

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**
**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-3-241-251>

УДК 668.584.221.25



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Стабилизация косметических композиций комбинированными
эмульгаторами**

В.В. Корыпаева, Е.Ф. Буканова, Е.В. Еськова[@], В.А. Сохранева

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: eskova@mirea.ru

Аннотация

Цели. Изучить поверхностные свойства и мицеллообразование комбинированных стабилизаторов, являющихся смесью ионных и неионных поверхностно активных веществ (ПАВ) или смесью неионных ПАВ. Установить корреляцию между составом стабилизаторов и коллоидно-химическими свойствами прямых эмульсий, полученных в их присутствии.

Методы. Поверхностное натяжение на границе раздела фаз водных растворов комбинированных стабилизаторов с воздухом и толуолом измеряли на цифровом тензиометре. Седиментационную устойчивость эмульсий оценивали по объему отслоившихся водной и масляной фаз в течение 7 дней. Размеры частиц дисперсной фазы определяли с использованием микроскопа Olytrus CX3, предназначенным для работы в светлом поле, снабженным соединением для USB видеокамеры. Реологические свойства эмульсий оценивали с помощью ротационного вискозиметра.

Результаты. По изотермам поверхностного натяжения водных растворов ПАВ на границе с воздухом и толуолом при температурах приготовления эмульсий (50 и 65 °С) установлено, что большей поверхностной активностью и меньшей критической концентрации мицеллообразования на границе с толуолом обладает смесь неионных ПАВ. Оптимальное количество стабилизаторов, обеспечивающих устойчивость композиций в течение 1 месяца, составляет 4 мас. % смеси АПАВ и НПАВ и 7 мас. % смеси НПАВ. Эмульсии, полученные в присутствии смеси анионных и неионных ПАВ, имеют более высокