	$X_1^s$	$\beta_\sigma$
17	0.537	0.279	0.294	0.616	-2.04
15	0.963	0.353	0.397	0.565	-2.63
9.5	3.270	0.921	0.921	0.530	-3.69
7.5	5.778	2.127	1.429	0.546	-4.73

При концентрации смеси ПАВ 1.429 моль/м<sup>3</sup> параметр взаимодействия  $\beta_\sigma$  является высокой отрицательной величиной ( $\beta_\sigma = -4.73$ ), что подтверждает ранее высказанное предположение о том, что в смеси исследуемых ПАВ при соотношении 5:1 имеет место сильное межмолекулярное притяжение между компонентами смеси в адсорбционном слое.

Здесь необходимо отметить следующее. Дальнейшее увеличение содержания АПАВ в смеси до соотношений АПАВ: НПАВ = 6:1; 7:1 и т.д. не привело к

существенному изменению межфазного натяжения на границе раствор-масло. Более того, расчеты показали, что и величина параметра  $\beta_{\sigma}$  с ростом содержания АПАВ в смеси не становится более отрицательной, поэтому еще более существенный избыток АПАВ, во-первых, не оказывает существенного влияния на поведение системы, и, во-вторых, невыгоден с экономических точек зрения.

Поскольку данные ПАВ могут быть использованы в технологии косметических средств в составе различных композиций (не только эмульсионных, но и, например, пеномоющих) представляло определенный интерес определить пенообразующую способность смеси ПАВ при различных соотношениях ПАВ и, в частности, при установленном соотношении (5:1). С этой целью на приборе Росс-Майлса была измерена пенообразующая способность водных растворов, что иллюстрирует гистограмма 3.21, из которой видно, что при выбранном ранее соотношении АПАВ : НПАВ = 5:1 система проявляет наибольшую пенообразующую способность, что косвенным образом подтверждает ранее высказанное предположение о формировании на поверхности раздела фаз (в данном случае – раствор-воздух) адсорбционного слоя из более выгодных и прочных структур, способных наилучшим образом стабилизировать пузырьки воздуха – образовавшуюся пену.

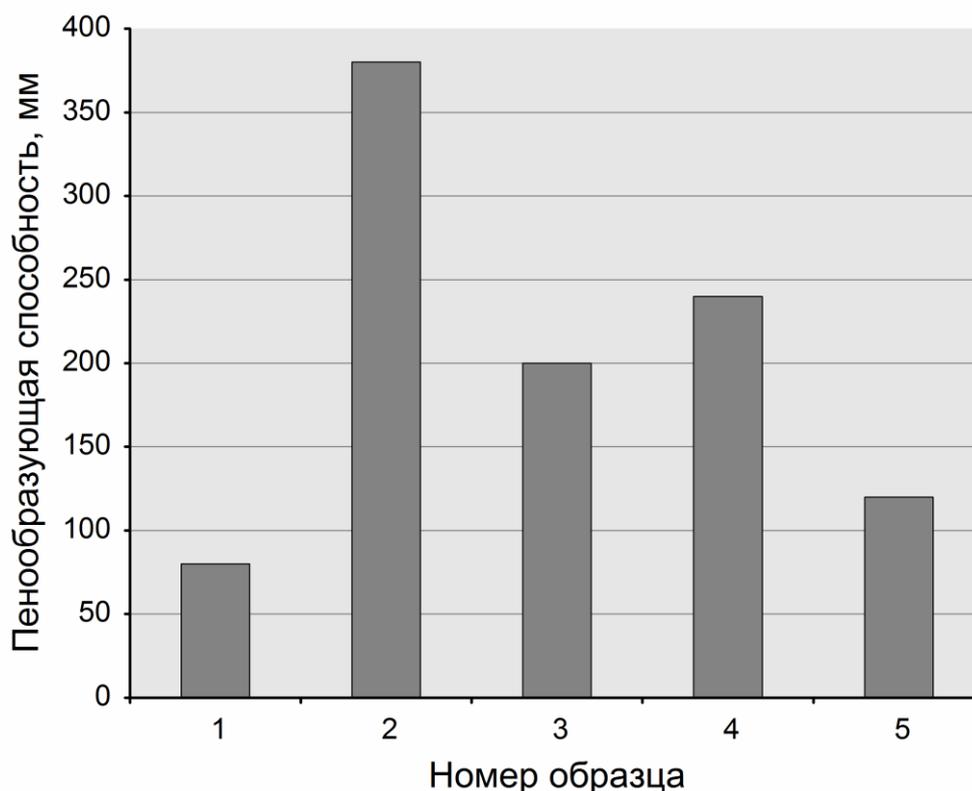


Рисунок 3.21. Пенообразующая способность смешанных водных растворов ПАВ:

1- [НПАВ] = 12 ммоль/л; 2 - [АПАВ] = 12 ммоль/л; [АПАВ]/ [НПАВ] = 1:1;  
 [АПАВ]/ [НПАВ] = 5:1; [АПАВ]/ [НПАВ] = 1:5.

Учитывая совокупность проведенных исследований, именно соотношение АПАВ:НПАВ = 5:1 и было выбрано для всех последующих экспериментов.

### 3.2.5. Коллоидно-химические свойства растворов маслорастворимого ПАВ.

В технологии прямых косметических эмульсий, помимо водорастворимых ПАВ-стабилизаторов, в рецептуру достаточно часто вводятся и маслорастворимые ПАВ как дополнительные стабилизаторы. Некоторые разработчики косметических составов мотивируют присутствие маслорастворимых ПАВ повышением стабильности композиции в целом, а также увеличением ее срока годности.

Учитывая это обстоятельство, в данной работе в качестве маслорастворимого ПАВ было выбрано индивидуальное вещество - полиглицерил-3-диизостеарат (Lameform TGI) – далее МПАВ. Исследования модельных композиций, содержащих данное ПАВ, проводились с целью проверки эффективности его использования, т.е. действительно ли в его присутствии сильнее снижается межфазное натяжение и, как следствие, повышается стабильность эмульсии.

Предварительными опытами было обнаружено, что МПАВ (в отсутствие других поверхностно-активных веществ) заметно снижает межфазное натяжение на границе вода-масло, адсорбируясь в поверхностном слое. Основные коллоидно-химические характеристики этого вещества (поверхностная активность в масляной фазе, максимальная величина гиббсовской адсорбции и параметры адсорбционных слоев) представлены в Приложении 1, т.к. эти данные в литературе отсутствуют и могут представлять интерес для фирм-разработчиков и производителей ПАВ.

Дальнейшие исследования показали, что присутствие МПАВ в смеси АПАВ и НПАВ при соотношении последних 5:1 не оказывает существенного влияния на величину межфазного натяжения, т.е. основную роль в изменении величины  $\sigma_{ж-ж}$  играют водорастворимые ПАВ. Поэтому из дальнейших экспериментов маслорастворимое ПАВ было исключено, и все модельные эмульсии стабилизировались только водорастворимыми поверхностно-активными веществами, при ранее выбранном соотношении 5:1.

### **3.3. Выбор концентрации масляной фазы для получения стабильных эмульсий. Дисперсионный анализ модельных эмульсий.**

Стабильность косметических эмульсий зависит не только от содержания и соотношения ПАВ-стабилизаторов, но и от количества масляной фазы. В косметических эмульсионных композициях содержание масляной фазы варьируется, как правило, в пределах 1-20% об. в зависимости от вида продукции – крем, молочко и т.д. В данной работе

количество масляной фазы, позволяющее получать стабильные эмульсии, стабилизированные смесью АПАВ/НПАВ, определялось экспериментально, поскольку именно такая смесь ПАВ ранее не использовалась, т.е. открытые литературные данные отсутствуют.

Модельные косметические эмульсии в широком интервале концентраций масляной фазы были получены в присутствии как индивидуальных ПАВ (АПАВ и НПАВ), так и в присутствии смесей ПАВ в различных соотношениях. В качестве критерия устойчивости эмульсий выступало время расслоения композиции, хорошо заметное визуально.

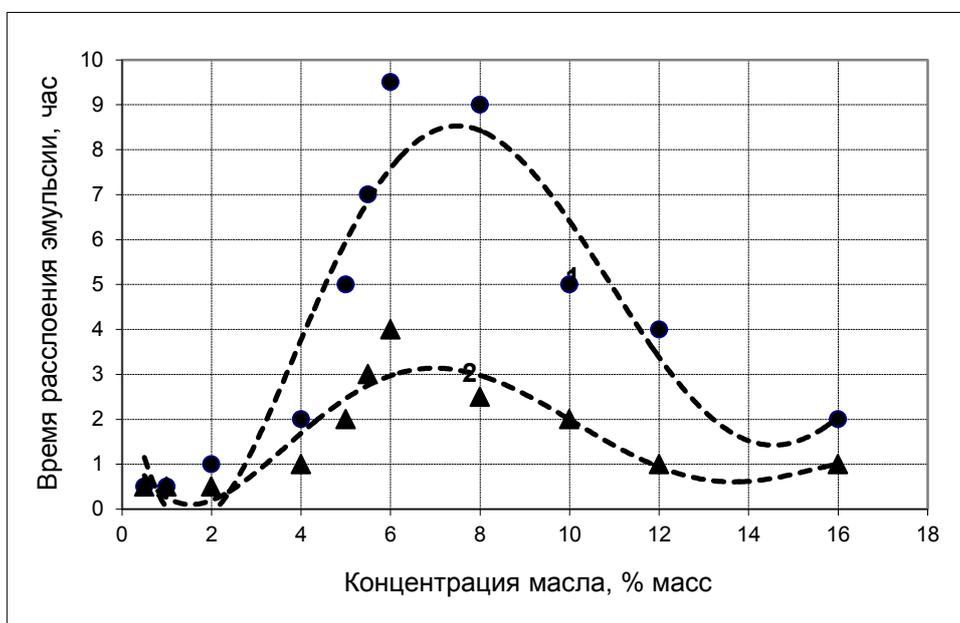


Рисунок 3.22. Зависимость времени расслоения модельных эмульсий от концентрации масла: 1 - АПАВ; 2 – НПАВ.

На рисунке 3.22 показана зависимость времени расслоения эмульсий, стабилизированных индивидуальными ПАВ, в зависимости от содержания в них масляной фазы. Концентрация ПАВ (и АПАВ, и НПАВ) составляла  $6 \text{ моль/м}^3$ . Выбор именно такой концентрации базировался на ранее проведенных исследованиях, касающихся адсорбции ПАВ на межфазной

границе вода-масло. Из рисунка 3.10 (глава 3.2.2.) видно, что минимальное значение межфазного натяжения достигается как раз при концентрации как анионного, так и неионного ПАВ приблизительно  $6 \text{ моль/м}^3$ .

Концентрация масляной фазы варьировалась в достаточно широком интервале от 0,5 до 16% об., в качестве стабилизатора в первой серии (рисунок 3.22, кривая 1) выступало одно анионное АПАВ, во второй - неионное НПАВ (кривая 2).

На кривых 1 и 2 рисунка 3.12 наблюдается максимум, соответствующий концентрации масляной фазы 6% об., когда время жизни эмульсии максимально. В случае стабилизации эмульсии только АПАВ (кривая 1) время жизни эмульсии существенно выше и составляет около 10 часов. Спустя 10 часов происходит обратимое расслоение эмульсии с выделением части масляной фазы, которая легко диспергируется при перемешивании. Аналогичный максимум наблюдается и при стабилизации эмульсии только неионным ПАВ, с той лишь разницей, что время жизни такой эмульсии существенно ниже и не превышает 4-х часов (рисунок 3.22, кривая 2).

По-видимому, стабильность эмульсии при одном и том же постоянном содержании ПАВ ( $6 \text{ моль/м}^3$  как в присутствии АПАВ, так и в присутствии НПАВ) обусловлена несколькими факторами. Так, при низкой концентрации масляной фазы (до 6 % об.) вязкость эмульсии недостаточно велика, и гидростатический фактор устойчивости не обеспечивает стабильность системы в целом. При достижении содержания масляной фазы 6 % об. и выше вязкость композиции заметно увеличивается, что и приводит к образованию устойчивой эмульсии. В случае АПАВ время жизни эмульсии заметно выше из-за дополнительного электростатического фактора стабилизации, т.е. образования ДЭС на каплях масла.

При дальнейшем повышении концентрации масла эмульсия вновь расслаивается, вероятно, уже из-за недостаточного количества ПАВ. Поскольку содержание масляной фазы, равное 6% об., вполне удовлетворяет

требованиям, предъявляемым к большинству косметических композиций, то именно оно и было выбрано для всех исследований.

Дальнейшие эксперименты показали, что заметно повысить время жизни эмульсии возможно, если стабилизировать ее смесью ПАВ – анионного и неионного. При ранее установленном соотношении АПАВ:НПАВ = 5:1, при котором максимально проявляется синергетический эффект, наблюдается и максимальное стабилизирующее действие (диаграмма 3.23). Данный смешанный стабилизатор позволяет получать эмульсии, стабильные в течение нескольких суток. Для получения эмульсий, устойчивых в течение нескольких месяцев, требуется введение дополнительного структурообразователя, речь о котором пойдет в следующих разделах.

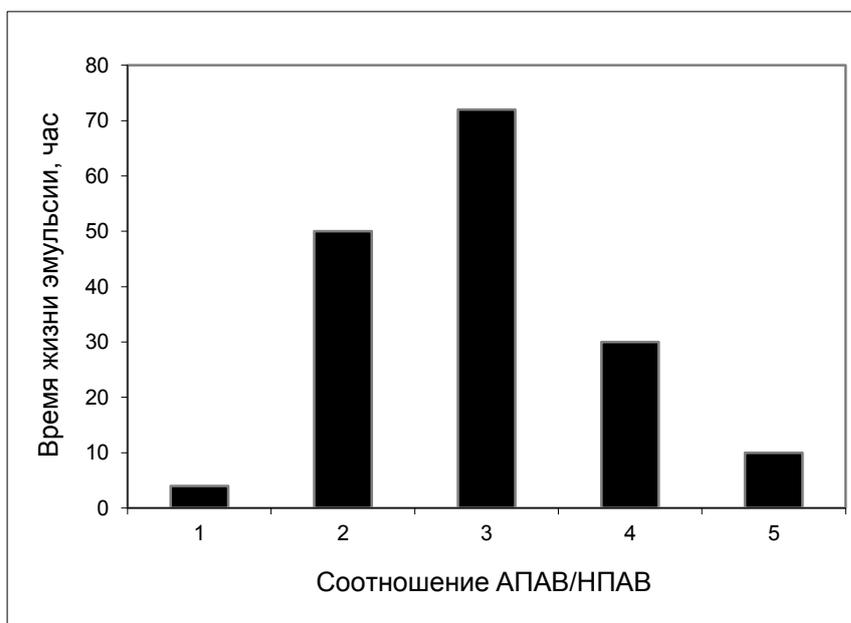


Рисунок 3.23. Зависимость времени жизни 6% эмульсии от соотношения ПАВ:

1 – НПАВ; 2 – 1:5; 3 – 5:1; 4 – 1:1; 5 – АПАВ.

Помимо времени жизни эмульсии, другими ее важными характеристиками являются размер капель и распределение капель по размерам. Далее будет показано, как меняется размер и полидисперсность капель в зависимости от наличия того или иного стабилизатора.

На рисунках 3.24 и 3.25 представлены микрофотография и гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной только

АПВ. Здесь и далее концентрация масляной фазы поддерживалась постоянной и составляла 6% об. Концентрация АПВ составляла 6 % об., как и в предыдущих исследованиях.

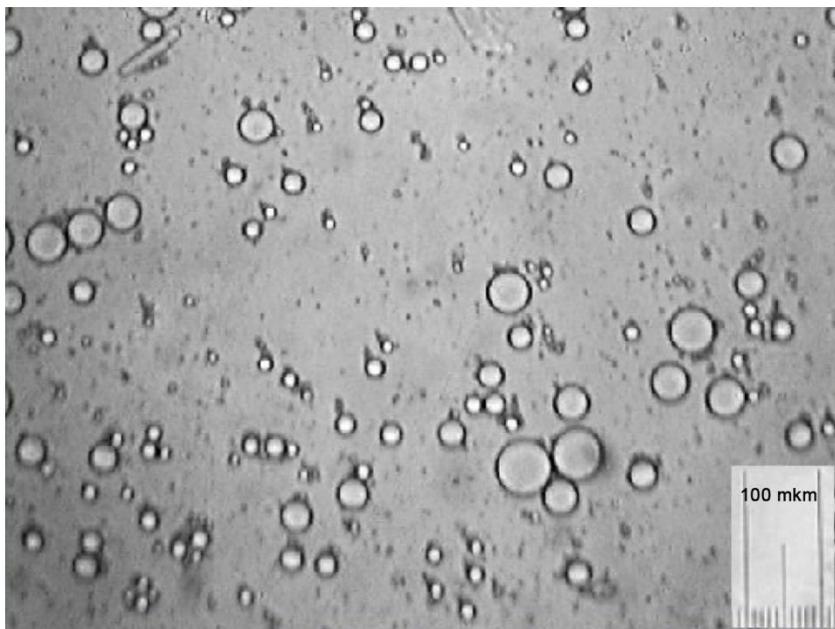


Рисунок 3.24. Фотография капель эмульсии, стабилизированной АПВ (6 моль/м<sup>3</sup>.)

Гистограмма, представленная на рисунке 3.25, получена при обработке данной микрофотографии в программе Image Tool (V.3) для выбранных 500 капель. Как видно из гистограммы, эмульсия представляет собой полидисперсную систему, с наивероятнейшим диаметром капель 20 мкм.

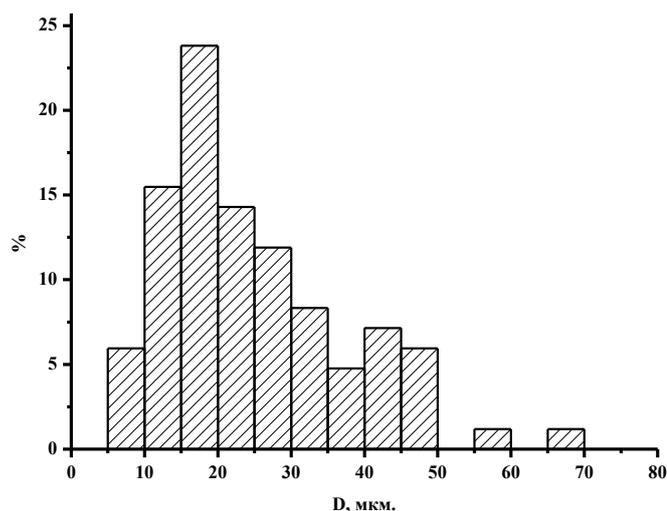


Рисунок 3.25. Распределение капель по размерам, согласно микрофотографии рисунка 3.12.

Аналогичные исследования были проведены и для индивидуального НПАВ, а также смеси АПАВ:НПАВ при нескольких соотношениях. Микрофотографии полученных эмульсий, а также гистограммы распределения капель по размерам приведены в Приложении 2. Анализ этих данных позволил составить сводную таблицу 3.9, в которой представлены наивероятнейший диаметр капель эмульсии ( $d_n$ ), а также степень полидисперсности капель ( $\Pi = d_{\max}/d_{\min}$ ) и время жизни исследованных эмульсий.

**Таблица 3.9.**

*Дисперсный состав эмульсий, стабилизированных различными ПАВ.*

(Концентрация масляной фазы постоянна и составляет 6 % масс.).

Соотношение ПАВ	$d_n$ , мкм	$\Pi$	Время жизни, час
индивидуальный АПАВ (6 моль/м <sup>3</sup> )	20	7	10
индивидуальный НПАВ	25	15	4
АПАВ:НПАВ= 1:1	20	12	30
АПАВ:НПАВ = 5:1	19	4	72
АПАВ:НПАВ = 1:5	20	10	50

Сопоставляя между собой данные этой таблицы, интересно отметить, что в зависимости от природы стабилизатора существенно меняется время жизни эмульсии, а также степень полидисперсности, в то время как наиболее вероятный радиус изменяется слабо и колеблется в пределах 20-25 мкм. Необходимо отметить, что данный наиболее вероятный радиус определен для свежеприготовленных систем. Микрофотографии образцов синтезированных эмульсий были получены спустя 2 часа после гомогенизации. По-видимому, данный наиболее вероятный радиус определялся в достаточно большой степени скоростью перемешивания, которая была достаточно высокой (6500 об/мин) и поддерживалась постоянной в процессе диспергирования масляной фазы. При хранении эмульсии вели себя по-разному, вплоть до расслоения, т.е. с течением времени радиус капель, несомненно, изменялся бы. К сожалению, кинетические исследования не проводились, поэтому никакой дополнительной информации в данном случае привести невозможно. Необходимо лишь отметить, что наиболее стабильными оставались эмульсии, стабилизированные смесью АПАВ:НПАВ = 5:1.

#### **3.4. Электрокинетические характеристики модельных эмульсий.**

Помимо размера капель, с точки зрения коллоидной химии другой важнейшей характеристикой эмульсионных систем является величина дзета-потенциала, по которой можно косвенно судить об агрегативной устойчивости системы в целом. Для определения величины электрокинетического потенциала капель эмульсии были использованы методы макро- и микроэлектрофореза.

На рисунке 3.26 показана зависимость  $\zeta$ -потенциала модельной эмульсии от концентрации АПАВ при постоянстве масляной фазы 6% масс. Заряд на каплях такой эмульсии создается за счет ДЭС, сформированного молекулами анионного ПАВ, т.е. потенциалопределяющими ионами

выступает отрицательно заряженная функциональная группа молекулы АПАВ.

С ростом концентрации АПАВ величина  $\zeta$ -потенциала плавно возрастает и при рабочей концентрации АПАВ = 6 моль/м<sup>3</sup> не превышает 30 мВ. Такое невысокое значение не может обеспечить агрегативную устойчивость эмульсий только за счет электростатического фактора, что приводит к довольно быстрому расслоению эмульсии. При дальнейшем увеличении концентрации АПАВ до 17 моль/м<sup>2</sup> происходит рост  $\zeta$ -потенциала до 45 мВ и выход зависимости на плато. Выход на плато этой зависимости (рисунок 3.26) после 45 мВ обусловлен, по-видимому, окончанием процесса адсорбции АПАВ на межфазной границе. Действительно, увеличение  $\zeta$ -потенциала до 45 мВ позволяет повысить время жизни модельной эмульсии, т.е при содержании АПАВ в модельной эмульсии 20 моль/м<sup>3</sup> время ее жизни достигает несколько недель.

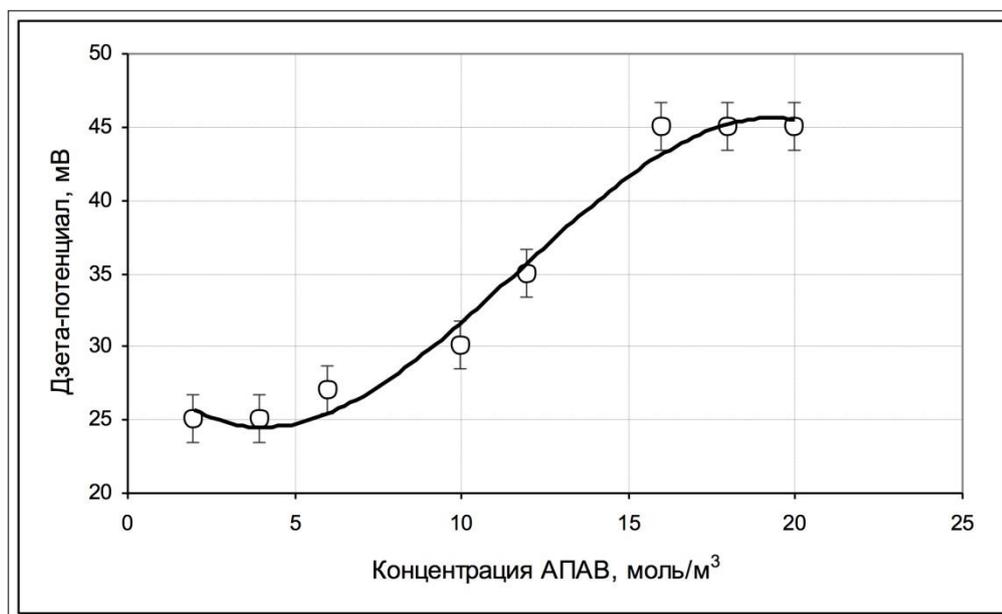


Рисунок 3.26. Зависимость  $\zeta$ -потенциала капель от концентрации АПАВ.

В присутствии индифферентного электролита – хлорида натрия, который очень часто используется в составе косметических композиций (в основном, как регулятор вязкости)  $\zeta$ -потенциал капель эмульсии падает до 5

мВ, что связано с ростом ионной силы и, как следствие, сжатием диффузной части ДЭС (рисунок 3.27).

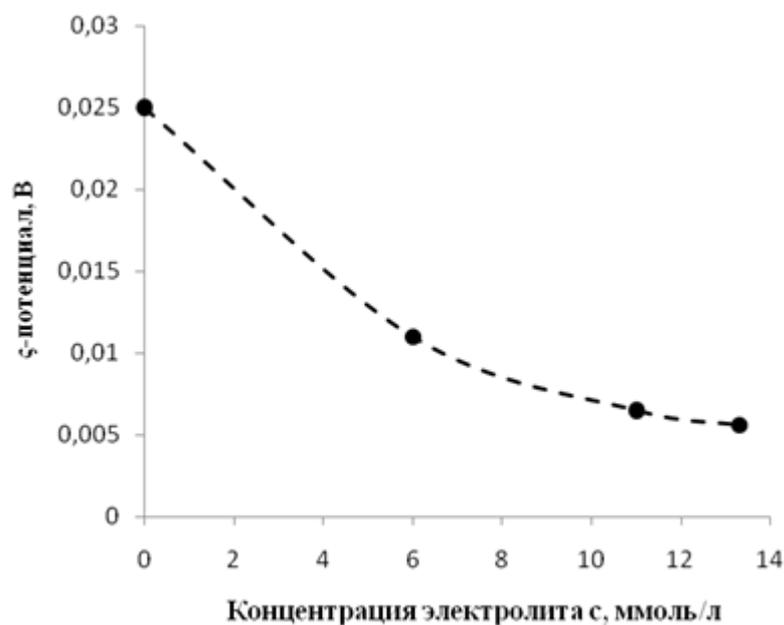


Рисунок 3.27. Зависимость ζ-потенциала капле 6% эмульсии, стабилизированной АПАВ (6 моль/м<sup>3</sup>) от концентрации NaCl.

Из рисунка видно, что уже при концентрации NaCl = 2 ммоль/л величина ζ-потенциала падает до 15 мВ, что приводит к быстрому расслоению эмульсии. Это позволяет сделать вывод о том, что данная эмульсия весьма чувствительна к присутствию электролита. Данный факт необходимо учитывать при разработке рецептур эмульсий, стабилизированных данным АПАВ, и обращать соответствующе внимание на процесс водоподготовки, который включает в себя очистку воды от присутствия электролитов (в частности, солей жесткости).

Учитывая вышеописанные электрокинетические исследования, суммарная концентрация ПАВ (при соотношении АПАВ:НПАВ = 5:1) была увеличена до 15 моль/м<sup>3</sup>, что дало возможность получать стабильные в течение недели эмульсии, с величиной ζ-потенциала капле = 40-42 мВ.

### **3.5. Реологические исследования модельных систем.**

Одной из важнейших характеристик косметических композиций является их реологическое поведение. Это связано со многими причинами. Так, например, косметические эмульсии, такие как, крем или косметическое молочко, должны быть псевдопластическими тиксотропными системами. Это необходимо как для удобного выдавливания из упаковки (зачастую туба), так и для хорошего, равномерного нанесения на кожу; помимо этого нанесенный крем не должен стекать с поверхности кожи, а равномерно распределяться по ней и впитываться. Помимо чисто практических целей, исследование реологического поведения косметических композиций имеет и научный интерес, поскольку, в отличие пищевых и нефтяных эмульсий, с этой точки зрения косметические эмульсии изучены не достаточно.

#### **3.5.1. Реологические исследования масляных растворов цетеарилового спирта.**

Предварительными исследованиями было обнаружено, что ранее предложенный состав модельной эмульсии [6% об. масляной фазы; АПАВ:НПАВ = 5:1 (12 моль/м<sup>3</sup>)] позволяет получать устойчивые системы, однако, с точки зрения реологии их свойства являются неудовлетворительными. Во-первых, такие системы слишком маловязкие, что при технологии косметических продуктов недопустимо, и, во-вторых, проявляют ньютоновское поведение, что также нежелательно. Решить указанные проблемы позволяет введение, так называемых, структурообразователей, в качестве которого в данной работе используется цетеариловый спирт (в дальнейшем именуемый структурообразователем).

Цетеариловый спирт представляет собой вещество, не растворимое в воде и, как оказалось, ограниченно растворимое в исследуемом масле. Для определения предела растворимости в масле была приготовлена серия масляных растворов структурообразователя различной концентрации (при

комнатной температуре). Было обнаружено, что до 3,5% масс. (рисунок 3.28) цетеариловый спирт полностью растворяется в масле Myritol, превышение концентрации приводит к помутнению растворов и образованию структур. Поскольку фотографии, представленные на рисунке 3.28, были сделаны в поляризационном свете, можно предполагать, что образующие структуры имеют жидкокристаллическую природу.

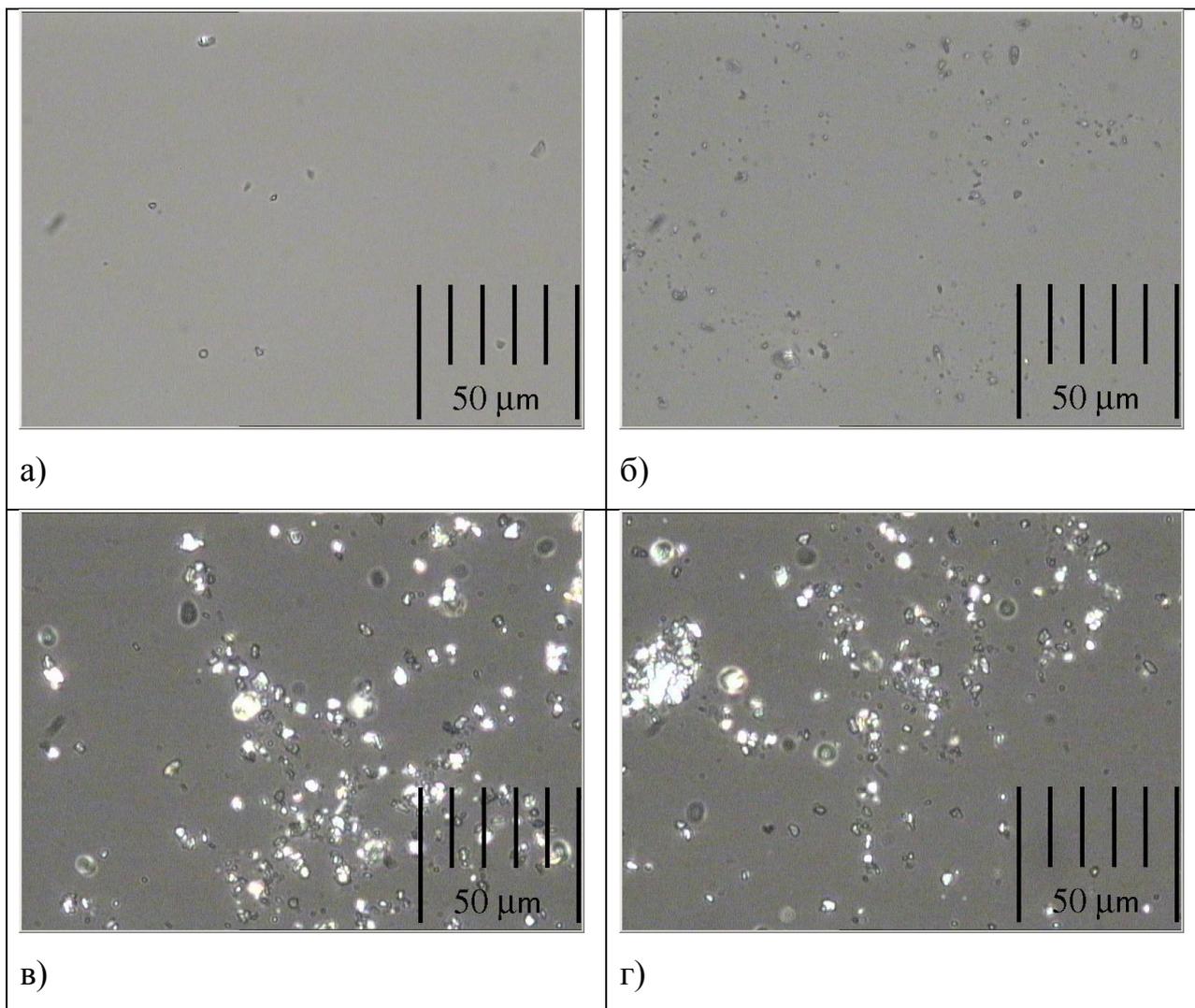


Рисунок 3.28. Фотографии масляных растворов структурообразователя:

*а* – 3,5 % масс.; *б* – 4,0 % масс.; *в* – 5,0 % масс.; *г* – 6,0 % масс.

Повышение температуры до 60-70°C позволяет существенно увеличить растворимость цетеарилового спирта в масле вплоть до 20% масс. Учитывая тот факт, что приготовление эмульсии осуществляется при нагревании до

70°C было исследовано реологическое поведение растворов структурообразователя именно при этой температуре (рисунок 3.29).

Из рисунка видно, что в широком интервале концентраций (от 1 до 8 % масс) растворы ведут себя как ньютоновские жидкости – реологические кривые представляют собой прямые, выходящие из начала координат. Интересно отметить, что при измерении вязкости этих же растворов, охлажденных до комнатной температуры, было установлено, что, начиная с 3,5 % масс., системы начинают проявлять псевдопластическое поведение с заметным пределом текучести по Бингаму (рисунок 3.30).

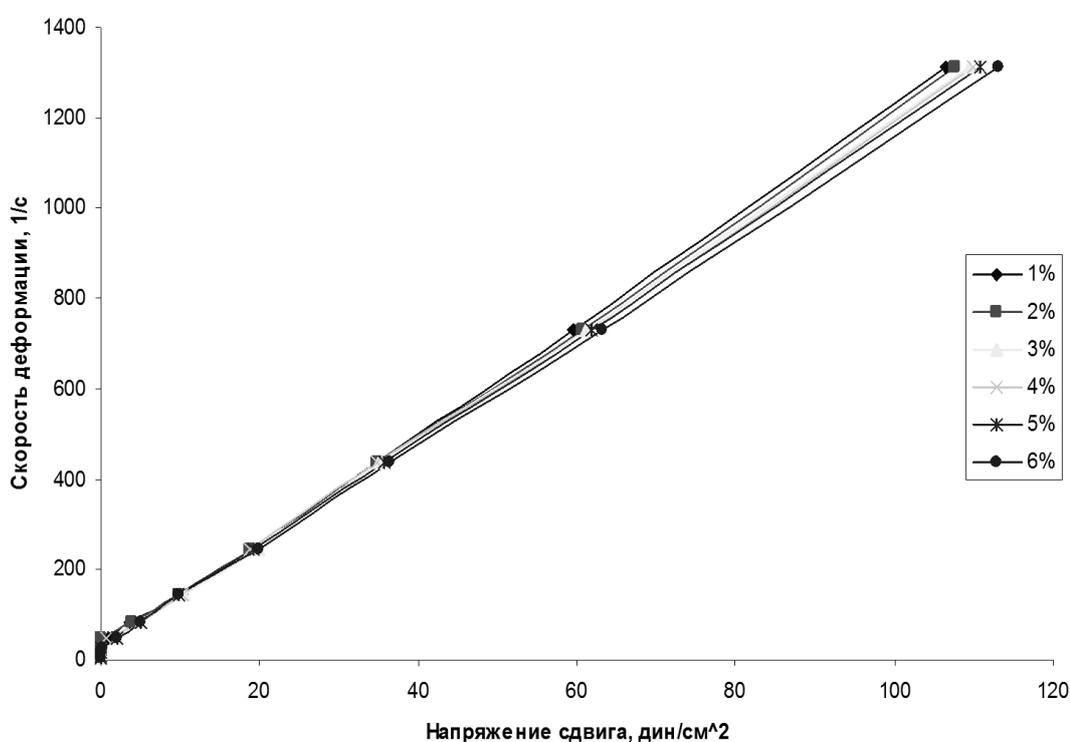


Рисунок 3.29. Реологические кривые масляных растворов цетеарилового спирта при  $t = 70^{\circ}\text{C}$ .

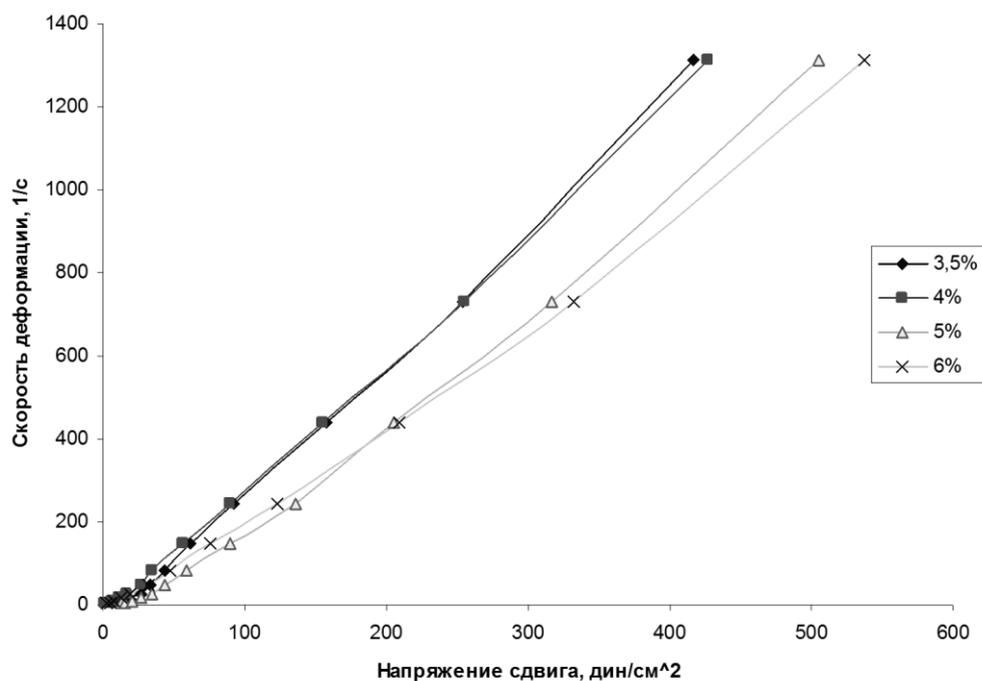


Рисунок 3.30. Реологические кривые масляных растворов цетеарилового спирта при  $t = 20^{\circ}\text{C}$ .

По-видимому, в интервале концентраций 3-4 % масс. происходит ассоциация молекул цетеарилового спирта, которую можно сравнить с мицеллообразованием в неводной среде. Такое предположение подтверждается исследованием масляных растворов цетеарилового спирта в присутствии водорастворимого красителя – родамина С.

На рисунке 3.31 представлена зависимость оптической плотности масляных растворов цетеарилового спирта от его концентрации в присутствии постоянного содержания красителя в системе.

Начиная с концентрации 0,08 моль/л наблюдается резкий рост растворимости красителя, что свидетельствует о формировании агрегатов, представляющих собой образования, похожие на обратные мицеллы, способные солюбилизировать краситель в полярном ядре. Данная концентрация соответствует 2,2 % масс (Молекулярная масса цетеарилового спирта 260 г/моль; плотность масла - 0,94 г/см<sup>3</sup>). Таким образом, проведенные исследования подтверждают факт о том, что в интервале

концентраций 2,2-3,5 % масс. в масляных растворах цетеарилового спирта протекают процессы ассоциации. Для дальнейших исследований была выбрана концентрация структурообразователя 3,5% масс., т.е. такая концентрация, при которой его масляные растворы проявляют псеводпластическое поведение.

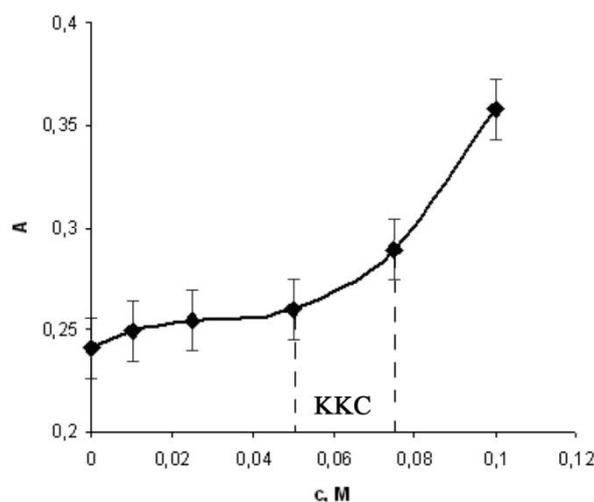


Рисунок 3.31. Определение величины критической концентрации структурообразования (ККС) цетеарилового спирта в масле.

### 3.5.2. Реологические исследования модельных эмульсий, содержащих разное количество масляной фазы.

Помимо структурообразователя на реологическое поведение эмульсий должно оказывать и содержание масла. На рисунках 3.32 и 3.33 представлены реологические кривые и кривые вязкости для модельных эмульсий, содержащих 0,2 % масс. структурообразователя и различное содержание масляной фазы. Соотношение поверхностно - активных веществ соответствовало ранее выбранному и составляло АПАВ/НПАВ = 5:1.

Необходимо отметить, что вообще при отсутствии структурообразователя, эмульсия крайне неустойчива и подвергается фазовому расслоению в течение 5-10 минут. Выбранное в данных экспериментах минимальное количество структурообразователя (0,2% масс.)

позволило выявить роль масляной фазы при образовании структурированных систем.

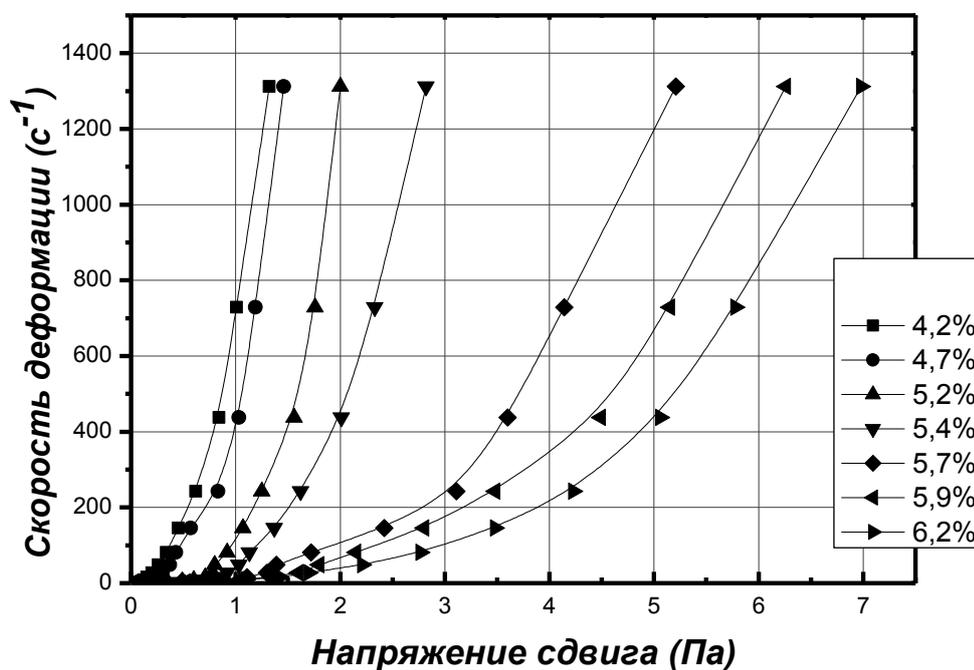


Рис.3.32. Кривые течения модельных эмульсий с различным содержанием масляной фазы.

Как видно из рисунков 3.32 и 3.33, начиная с 5% об. по концентрации масла, системы проявляют ярко выраженное псевдопластическое поведение. При этом, согласно ГОСТ [15], минимально допустимый уровень вязкости, соответствует эмульсии, содержащей как раз 5-6 % масс. масляной фазы, поэтому дальнейшие исследования проводились при той же концентрации масла, выбранной ранее.

Количественная характеристика, легко определяемая по представленным кривым, и косвенно характеризующая прочность структуры, представляет собой предел текучести по Бингаму –  $P_T$ . В таблице 7 представлены значения  $P_T$  в зависимости от концентрации масляной фазы.

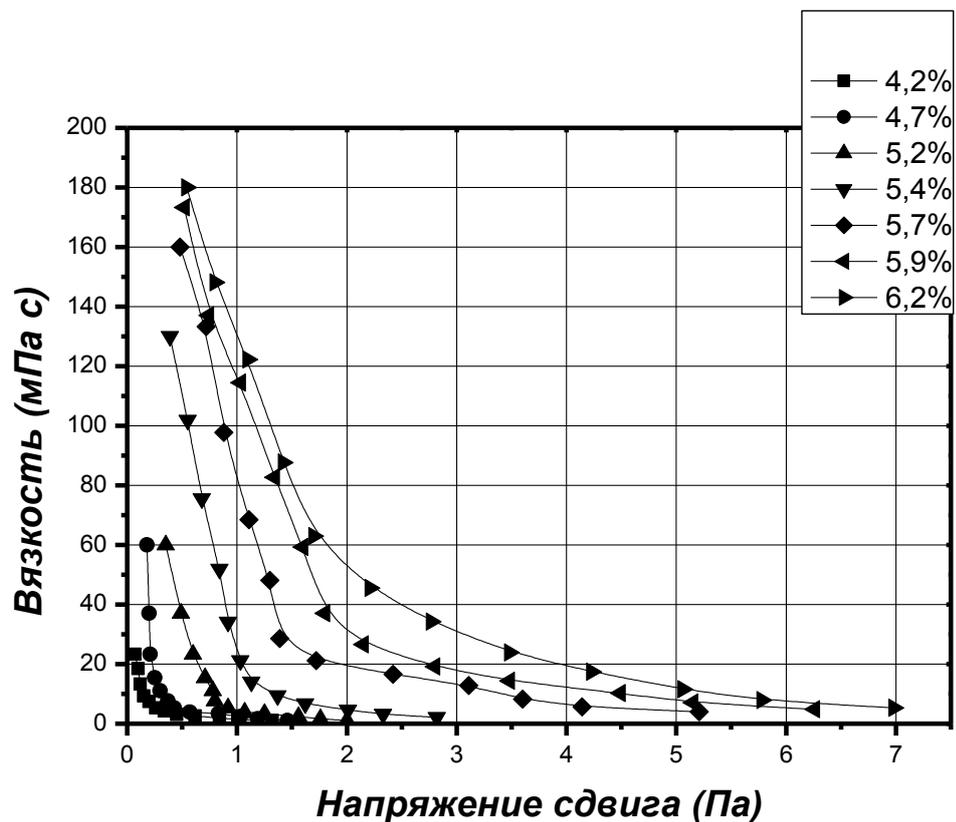


Рисунок 3.33. Кривые вязкости модельных эмульсий с различным содержанием масляной фазы

**Таблица 3.10**

*Величины предела текучести по Бингаму в модельных эмульсиях, содержащих 0,2 % масс. цетеарилового спирта, стабилизированных смесью ПАВ (АПАВ:НПАВ = 5:1).*

№	% масс. масла	$P_T$ , Па
1	4,2	0,5
2	4,7	0,5
3	5,2	1,2
4	5,4	1,5
5	5,7	2,8
6	5,9	3,5
7	6,2	4,0

Как видно из таблицы 3.10, величины пределов текучести невелики, хотя и существенно зависят от концентрации масла в системе. Для повышения предела текучести, а также достижения необходимой вязкости в модельную систему вводился структурообразователь в количестве, определенном ранее, а именно 3,5% масс. Введение дополнительного количества структурообразователя позволило достичь необходимых реологических параметров, при этом было обнаружено, что предел текучести эмульсий возрастает на порядок, причем его величина уже не так сильно зависит от концентрации масла (а исключением 1% об., - первая точка), а определяется, в основном, содержанием цетеарилового спирта (рисунок 3.34).

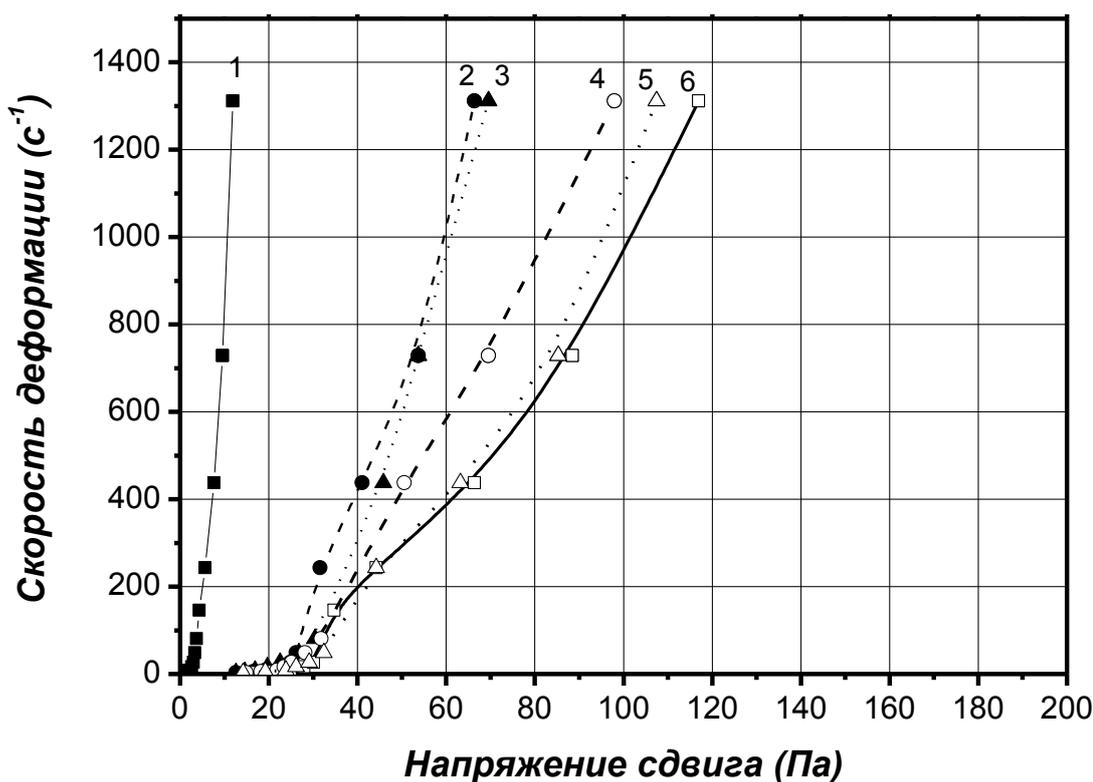


Рисунок 3.34. Реологические кривые модельных эмульсий, содержащих различное количество масляной фазы: 1-1%; 2 – 2,5%; 3 – 3,5%; 4 – 4,5%; 5 – 5%; 6 – 6%. (5:1 АПАВ:НПАВ и 3,5 % масс. структурообразователя).

В таблице 3.11 сведены рассчитанные величины предела текучести, согласно данным рисунка 3.34.

**Таблица 3.11.**

*Величины предела текучести по Бингаму в модельных эмульсиях, содержащих 3,5 % масс. цетеарилового спирта, стабилизированных смесью ПАВ (АПАВ:НПАВ = 5:1).*

№	% масс. масла	$P_T$ , Па
1	1,0	5,0
2	2,5	34,6
3	3,5	34,8
4	4,5	35,0
5	5,0	35,4
6	6,0	35,7

В завершение этого раздела, представляло интерес еще раз проверить подобранное соотношение ПАВ (5:1) с реологической точки зрения. С этой целью был приготовлен ряд модельных эмульсий, при разных соотношениях ПАВ, содержащий при этом постоянное количество структурообразователя (3,5 % масс.) и масла (6% масс.). Реологические кривые таких систем представлены на рисунке 3.35. Значения пределов текучести для различных соотношений ПАВ сведены в таблицу 3.12. Суммарное содержание ПАВ в системе, за исключением образца 1, как и в большинстве предыдущих исследований составляло 12 ммоль/л.

**Таблица 3.12.**

*Значения пределов текучести для образцов с различным соотношением неионогенного и анионного ПАВ.*

№ эмульсии	Соотношение АПАВ/НПАВ	Уравнение для определения $P_T$	$P_T$ , Па
Образец 4	10/2	$y = -1235,2 + 36,89873x$	35,4
Образец 3	6/6	$y = -621,10526 + 19,42039x$	31,9
Образец 2	2/10	$y = -582,75 + 23,06171x$	25,2

Образец 1	20/100	$y = -543,50962 + 80,08242$	6,7
-----------	--------	-----------------------------	-----

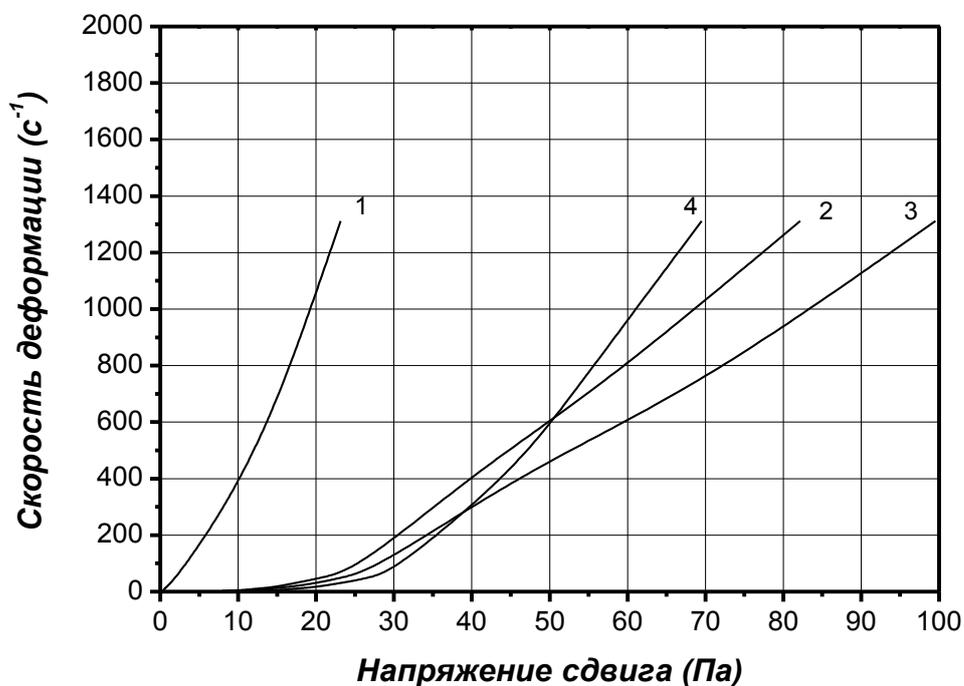


Рисунок 3.35. Реологические кривые модельных эмульсий при различных соотношениях АПАВ/НПАВ:  
 1 – 100/20; 2 – 2:10; 3 – 6:6; 4 - 10:2

Из приведенных данных следует два заключения. Во-первых, при соотношении АПАВ:НПАВ = 5:1 наблюдается наибольшее значение предела текучести, что, к сожалению, не имеет однозначного объяснения, но играет положительную роль на практике. Выбранное соотношение ПАВ позволяет получать наиболее структурированные системы, что весьма важно при разработке рецептур косметических кремов, т.е. при данном соотношении не происходит разжижение композиции. Во-вторых, существенное (в 10 раз) превышение концентрации ПАВ приводит к нежелательному падению вязкости, что также необходимо учитывать при разработке рецептур.

### 3.5.3. Расчет прочности единичного контакта в модельной эмульсии.

Из представленного в главе 1 литературного обзора следует, что существует довольно много реологических моделей, позволяющих оценить прочность единичного контакта в дисперсных системах. Однако большинство из них касается суспензий, причем, как правило, концентрированных. Предварительными расчетами было установлено, что наиболее удачной в данном случае может считаться модель Куна, упомянутая в литературном обзоре. Основным преимуществом данной модели является то, что в расчетную формулу единичного контакта входит предел текучести, достаточно легко и однозначно определяемый по реологическим кривым:

$$P_T = \frac{2 \cdot \varphi \cdot \bar{F}_1}{3 \cdot \pi \cdot d^2}, \quad (3.8)$$

где  $\varphi$  – объемная доля;  $\bar{F}_1$  – прочность единичного контакта (Н);  $d$  – диаметр капли эмульсии (м) [145].

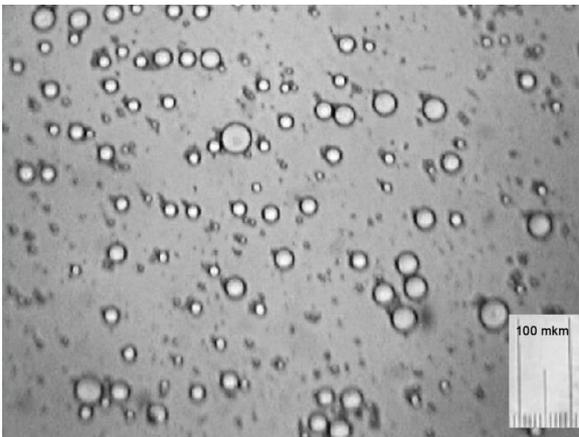
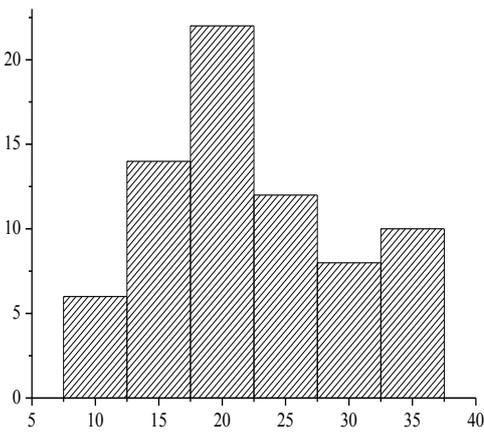
Для расчета объемной доли были проведены дополнительные эксперименты, поскольку объемная доля может быть рассчитана либо при учете только масляной фазы, либо при учете только структурообразователя, либо по суммарному содержанию и структурообразователя и масляной фазы. Последний вариант, по-видимому, наиболее реально отражает ситуацию в силу ряда причин. Во-первых, не учитывать масляную фазу не логично, т.к. именно капли масла составляют дисперсную фазу исследуемых систем. Во-вторых, не учитывать содержание структурообразователя также не представляется обоснованным, т.к. без него эмульсия быстро расслаивается, более того, по-видимому, цетеариловый спирт формирует некоторую структуру в объеме и взаимодействия между каплями масла происходят

именно через прослойку цетеарилового спирта. Для доказательства этого факта была приготовлена эмульсия, содержащая 9,5 % масс. масла (3,5% масла вводились для замены структурообразователя и 6% масс. масла представляли собой дисперсную фазу, как и во всех предыдущих опытах). Несмотря на то, что такая эмульсия оставалась стабильной в течение нескольких часов, она обладала крайне низкой вязкостью и ньютоновским характером течения.

Таким образом, объемная доля была рассчитана при учете содержания и масла (6%), и структурообразователя (3,5%) в системе:

$$\varphi = 0,063 + 0,0368 = 0,0998 \quad \eta_{min} = \frac{9 \cdot 1,002 \cdot 10^{-3}}{8 \left(1 - \sqrt[3]{\frac{0,0998}{0,60}}\right)} = 2,505 \text{ мПа} \cdot \text{с}$$

Наивероятнейший диаметр капель модельной эмульсии определялся обработкой микрофотографии (рисунок 3.36) и составил 20 мкм.

	
<p>Рисунок 3.36. Микрофотография капель модельной эмульсии: (6% масс. масла; 3,5 % структурообразователя; 5:1 АПАВ:НПАВ (12 моль/м<sup>3</sup>)).</p>	<p>Рисунок 3.37. Распределение капель по размерам, согласно данным рисунка 3.24.</p>

Таким образом, расчет прочности единичного контакта приводит к следующей величине:

$$\bar{F}_1 = \frac{P_T \cdot 3\pi \cdot d^2}{2\varphi} = \frac{33,5 \cdot 3 \cdot 3,14 \cdot (20 \cdot 10^{-6})^2}{2 \cdot 0,0998} = 6,32 \cdot 10^{-7} \text{ Н}$$

Полученное значение прочности единичного контакта представляет собой довольно большую величину и соответствует атомным контактам. На первый взгляд это кажется неправдоподобным, однако, оценочный расчет, проведенный по другим моделям (Урьева, Яхнина и Кэссона) приводит к еще большим значениям прочности единичного контакта. В отличие от перечисленных моделей, где дополнительные ошибки могут вводиться из-за косвенных определений прочности структуры, минимальной вязкости и пр., использованная при расчетах модель Куна кажется наиболее привлекательной из-за входящего в расчетную формулу предела текучести, определяемого напрямую из реологических кривых.

Анализируя полученной значение прочности единичного контакта, можно попытаться найти объяснение столь завышенной величине. Во-первых, при данном составе эмульсии, вполне вероятно, что практически каждая капля окружена пленкой структурообразователя, более того, часть его, по-видимому, находится в объемной фазе и образует некоторую структуру; т.е. в любом случае, контакт капель происходит через прослойку структурообразователя, прочность которой достаточно высока. Цетеариловый спирт, выступающий в роли структурообразователя, представляет собой твердообразную массу, не растворимую в воде, т.е. в прямой исследуемой эмульсии, его пленка вокруг капель действительно прочная. Во-вторых, размер капель в исследуемой эмульсии достаточно велик (диаметр 20 мкм), что также не может не приводить к высокому

значению прочности контакта. Если сравнить проведенные по данной модели расчеты для гидрозолей, например, гидрозолей оксигидроксида иттрия [181], где размер частиц составляет десятки нанометров, то, конечно, разница в три порядка только на размере, не может не сказаться и на конечной величине прочности единичного контакта. В завершение можно предположить, что взаимодействие капле в исследуемой эмульсии протекает во втором энергетическом минимуме, который, по-видимому, находится вблизи первой потенциальной ямы.

Полученная величина атомного контакта предполагает обратимое разрушение структуры в эмульсии. Дополнительные опыты показали, что исследуемая эмульсия представляет собой тиксотропную систему, время полного восстановления структуры в которой составляет около 6-7 часов (рисунок 3.38).

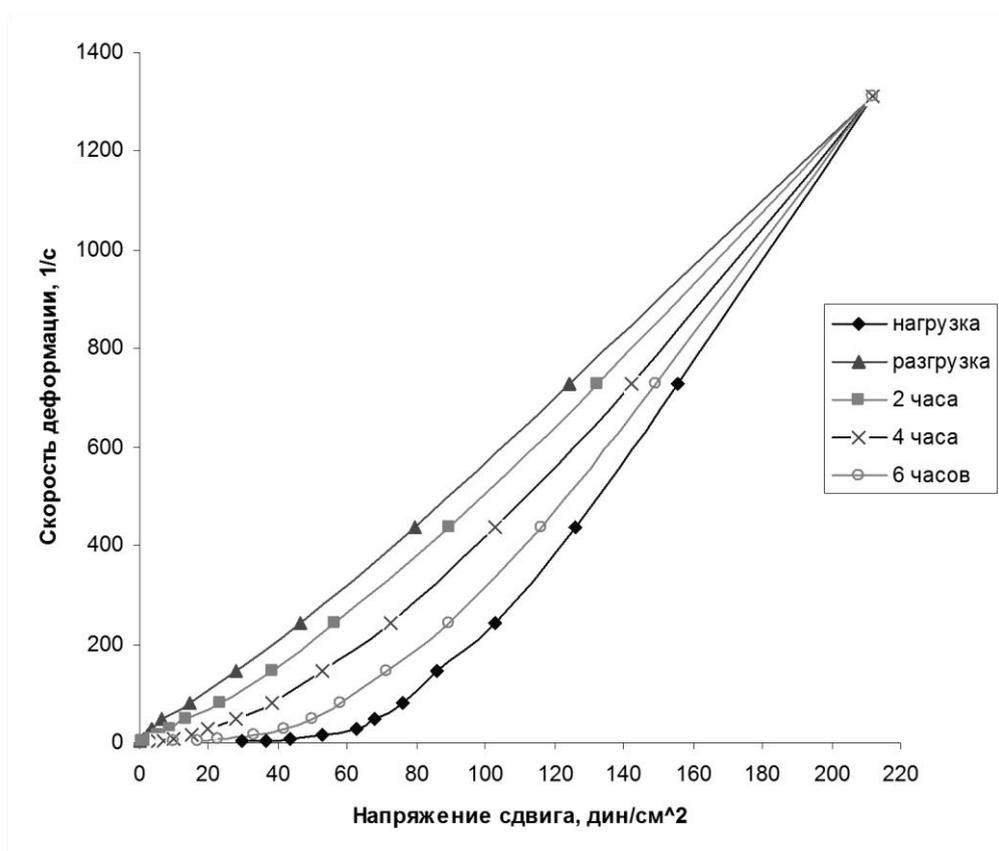


Рисунок 3.38. Установление времени восстановления структуры модельной эмульсии.

### 3.5.4. Реологические и антибактериальные свойства модельных эмульсий, содержащих биологически-активные добавки.

Комплекс проведенных исследований позволил разработать рецептуру косметической эмульсии, которая может служить базой для получения косметических средств определенного направления. В данной работе предлагается вариант получения антибактериальных кремов, в качестве активных компонентов в которых выступают наночастицы металлического серебра и оксида цинка.

Водные дисперсии наночастиц получали по методикам, разработанным на кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева [171, 172]. Для наглядности блок-схемы процессов получения гидрозолей оксида цинка и металлического серебра представлены на рисунках 3.39 и 3.40.

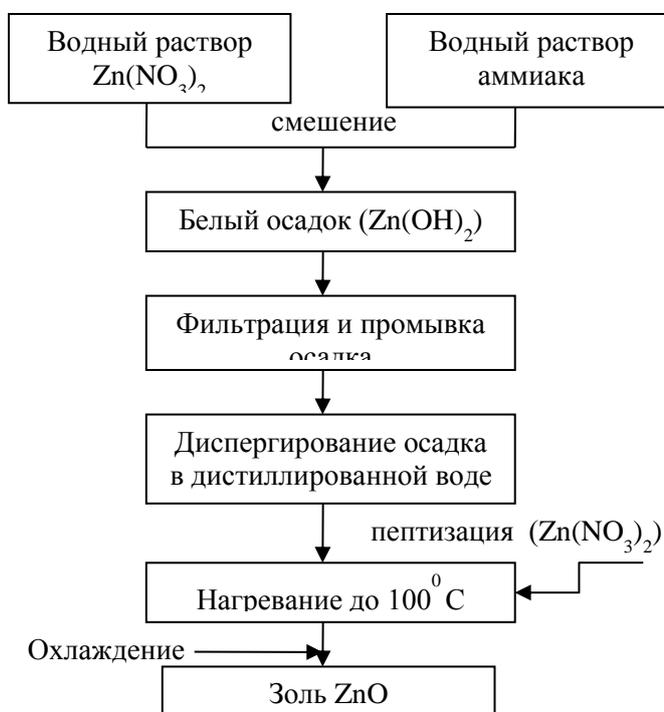


Рисунок 3.39. Блок-схема получения гидрозоля оксида цинка.

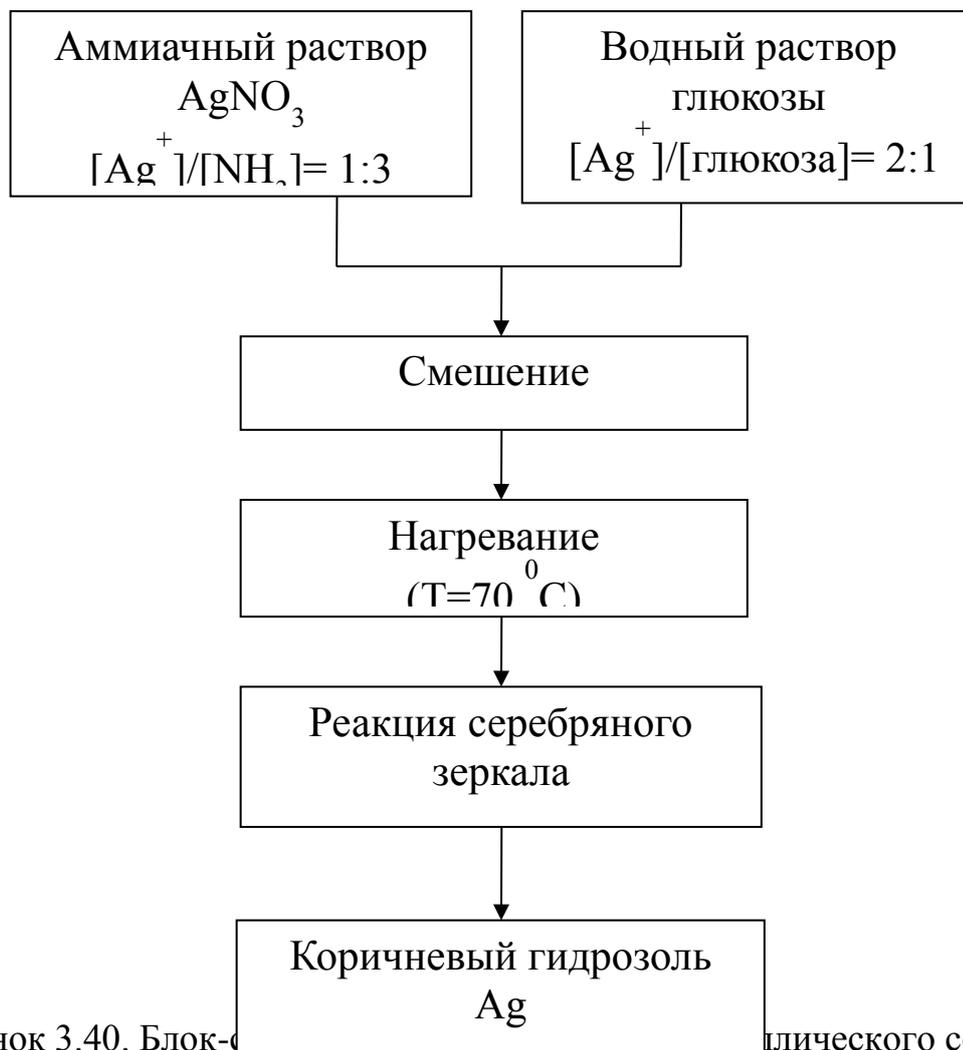


Рисунок 3.40. Блок-схема синтеза коллоидного серебра.

Полученные дисперсии представляли собой агрегативно устойчивые в течение длительного времени системы, основные характеристики которых сведены в таблицу 3.13.

**Таблица 3.13**

*Основные коллоидно-химические характеристики золей [171, 172].*

№	Фазовый состав частиц	Интервал pH агрегативной устойчивости	Радиус частиц, нм	Концентрация, %масс.	ζ-потенциал, мВ	Форма частиц
1	ZnO	6,8-8,4	40-50	0,3-0,5	46	клиновидная
2	Ag/SiO <sub>2</sub>	7,8-8,0	55-60	1-5	40	сферическая

3	Ag	6,8-8,4	15-20	0,05-0,1	20	сферическая
---	----	---------	-------	----------	----	-------------

Отличительной особенностью полученных дисперсий является тот факт, что область их агрегативной устойчивости лежит в практически нейтральной среде, что открывает широкие возможности их использования в составе различных косметических композиций.

Предыдущими исследованиями, подробно описанными выше, было установлено, что наиболее удачным стабилизатором эмульсии является смесь ПАВ при соотношении АПАВ:НПАВ = 5:1; такая смесь позволяет стабилизировать 6% масс. масляной фазы; для придания необходимой вязкости требуется структурообразователь, в количестве 3-3,5% масс. Водная фаза была заменена на соответствующие водные дисперсии оксида цинка или металлического серебра.

В таблице 3.14 представлена модельная рецептура косметической эмульсии, составленная на базе установленных закономерностей, предсказывающих ее коллоидно-химическое поведение. Процесс получения эмульсии состоит из нескольких стадий.

**Таблица 3.14.**

*Рецептура модельной эмульсии*

Фаза	Компонент	Содержание
водная фаза	гидрозоль оксида цинка	до 100% масс
	АПАВ:НПАВ	0,46/0,15 моль/моль
масляная фаза	масло (Myritol 312)	6% масс
	структурообразователь	3% масс

Отдельно готовится водная фаза, содержащая смесь ПАВ в определенных соотношениях, в данном случае - АПАВ:НПАВ = 5:1. Отдельно, в масло добавляется структурообразователь, в количестве 3% масс. Масляный раствор нагревается до 70° до полного растворения цетеарилового спирта. Далее при той же температуре водная и масляная фазы

совмещаются и гомогенизируются. В результате, после охлаждения до комнатной температуры формируется устойчивая прямая эмульсия.

Для получения эмульсий, содержащих биологически активные добавки, вода может быть заменена на соответствующий гидрозоль – либо гидрозоль оксида цинка, либо на гидрозоли металлического серебра, как индивидуального, так и осажденного на частицах диоксида кремния.

В качестве основных характеристик получаемых эмульсий были выбраны реологические свойства. Именно они определяют, в основном, потребительские характеристики косметических составов.

На рисунках 3.41 и 3.42 представлены реологические кривые и кривые вязкости полученных эмульсий, в которых дисперсионная среда – вода – была заменена на соответствующий гидрозоль.

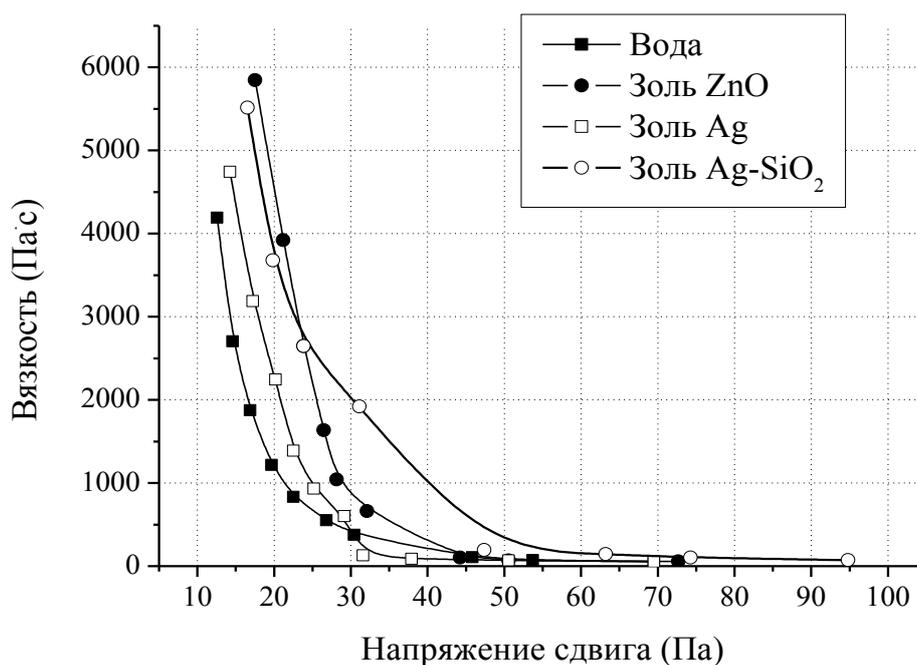


Рисунок 3.41. Кривые вязкости для косметических кремов, содержащих наночастицы оксида цинка и металлического серебра.

Полученные композиции представляли собой однородные, псевдопластические системы (рисунки 3.41 и 3.42). Как видно из этого рисунка присутствие в композиции наночастиц приводит к заметному

повышению вязкости, однако, это не мешает равномерному распределению композиции по коже и не ухудшает его впитываемость.

С точки зрения практического использования полученных систем, то можно предложить, по крайней мере, 2 направления их использования. Во-первых, композиции, содержащие высокодисперсный оксид цинка, могут представлять определенный интерес для разработчиков УФ - фильтров на неорганической основе. А во-вторых, композиции, содержащие, как высокодисперсный оксид цинка, так и металлическое серебро, могут проявлять антибактериальную активность.

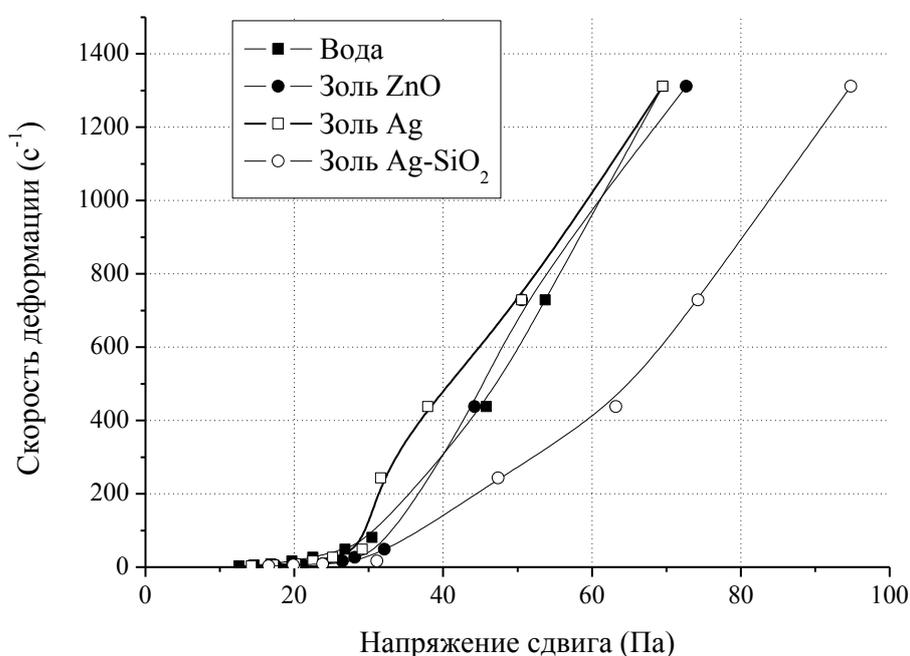


Рисунок 3.42. Кривые течения для косметических кремов, содержащих наночастицы оксида цинка и металлического серебра.

В данной работе были исследованы четыре микроорганизма: *Candida albicans*, *Esherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*. Фотографии чашек Петри представлены в Приложении 3. Чем больше ареол вокруг нанесенного пятна, тем более активна композиция против микроорганизмов. Из проведенных исследований оказалось, что наименее активными оказались практически все композиции против *Esherichia coli*.

Относительно других рассмотренных микроорганизмов полученные результаты сведены в таблицу 3.15

Из таблицы видно, что нет четкой тенденции, описывающей влияние той или иной композиции на различные виды микроорганизмов. Вполне очевидно, что сами гидрозоли более активны, чем композиции на их основе. Однако, по-видимому, разработанная эмульсионная композиция, содержащая как наночастицы металлического серебра, так и наночастицы оксида цинка, может быть рекомендована к использованию в качестве антибактериальной. Необходимо отметить, что данные композиции прошли успешное испытание по ГОСТ [15] на стабильность и термостабильность, т.е. могут представлять базу для косметических кремов различного назначения.

**Таблица 3.15**

*Диаметры зон угнетения вокруг дисков с различными композициями*

№*	Система	<i>Candidaalbicans</i>	<i>Bacillussubtilis</i>	<i>Pseudomonasaeruginosa</i>
1	Гидрозоль ZnO	7 мм	10 мм	4 мм
2	Эмульсия, содержащая частицы ZnO	5 мм	10 мм	3 мм
3	Гидрозоль Ag	9 мм	8 мм	5 мм
4	Гидрозоль Ag-SiO <sub>2</sub>	12 мм	9 мм	5 мм
5	Эмульсия, содержащая частицы Ag	12 мм	11 мм	7 мм
6	Эмульсия, содержащая частицы Ag-SiO <sub>2</sub>	10 мм	10 мм	5 мм

\* - номера соответствуют цифрам, указанным на фотографиях чашек Петри (см. Приложение 4).

Таким образом, в качестве заключения можно предложить некоторые рекомендации для разработчиков косметических рецептур. Во-первых, при подборе смешанного стабилизатора необходимо учитывать наличие синергетического эффекта в смесях разнотипных ПАВ. Это позволит при суммарной меньшей концентрации ПАВ добиться снижения межфазного натяжения и, как следствие, высокой агрегативной устойчивости эмульсии. Во-вторых, при выборе масляной фазы для получения прямых эмульсий, желательно выбирать масла с низким межфазным натяжением на границе вода-масло, т.е. выбирать, так называемые, высокополярные масла. В третьих, учитывать тот факт, что введение дополнительного маслорастворимого ПАВ в масляную фазу при получении прямых эмульсий нецелесообразно, т.к. такое введение не оказывает никакого существенного влияния на коллоидно-химические характеристики композиции. И наконец, при подборе структурообразователя оценивать его поведение в системе при различных температурах, т.к. зачастую это поведение существенно меняется от ньютоновского до неньютоновского при переходе от повышенных температур к комнатной температуре. Знание коллоидно-химических характеристик исходного сырья позволит получать конечные композиции с заданными характеристиками – размерами капель, степенью полидисперсности, содержанием масляной фазы, и как следствие, с необходимой вязкостью и псевдопластическим поведением.

## 4. ВЫВОДЫ

1. Определены основные характеристики анионного (стеарилоилглутамат натрия) и неионного (алкил (C8-C16) глюкозида) ПАВ. Обнаружено, что величины ККМ в воде равны 4,15 моль/м<sup>3</sup> и 1,13 моль/м<sup>3</sup>, соответственно. Установлено, что при соотношении АПАВ/НПАВ = 5:1 в водной фазе явление синергизма проявляется максимально, при этом величина параметра взаимодействия составляет  $\beta = -4.73$ , что свидетельствует о сильном межмолекулярном притяжении между молекулами ПАВ в адсорбционном слое.

2. Обработана методика получения прямой эмульсии, стабилизированной смесью анионного и неионного ПАВ и выявлено, что наибольшая агрегативная устойчивость эмульсии наблюдается при концентрации масляной фазы 6% об. Обнаружено, что в зависимости от соотношения АПАВ/НПАВ существенно меняется время жизни эмульсии, а также степень полидисперсности, в то время как наивероятнейший радиус изменяется слабо и колеблется в пределах 15-25 мкм. При соотношении АПАВ/НПАВ = 5:1 определено значение  $\zeta$ -потенциала капель, которое составило -45 мВ.

3. Определена величина критической концентрации структурообразования (ККС) цетеарилового спирта в полярном масле (каприловый/каприновый триглицерид), которая равна 0,08 моль/л. Показано, что масляные растворы этого ПАВ в широком интервале концентраций проявляют ньютоновское поведение при повышенных температурах (70°C), а при комнатной температуре – псевдопластическое поведение наблюдается, начиная с 3,5 % масс.

4. Установлено, что реологическое поведение 6% прямой модельной эмульсии, стабилизированной смесью ПАВ при соотношении АПАВ/НПАВ = 5:1, хорошо описывается моделью Куна. При этом величина прочности единичного контакта составляет  $6,32 \cdot 10^{-7}$  Н.

5. На основании совокупности проведенных исследований разработана рецептура антибактериальной косметической эмульсии, содержащей наночастицы оксида цинка и металлического серебра.

## 5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Шевченко. Товароведение и экспертиза потребительских товаров. - М.: 2006.
2. Самуйлова Л., Пучкова Т. Косметическая химия в 2 ч. Часть 1. Ингредиенты. М.: Школа косметических химиков, 2005. – 336 с.
3. Официальный сайт компании «Natures Sunshine Products, Inc.». Дата обращения 20.06.2013.
4. Фойстель Г., Поллак Э.И., Бергольц М. Косметика: Косметические препараты и теоретические основы современной практической косметики. К.: Вища школа, 1990. – 333 с.
5. Войцеховская А.Л., Вольфензон И.И. Косметика сегодня. М.: Химия, 1991. – 176 с.
6. Фридман Р.А. Технология косметики. М.: Пищевая промышленность, 1964. – 487 с.
7. Фержтек О. Косметика и дерматология. М.: Медицина, 1990.— 253 с.
8. Butler H. Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps, V.3: Cosmetics. London, 1993. – 800 p.
9. Кутц Г. Косметические кремы и эмульсии: состав, получение, методы испытаний. М.: Косметика и медицина, 2004. – 267 с.
10. Официальный сайт компании «Низар». Дата обращения 20.06.2013.
11. Андреева С.В. Использование вспомогательных веществ в современных косметических средствах по уходу за кожей. Провизор, 2002, №11.
12. Эрнандес Е. И., Марголина А. А. Липидный барьер кожи и косметические средства. М.: Косметика и медицина, 1998.— 176 с.
13. Вилламо Х. Косметическая химия. М.: Мир, 1990.— 226 с.
14. Эмульсии и эмульгаторы. Косметика и медицина, 1997, №1, с.30-31.
15. ГОСТ 29188.3-91 Изделия косметические. Методы определения стабильности эмульсий.

16. ГОСТ 29145.3-89 Определение стабильности косметических эмульсий.
17. Tadros Th.F. Rheology of Dispersions / ISBN: 978-3-527-32003-5, Hardcover, 216 pages, 2010.
18. Tadros Th.F. Emulsion Science and Technology ISBN: 978-3-527-32525-2 Hardcover, 344 pages, March 2009.
19. Tadros Th.F. Applied Surfactants: Principles and Applications / Wiley-VCH, 2005, Pages: 634, ISBN: 3527306293
20. Шерман Ф. Эмульсии. М.: Мир, 1972, 448 с.
21. Monique H. Vingerhoeds, Erika Silletti, Jolan de Groot, Raymond G. Schipper, George A. van Aken Relating the effect of saliva-induced emulsion flocculation on rheological properties and retention on the tongue surface with sensory perception // Food Hydrocolloids 23 (2009) 773–785.
22. Margaret M. Robins, Andrew D. Watson, Peter J. Wilde Emulsions - creaming and rheology // Current Opinion in Colloid & Interface Science 7 (2002) 419-425.
23. German Urbina-Villalba, Maximo Garcia-Sucre Influence of surfactant distribution on the stability of oil/water emulsions towards flocculation and coalescence // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 190 (2001) 111–116.
24. I. B. Ivanov, K. D. Danov, P. A. Kralchevsky Flocculation and coalescence of micron-size emulsion droplets // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 152 (1999) 161–182.
25. S. Sajjadi, M. Zerfa, B.W. Brooks Phase inversion in p-xylene/water emulsions with the non-ionic surfactant pair sorbitan monolaurate/polyoxyethylene sorbitan monolaurate (Span 20/Tween 20) // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 218 (2003) 241-254.
26. F. Bouchama, G.A. van Aken, A.J.E. Autin, G.J.M. Koper On the mechanism of catastrophic phase inversion in emulsions // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 231 (2003) 11–17.

27. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. М.: Альянс, 2004. - 464 с.
28. P. Izquierdo, J. Esquena, Th. F. Tadros, C. Dederen, M. J. Garcia, N. Azemar, C. Solans Formation and Stability of Nano-Emulsions Prepared Using the Phase Inversion Temperature Method // *Langmuir* 2002, 18, 26-30.
29. Lee, G. W. J.; Tadros, Th. F. *Colloids Surf.* 1982, 5, 105-115.
30. Sagitani, H. In *Organized Solutions*; Friberg, S. E., Lindman, B., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1992; pp 259-271.
31. Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S. In *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*; Lovell, P. A., El-Aasser, M. S., Eds.; Wiley & Sons: New York, 1997; pp 699-722.
32. Nakajima, H. In *Industrial Applications of Microemulsions*; Solans, C., Kunieda, H., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1997; pp 175-197.
33. Forgiarini, A.; Esquena, J.; Gonzalez, C.; Solans, C. *Langmuir* 2001, 17 (7), 2076-2083.
34. Королева М.Ю. Нанозэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // М.Ю. Королева, Е.В. Юртов, *Успехи химии*, 2012, Т. 81, №1, с. 1-24.
35. Tharwat Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, C. Solans Formation and stability of nano-emulsions // *Advances in Colloid and Interface Science* 108 –109 (2004) 303–318.
36. Johan Sjöblom. *Emulsions - A Fundamental and Practical Approach*. Series C: Mathematical and Physical Science, 1997.- 363 p.
37. Junji Fukushima, Haruki Tatsuta, Naruya Ishii, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, Koichi Aoki Possibility of coalescence of water droplets in W/O emulsions by means of surface processes // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 333 (2009) 53–58.
38. Улитин М.В., Филиппов Д.В., Лукин М.В. Физико-химические свойства, устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем: Учебное пособие. И., 2007. – 108 с.

39. G.Urbina-Villalba, M. Garcia-Sucre Brownian Dynamics Simulation of Emulsion Stability // *Langmuir* 2000, 16, 7975-7985
40. Campanelli J. R., Cooper D. G. Interfacial viscosity and the stability of emulsions. *J. Chem. Eng.* 1989, 67, 851-855.
41. Wasan D. T., McNamara J. J., Shah S. M., Sampath K., Aderangi N. The Role of Coalescence Phenomena and Interfacial Rheological Properties in Enhanced Oil Recovery: An Overview. *J. Rheol.* 1979, 23, 181.
42. Biswas B., Haydon D. A. The rheology of some interfacial adsorbed films of macromolecules. I. Elastic and creep phenomena. *Proc. R. Soc. London* 1963, A271, 296-315.
43. Jain R. K., Ivanov I. B. Thinning and rupture of a liquid film with a dimple. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 76 (1980) 250–266.
44. Ivanov I. B., Dimitrov D. S., Somasundaran P., Jain R. K. Thinning of films with deformable surfaces: Diffusion-controlled surfactant transfer. *Chem. Eng. Sci.* 40 (1985) 137–150.
45. Danov K. D., Petsev D. N., Denkov N. D., Borwankar R. J. Pair Interactions between Deformable Drops and Bubbles, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) p. 7179.
46. McClements, D. J. *Food Emulsions. Principles, Practices, and Techniques*; Chapter 4, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2005.
47. R. H. Ottewill *Colloid Stability and Instability: “Order Disorder”*// *Langmuir*, 1989,5. - 4-9.
48. Derjaguin P.V., Churaev N.V. The current state of the theory of long-range surface forces. *Colloids and Surfaces*, 1989, №41, p. 223 – 237
49. Vervay E.J.W., Overbeek J.T.G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam: Elsevier, 1948. – 178 p.
50. Sonntag H., Strenge K. *Coagulation and Stability of Disperse Systems*. New York: Halsted, 1972. – 139 p.

51. N.A. Mishchuk, A. Sanfeld, A. Steinchen Interparticle interactions in concentrate water–oil emulsions // *Advances in Colloid and Interface Science* 112 (2004) 129– 157.
52. Ichikawa T., Dohda T., Nalajima Y. Stability of oil-in-water emulsion with mobile surface charge. *Colloids and Surfaces*, 2006, № 279, p. 128 – 141.
53. Silletti, E., Vingerhoeds, M. H., Norde, W., & Van Aken, G. A. (2007). The role of electrostatics in saliva-induced emulsion flocculation. *Food Hydrocolloids*, 21(4), 596–606.
54. A. Wiacek, E. Chibowski Application of an extended DLVO theory for the calculation of the interactions between emulsified oil droplets in alcohol solutions // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 14 (1999) 19–26.
55. T. Ichikawa, T. Dohda, Y. Nakajima Stability of oil-in-water emulsion with mobile surface charge // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 279 (2006) 128–141.
56. A. Yeung, K. Moran, J. Masliyah, J. Czarnecki Shear-induced coalescence of emulsified oil drops // *Journal of Colloid and Interface Science* 265 (2003) 439–443.
57. Rabinovich Ya.I., Baran A.A. The role of structural forces in the stability of oil-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces*, 1991, № 59, p. 47 – 57.
58. G. G. Pereira, D. R. M. Williams, D. H. Napper Coil to Globule Collapse Transitions of Polymers: The Effect of Adsorbed Surfactants *Langmuir* 1999, 15, 906-909.
59. Pickering S. U. Emulsions. *J. Chem. Soc* 1907, 91, 2001–2021.
60. Tambe D.E., Sharma M.M. The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1994, 52, 1-63.
61. Rousseau D. Fat crystals and emulsion stability - a review. *Food Research International*, Volume 33, Number 1, January 2000 , 3-14(12).
62. Binks B. P. Particles as Surfactants—Similarities and Differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2002, 7, 21-41.

63. Aveyard R., Binks B. P., Clint J. H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 2003, 100, 503-546.
64. Murray B. S., Ettelaie R. Foam stability: proteins and nanoparticles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2002, 9, 314-320.
65. Binks B. P., Murakami R., Armes, S. P., Fujii S.; Schmid A. pH-responsive aqueous foams stabilized by ionizable latex particles. *Langmuir* 2007, 23, 8691–8694.
66. Binks B. P., Rodrigues J. Double inversion of emulsions by using nanoparticles and di-chain surfactant. *A. Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46, 5389–5392.
67. Melle S., Lask M., Fuller G.G. Pickering emulsions with controllable stability. *Langmuir* 2005, 21, 2158–2162.
68. Xu H., Melle S., Golemanov K., Fuller G. G. Shape and buckling transitions in solid-stabilized drops. *Langmuir* 2005, 21, 10016–10020.
69. Subramaniam A. B., Mejean C., Abkarian M., Stone H. A. Microstructure, morphology and lifetime of armored bubbles exposed to surfactants. *Langmuir*, 2006, 22, 5986–5990.
70. Subramaniam A. B., Abkarian M., Stone H. A. Controlled assembly of jammed colloidal shells on fluid droplets. *Nat. Mater.* 2005, 4, 553–556.
71. Studart A. R., Gonzenbach U. T., Akartuna I., Tervoort E., Gauckler L. J. Materials from foams and emulsions stabilized by colloidal particles. *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 3283-3289.
72. Hunter T. N., Pugh R. J., Franks G. V., & Jameson, G. J. (2008). The role of particles in stabilizing foams and emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 137, 57–81.
73. David E. Tambe, Mukul M. Shafma The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability // *Advances in Colloid and Interface Science*, 52 (1994) 1-63.

74. Hartmut A. Wege, Sejong Kim, Vesselin N. Paunov, Qixin Zhong, and Orlin D. Velev Long-Term Stabilization of Foams and Emulsions with In-Situ Formed Microparticles from Hydrophobic Cellulose // *Langmuir*, 2008, 24 (17), 9245-9253

75. Wenbin Sun, Dejun Sun, Yunping Wei, Shangyin Liu, Shuiyan Zhang Oil-in-water emulsions stabilized by hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose: Adsorption and thickening effect // *Journal of Colloid and Interface Science* 311 (2007) 228–236.

76. Булавченко А.И., Кругляков П.М., Белосудов В.П. Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. М.: Наука, 1983. – 229 с.

77. M.P. Aronson The Role of Free Surfactant in Destabilizing Oil-in-Water Emulsions // *Langmuir* 1989, 5, 494-501.

78. Monica A. James-Smith, Kile Alford, Dinesh O. Shah A novel method to quantify the amount of surfactant at the oil/water interface and to determine total interfacial area of emulsions // *Journal of Colloid and Interface Science* 310 (2007) 590–598.

79. D. Kelley, D.J. McClements Influence of sodium dodecyl sulfate on the thermal stability of bovine serum albumin stabilized oil-in-water emulsions // *Food Hydrocolloids* 17 (2003) 87–93.

80. Kokini J, van Aken G. Discussion session on food emulsions and foams. *Food Hydrocoll* 2006;20:438–45.

81. Peng Wei Zhu and Donald H. Napper Effects of Anionic Surfactant on the Coil-to-Globule Transition of Interfacial Poly(N-isopropylacrylamide) *Langmuir* 1996, 12, 5992-5998.

82. Catherine P. Whitby, Daniel Fornasiero, John Ralston Effect of adding anionic surfactant on the stability of Pickering emulsions // *Journal of Colloid and Interface Science* 329 (2009) 173–181.

83. P. Joos, D. Vollhardt, M. Vermeulen Interfacial Tension of Sodium Dodecyl Sulfate Solutions at the Hexane-Water Interface // *Langmuir* 1990, 6, 524-525.

84. Demetriades, K., & McClements, D. J. (2000). Influence of sodium dodecyl sulfate on the physicochemical properties of whey protein-stabilized emulsions. *Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects*, 161(3), 391–400.
85. Dickinson, E., & McClements, D. J. (1995). *Advances in food colloids*. London: Chapman & Hall.
86. G. Fritz, V. Schädler, N. Willenbacher, N.J. Wagner Electrosteric Stabilization of Colloidal Dispersions // *Langmuir* 2002, 18, 6381-6390.
87. Shengmiao Zhang, Jianding Chen, V. Tamara Perchyonok Stability of high internal phase emulsions with sole cationic surfactant and its tailoring morphology of porous polymers based on the emulsions // *Polymer* 50 (2009) 1723–1731.
88. B. Novales, P. Papineau, A. Sire, M.A.V. Axelos Characterization of emulsions and suspensions by video image analysis // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 221 (2003) 81 – 89.
89. J. D. Morgan, D.H. Napper, G. G. Warr, S.K. Nicol Kinetics of Recovery of hexadecyltrimethylammonium Bromide by Flotation // *Langmuir* 1992,8, 2124-2129.
90. J. Soma, K. Papado Poulos Deposition of Oil-in-Water Emulsions in Sand Beds in the Presence of Cetyltrimethylammonium Bromide // *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 1040-1045.
91. T.D. Dimitrova, F. Leal-Calderon Forces between Emulsion Droplets Stabilized with Tween 20 and Proteins // *Langmuir* 1999, 15, 8813-8821.
92. Rajinder Pal Rheology of double emulsions // *Journal of Colloid and Interface Science* 307(2007) 509-515.
93. J. Jiao, D. Burgess Rheology and Stability of Water-in-Oil-in-Water Multiple Emulsions Containing Span 83 and Tween 80 // *AAPS PharmSci* 2003; 5 (1) Article 7, 1-12.
94. John V.L. Henry, Peter J. Fryer, William J. Frith, Ian T. Norton Emulsification mechanism and storage instabilities of hydrocarbon-in-water sub-

micron emulsions stabilised with Tweens (20 and 80), Brij 96v and sucrose monoesters // *Journal of Colloid and Interface Science* 338 (2009) 201–206.

95. Kamila K. Krynke, Jerzy P. Sek Predicting viscosity of emulsions in the broad range of inner phase concentrations // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 245 (2004) 81–92.

96. Jiahong Su, John Flanagan, Yacine Hemar, Harjinder Singh Synergistic effects of polyglycerol ester of polyricinoleic acid and sodium caseinate on the stabilisation of water–oil–water emulsions // *Food Hydrocolloids* 20 (2006) 261–268.

97. Agnieszka Ewa Wiacek, Emil Chibowski Zeta potential and droplet size of n-tetradecane/ethanol (protein) emulsions // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 25 (2002) 55–67.

98. Pablo Canizares, Fabiola Martinez, Carlos Jimenez, Cristina Saez, Manuel A. Rodrigo Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions // *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 44–51.

99. G. T. Dimitrova, Th. F. Tadros, P.F. Luckhamt Investigations of the Phase Changes of Nonionic Surfactants Using Microscopy, Differential Scanning Calorimetry, and Rheology. 1. Synperonic A7 a C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub> Alcohol with 7 mol of Ethylene Oxide // *Langmuir* 1996,11, 1101-1111.

100. Yohei Matsumoto, Mohammad Mydul Alam, Kenji Aramaki Phase behavior, formation, and rheology of cubic and hexagonal phase based gel emulsions in water/tetraglyceryl lauryl ether/oil systems // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 341 (2009) 27–32.

101. Mohammad Mydul Alam, Yuki Sugiyama, Kei Watanabe, Kenji Aramaki Phase Behavior and Rheology of Oil Swollen Micellar Cubic phase and Gel Emulsions in Nonionic Surfactant Systems // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009.

102. Boris Niraula, Tan Cok King, Tham Kok Chun, Misni Misran Rheology properties of glucopyranoside stabilized oil–water emulsions: effect of

alkyl chain length and bulk concentration of the surfactant // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 251 (2004) 117–132.

103. Griffin W.C. Classification of surface-active agents by “HLB”. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1949, №1, p. 311 – 326.

104. Serge Laplante, Sylvie L. Turgeon, Paul Paquin Effect of pH, ionic strength, and composition on emulsion stabilizing properties of chitosan in a model system containing whey protein isolate // *Food Hydrocolloids* 19 (2005) 721–729.

105. О.А. Соболева, М.В. Кривобокова. Смешанные мицеллы и адсорбционные слои неионогенного поверхностно-активного вещества с катионным (мономерным и димерным) // *Вестн. Моск. Ун-Та. Сер. 2. Химия*. 2004. Т. 45. № 5, 344-349.

106. Suwimon Ariyaprakai, Stephanie R. Dungan Solubilization in monodisperse emulsions // *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007) 673–682.

107. Перегудова Л.И., Урьев Н.Б. Коллоидно-химические свойства смеси поверхностно-активных веществ. *Коллоидный журнал*, 1984, Т.46, №6, с. 1166 – 1171.

108. Мухтарова С.Э. Дисперсность и агрегативная устойчивость косметических эмульсий, стабилизированных стеаратными мылами. Дисс. канд. хим. наук. М., 2003. – 153 с.

109. Деркач С.Р., Левачев С.М., Кукушкина А.Н. и др. Вязкоупругость концентрированных эмульсий, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином в присутствии неионного ПАВ. *Коллоидный журнал*, 2007, Т.69, №2, с. 170 – 177.

110. Измайлова В.Н., Деркач С.Р., Зотова К.В. и др. Влияние углеводородных и фторсодержащих поверхностно-активных веществ на свойства желатины в объеме водной фазы и на границе с воздухом. *Коллоидный журнал*, 1993, Т.55, № 3, с. 54 – 90.

111. Измайлова В.Н., Деркач С.Р., Левачев С.М. и др. Влияние додецилсульфата натрия на свойства межфазных адсорбционных слоёв

желатины в стабилизированных ею эмульсионных плёнках. Коллоидный журнал, 1997, Т.59, № 2, с. 174 – 177.

112. Щукин Е.Д. Успехи коллоидной химии и физико-химической механики. М.: Наука, 1992. – 230 с.

113. Родин В.В., Измайлова В.Н. Межфазные адсорбционные слои желатины на жидких границах раздела фаз по данным метода ЯМР. Коллоидный журнал, 1994, Т.56, № 1, с. 91 – 96.

114. Щукин Е.Д. Развитие учения П.А. Ребиндера о факторах сильной стабилизации дисперсных систем. Коллоидный журнал, 1997, Т.59, №2, с. 270 -284.

115. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Туловская З.Д. Развитие представлений о роли структурно-механического барьера по Ребиндеру в устойчивости дисперсий, стабилизированных белками. Коллоидный журнал, 1998, Т.60, № 5, с. 598 – 612.

116. A. Yokoyama, K. R. Srinivasan, H. S. Fogler Stabilization Mechanism by Acidic Polysaccharides. Effects of Electrostatic Interactions on Stability and Peptization // Langmuir 1989,5, 534-538.

117. A.-M. Sung, I. Piirma Electrosteric Stabilization of Polymer Colloids // Langmuir 1994,10, 1393-1398.

118. N.Sh. Stamkulov, K.B. Mussabekov, S.B. Aidarova, P.F. Luckham Stabilisation of emulsions by using a combination of an oil soluble ionic surfactant and water soluble polyelectrolytes. I: Emulsion stabilisation and Interfacial tension measurements // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 335 (2009) 103–106.

119. W. Liang, Th. F. Tadros, P. F. Luckham Flocculation of Sterically Stabilized Polystyrene Latex Particles by Adsorbing and Nonadsorbing Poly(acrylic acid) // Langmuir 1994,10, 441-446.

120. J.E. Seebergh, J.C. Berg Depletion Flocculation of Aqueous, Electrosterically-Stabilized Latex Dispersions // Langmuir 1994. – 10. - 454-463 p.

121. A. A. Morfesist, R. L. Rowell Microelectrophoresis as a Probe of the Surface Charge of an Expandable-Layer Latex // *Langmuir* 1990. – 6. - 1088-1093 p.
122. J. M. Peula, A. Fernandez-Barbero, R. Hidalgo-Alvarez, F. J. de las Nieves Comparative Study on the Colloidal Stability Mechanisms of Sulfonate Latexes // *Langmuir* 1997. - 13. - 3938-3943 p.
123. Th. F. Tadros, B. Vincent Influence of Temperature and Electrolytes on the Adsorption of Poly(ethylene oxide)-Poly (propylene oxide) Block Copolymer on Polystyrene Latex and on the Stability of the Polymer-Coated Particles // *J. Phys. Chem.* 1980. - 84. - 1575-1580 p.
124. George A. van Aken, Theo B.J. Blijdenstein, Natalie E. Hotrum Colloidal destabilisation mechanisms in protein-stabilised emulsions // *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8 (2003) 371–379 p.
125. Tatiana D. Dimitrova, Fernando Leal-Calderon Rheological properties of highly concentrated protein-stabilized emulsions // *Advances in Colloid and Interface Science* 108 –109 (2004) 49–61 p.
126. Tatiana D. Dimitrova, Fernando Leal-Calderon, Theodor D. Gurkov, Bruce Campbell Surface forces in model oil-in-water emulsions stabilized by proteins // *Advances in Colloid and Interface Science* 108 –109 (2004) 73–86 p.
127. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах. М.: Химия, 1988. – 238 с.
128. Euston S.R., Finnigan S.R., Hirst R.L. Kinetics of droplet aggregation in heated whey protein-stabilized emulsions: effect of polysaccharides // *Food Hydrocolloids*, 16, 2002, 499-505 p.
129. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. – 512 с.
130. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы/ Н.Б. Урьев – М.: Химия, 1980. – 320 с.
131. Урьев Н.Б. Текучесть суспензий и порошков / Н.Б. Урьев, А.А. Потанин – М.: Химия, 1992. – 256 с.

132. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем/ Е.Е. Бибик – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1981. – 172 с.
133. Реология: теория и приложения/ Под ред. Ф. Эйриха, под пер. с англ. и ред. Ю.Н. Работнова и П.А. Ребиндера – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 824 с.
134. Мошев В.В., Иванов В.А. Реологическое поведение концентрированных неньютоновских суспензий, М. 1990
135. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М. 1977
136. Krieger I.M. Rheology of polymer colloids. In Polymer colloids / ed. R. Buscall, T. Corner, J. Stageman / L. N.Y., 1985. Ch. 6. P. 219.
137. Barnes H.A. A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics. University of Wales. Aberystwyth, 2000.
138. Хан Ч.Д. Реология в процессах переработки полимеров/ Чанг Дей Хан под пер. с англ. и ред. Г.В. Виноградова и М.Л. Фридмана – М.: Химия, 1979. – 368 с.
139. Eva Santini, Libero Liggieri, Linda Sacca, Daniele Clausse, Francesca Ravera Interfacial rheology of Span 80 adsorbed layers at paraffin oil–water interface and correlation with the corresponding emulsion properties // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 309 (2007) 270–279 p.
140. Ana Paula Batista, Anabela Raymundo, Isabel Sousa, Jose Empis Rheological characterization of coloured oil-in-water food emulsions with lutein and phycocyanin added to the oil and aqueous phases/ Food Hydrocolloids 20 (2006)44–52
141. S. A. Hagan, S. S. Davis, L. Illum, M. C. Davies, M. C. Garnett, D. C. Taylor, M. P. Irving, Th. F. Tadros Estimation of the Poly(ethylene glycol) Chain Length of L-Polylactide-Polyethylene Glycol in Aqueous Dispersions Using Viscoelastic Measurements // Langmuir 1995, 11, 1482-1485 p.
142. Svetlana R. Derkach Rheology of emulsions // Advances in Colloid and Interface Science 151 (2009) 1–23 p.

143. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Вязкость и структура дисперсных систем // Вестн. Моск. ун-та, сер. 2, Химия, 2011, Т. 52, №4, с. 243-276.
144. Ali R. Taherian, Patrick Fustier, Hosahalli S. Ramaswamy Effect of added oil and modified starch on rheological properties, droplet size distribution, opacity and stability of beverage cloud emulsions // Journal of Food Engineering 77 (2006) 687–696 p.
145. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. Спб., 2007
146. Рейнер М. Реология/ М. Рейнер, пер. с англ. Н.И. Малинина, под ред. Э.И. Григольюка,– М.: Издательство «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, 1956. – 223 с.
147. Buffo R.A., Reineccius G.A. Modeling the reology of concentrated beverage emulsions // Journal of Food Engineering 51 (2002) 267-272 p.
148. Krieger I.M., Dougherty T.J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspension of rigid spheres. Trans. Soc. Rheol. 1959, 3, 137-152.
149. Krieger I.M. Rheology of monodispersc lattices. Adv. Colloid Interface Sci. 1972, 3 , 111 .
150. Pal R. Shear Viscosity Behavior of Emulsions of Two Immiscible Liquids.J. Colloid Interface Sci. 2000 , 225 , 359-366.
151. Pal R. Novel viscosity equations for emulsions of two immiscible liquids. J. Rheol. 2001, 45, 509-520 .
152. Pal R. Scaling of relative viscosity of emulsions, J. Rheol. 41 (1997) 141-150.
153. Pal R., Rhodes E. J. Viscosity/concentration relationships for emulsions. Rheology. 1989. 33. №5. P. 1021-1045.
154. Дякина Т.А., Деркач С.Р., Левачев С.М. Концентрированные эмульсии на основе смесей желатины с лецитином: реологические свойства //Вестн.Моск.Ун-та, 2004, т. 45, №1, с.58.

155. Urbina-Villalba G., Garcia-Sucre M. Influence of surfactant distribution on the stability of oil/water emulsions towards flocculation and coalescence. *Colloids and Surfaces*, 2001, № 190, p. 111 – 116.

156. I. Masalova, A.Ya. Malkin, P. Slatter, K. Wilson The rheological characterization and pipeline flow of high concentration water-in-oil emulsions // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 112 (2003) 101–114 p.

157. Вилкова Н.Г. Коллоидно-химические свойства полиэдрических пен и эмульсий. Дисс. доктора хим. наук. М., 2006. – 285 с.

158. Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В. Реология структурированных дисперсных систем // *Вестн.Моск.Ун-та*, 2006, т. 47, №6, с.393.

159. Кирсанов Е.А., Ремизов С.В., Новоселова Н.В., Матвеевко В.Н. Физический смысл реологических коэффициентов в обобщенной модели Кэссона // *Вестн.Моск.Ун-та*, 2007, т. 48, №1, с.22.

160. Sonntag H., Strenge K. *Coagulation and Stability of Disperse Systems*. New York: Halsted, 1972. – 139 p.

161. Левачев С.М., Харлов А.Е., Кукушкина А.Н., Новоселова Н.В., Матвеевко В.Н., Деркач С.Р. Реологическое поведение концентрированных эмульсий, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином в присутствии Твина 80 // *Вестн.Моск.Ун-та*, 2006, т. 47, №3, с.218

162. M.M. Cross, *Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems*, *J. Colloid Sci.* 20 (1965) 417.

163. Kuhn W. Deduction of particle shape and size from viscosity and flow double refraction. *Z. Phys. Chem.* 1932. 161, 1-32.

164. Casson N. A // *Rheol. of disperse systems* / Ed. C.C. Mill. L., 1959. P. 84.

165. A. N. Semenov *Rheology of Polymer Brushes: Rouse Model* // *Langmuir* 1996. – 1. – 14. - 3560-3564 p.

166. Yamamoto, O. Influence of particle size on the antibacterial of zinc oxide /O. Yamamoto // *Int. J. Inorg. Mater.* – 2001. – Vol.3. – p. 643-646.

167. Harkins W.D., Brown F.E. The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method. J. Am. Chem. Soc. 1919, 41, 499–525.

168. Andreas J.M., Hauser E.A., Tucker W.B. Boundary Tension by Pendant Drops. J. Phys. Chem. – 1938. – V.42. – P. 1001-1019.

169. Назаров В.В. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов / В.В. Назаров, А.С. Гродский, А.Ф. Моргунов, Н.А. Шабанова, А.Ф. Кривощепов, А.Ю. Колосов; под ред. В.В. Назарова, А.С. Гродского. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 374 с.

170. ГОСТ 22567.1-77 Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности. М., 1986. 6 с.

171. Кузовкова, А.А. Влияние условий синтеза на свойства гидрозоля оксида цинка. / А.А. Кузовкова, А.П. Большаков, А.Г. Калмыков, О.В. Яровая, К.И. Киенская, Г.В. Авраменко, В.В. Назаров, А.В. Хорошилов // Химическая технология. – 2012.- №5. – с. 268 – 271.

172. Кузовкова, А.А. Композиции различного назначения на основе гидрозолей оксида цинка и металлического серебра. / А.А. Кузовкова, А.Г. Калмыков, К.Ю. Сигал, Н.Н. Чудинова, О.В. Яровая, К.И. Киенская, Г.В. Авраменко, В.В. Назаров. // Нанотехнологии и охрана здоровья. – 2012. - № 2. – Т.4. – С. 40-47.

173. Neuwald F. Fette, Sellen, Anstrichmittel./ F. Neuwald, K. Fettig, A. Szanall. – 1962. – 64. – 465.

174. Bancroft W.D. The theory of emulsification. VI. / W.D. Bancroft// Journal of Physical Chemistry. – 1915.- V.19. – 34. – P. 275-309.

175. <http://www.hyper.com/Products/HyperChemProfessional/tabid/360/Default.aspx>

176. Андреев В. П. изучение гибридизации атома кислорода в комплексах n, v-типа методами рентгеноструктурного анализа, ядерного

магнитного резонанса и электронной спектроскопии. Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. № 4 (133). С. 88-93.

177. Ruchenstein E. Microemulsions, macroemulsions and the Bancroft rule. / E. Ruchenstein // *Langmur* . – 1996. – V. 12. – P. 6351-6353.

178. Фрейндлих Г. Ориентация молекул на границе фаз. Успехи физических наук. 1934. Т. XIV, вып. 6. С. 742-747.

179. Jost F., Leiter H., Schwuger M. J. Synergisms in binary surfactant mixtures. *Colloid and Polymer Science*. 1988, Volume 266, Issue 6. P. 554-561.

180. Rosen M.J. Surfactant-surfactant interactions in mixed monolayer and mixed micelle formation / M.J. Rosen, Q. Zhou // *Langmur* . – 2001. – V. 17. – P. 3532-3537.

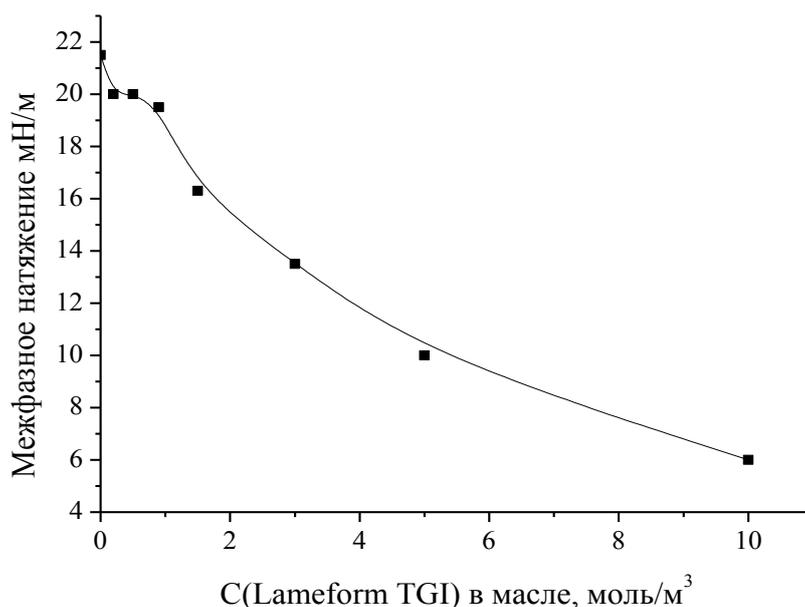
181. Белова И.А. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксогидроксида иттрия. / И.А.Белова, А.С. Гродский, В.В. Назаров, К.И. Киенская // *Коллоидный журнал*. – 2008. – Т.70. - №5. – с. 278-284.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

#### Некоторые коллоидно-химические характеристики полиглицерил-3-диизостеарата (Lameform TGI) в растворе каприловый/каприновый триглицерид (Myritol 312).

На рисунке 1.1. представлена изотерма межфазного натяжения на границе масляный раствор ПАВ - вода.



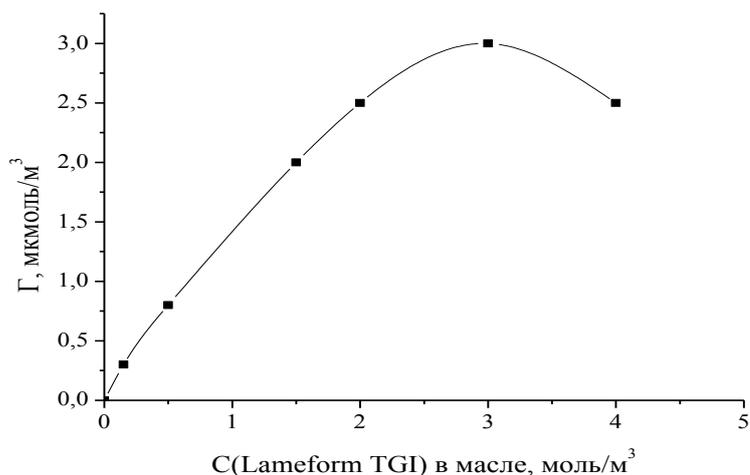
**Рисунок. 1.1.** Изотерма межфазного натяжения вода – масляные растворы Lameform TGI.

Обработка данной изотермы в рамках уравнения Шишковского позволила получить изотерму гиббсовской адсорбции (рисунок 1.2.) и рассчитать параметры адсорбционных слоев (таблица 1).

**Таблица 1.**

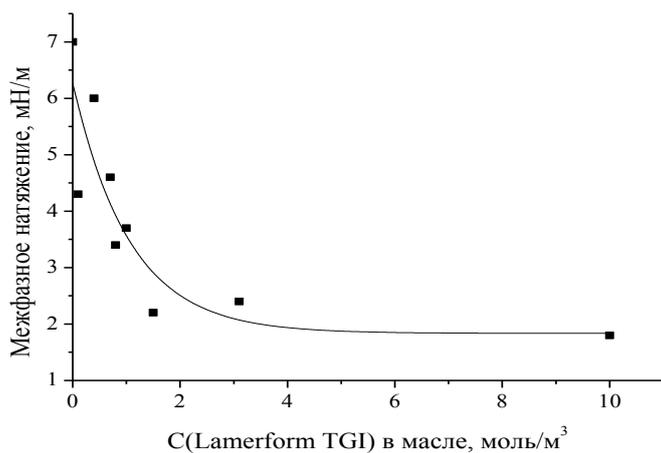
*Значения параметров адсорбционного слоя маслорастворимого ПАВ на межфазной границе вода-масло.*

	$A_{\infty}$ , моль/м <sup>2</sup>	$s_0$ , нм <sup>2</sup>	$\delta$ , м.
<b>Lameform TGI</b>	$2.8 \cdot 10^{-6}$	0.6	$2 \cdot 10^{-9}$



**Рисунок 1.2.** Изотерма гиббсовской адсорбции Lameform TGI на межфазной границе вода-масло.

Для исследования влияния двух ПАВ, растворимых в различных фазах, на межфазное натяжение вода-масло измерялось межфазное натяжение водный раствор АПАВ – масляные растворы ПАВ. Исследования проводились при постоянной концентрации Eumulgin SG в воде ( $10 \text{ моль/м}^3$  – т. е. при той концентрации, при которой наблюдалось минимальное значение межфазного натяжения водный раствор Eumulgin SG – масло). Концентрация Lameform TGI в масле варьировалась (рисунок 1.3.).

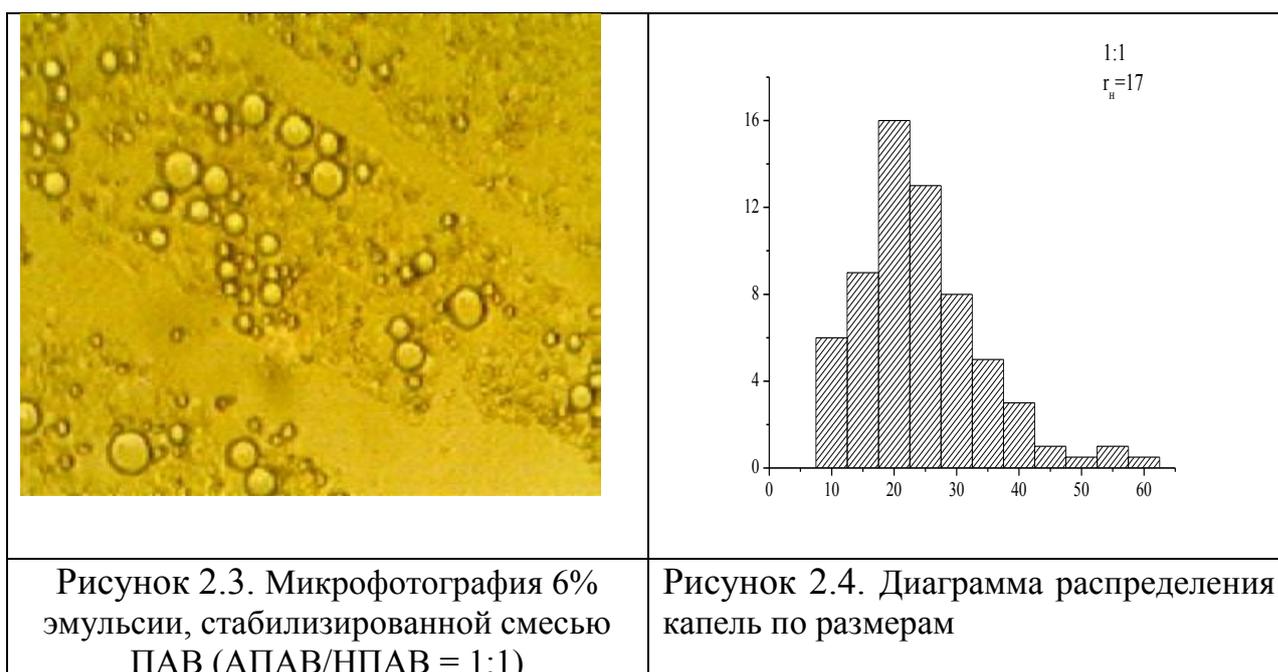
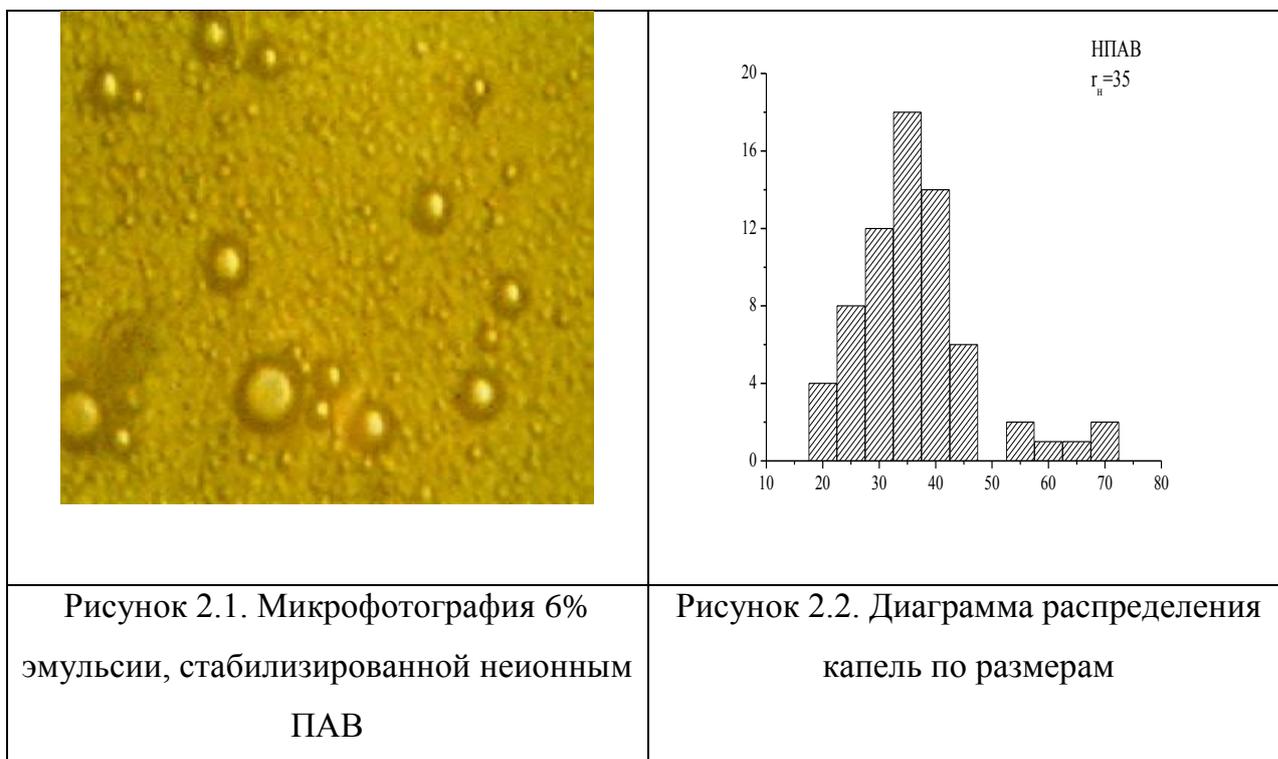


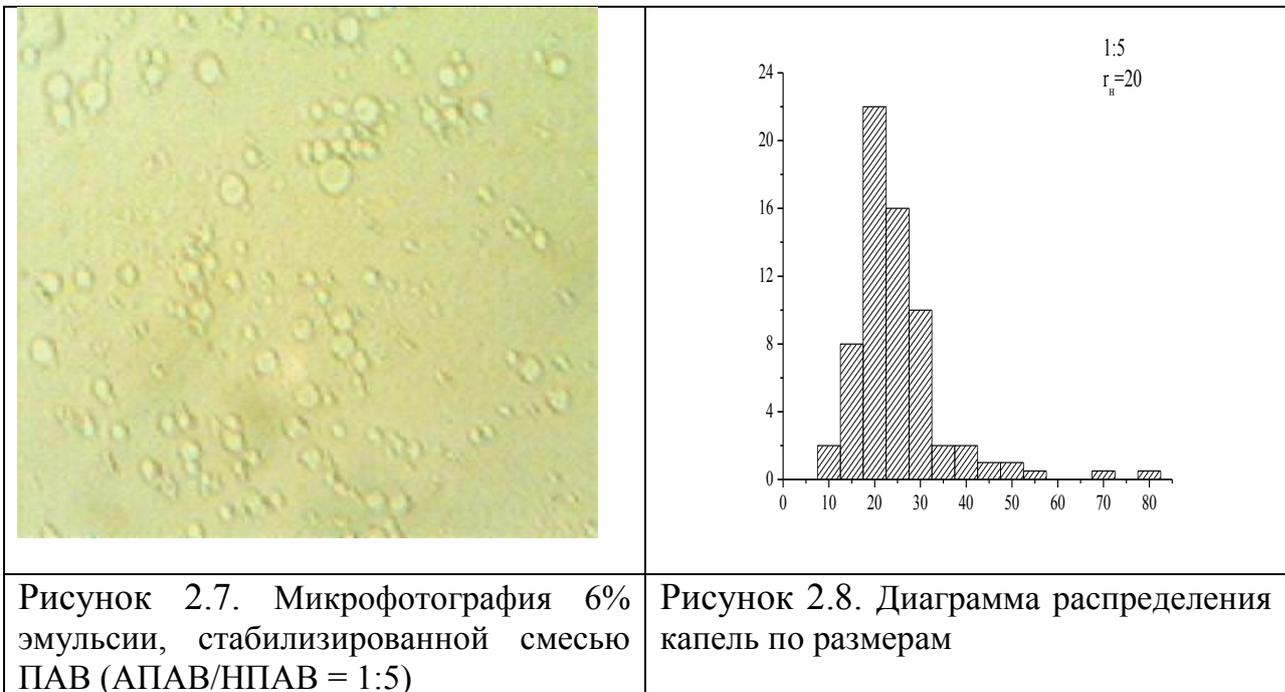
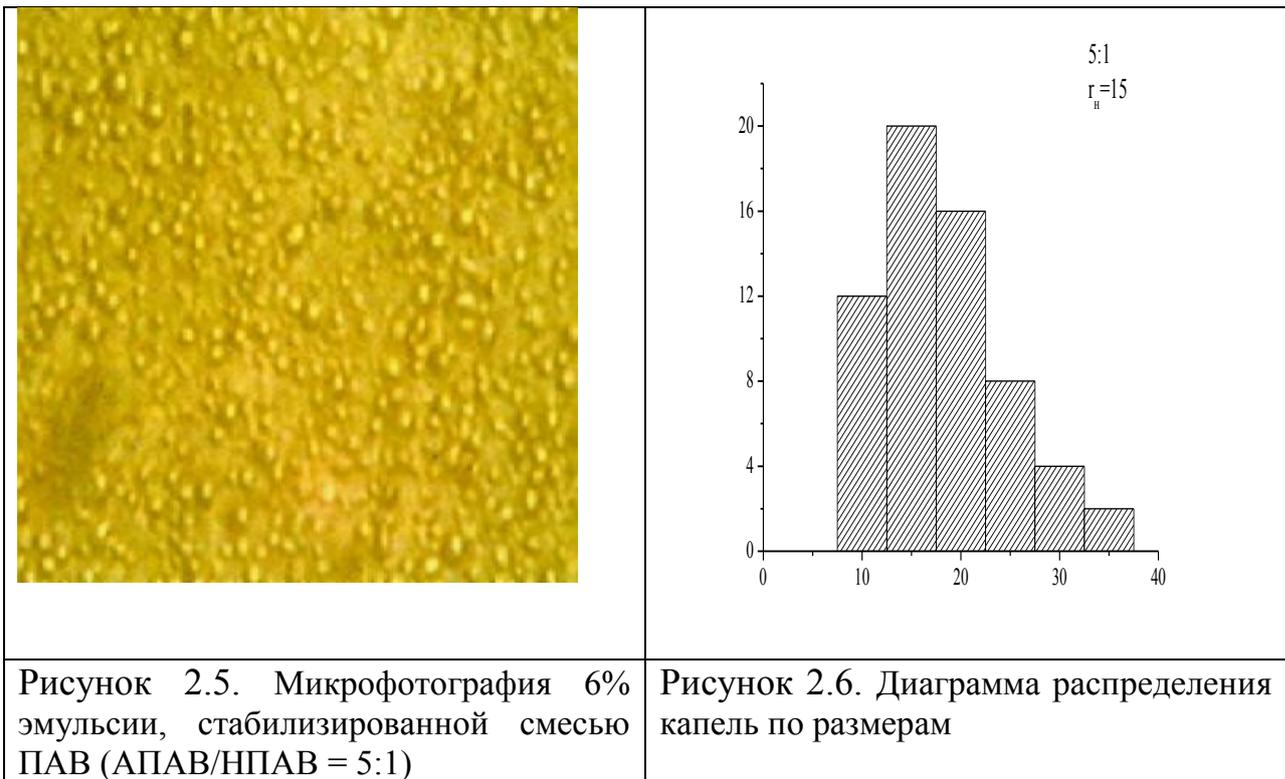
**Рисунок 1.3.** Изотерма межфазного натяжения водные растворы Eumulgin SG – масляные растворы Lameform TGI.

Из рисунка видно, что добавление маслорастворимого ПАВ в масло даёт возможность дополнительного снижения межфазного натяжения при постоянной концентрации водорастворимого ПАВ в воде. Стоит отметить, что снижение межфазного натяжения за счёт Lameform TGI относительно минимального значения межфазного натяжения, достигнутого за счёт Eumulgin SG, значительно слабее, чем снижение межфазного натяжения относительно значения для системы вода-масло за счёт какого-либо одного ПАВ в той же концентрации.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

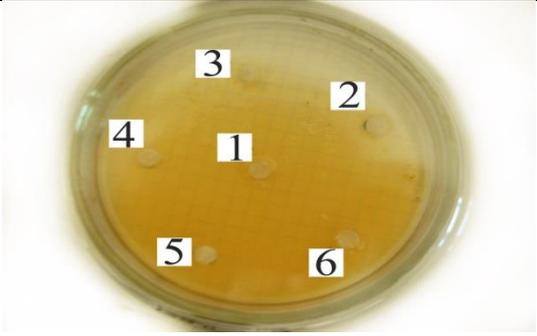
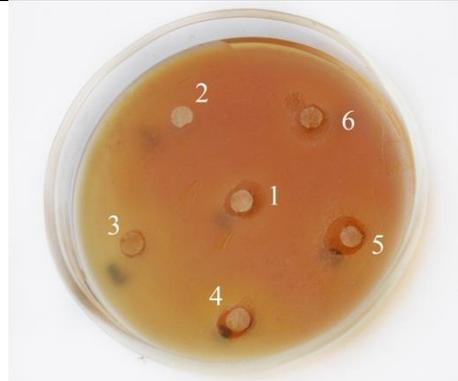
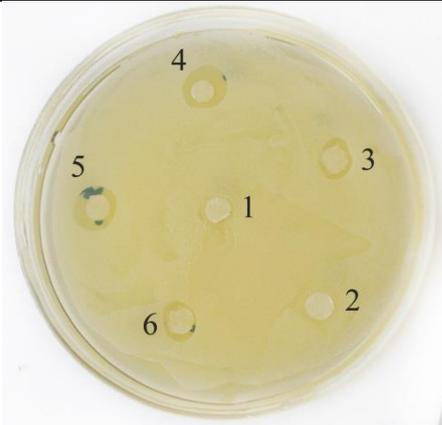
В данном Приложении будут представлены микрофотографии и диаграммы распределения капель по размерам для 6% об. эмульсии, стабилизированной различными ПАВ.





ПРИЛОЖЕНИЕ 3.

Фотографии чашек Петри после проведения микробиологических испытаний.

	
<p>Рисунок 3.1. Питательная среда L-бульон до проращивания бактерий:</p>	<p>Рисунок 3.2. Питательная среда L-бульон, микроорганизм <i>Bacillus subtilis</i>:</p>
	
<p>Рисунок 3.3. Питательная среда сабуро, микроорганизм <i>Candida albicans</i>:</p>	<p>Рисунок 3.4. Питательная среда L-бульон, микроорганизм <i>Pseudomonas aeruginosa</i>:</p>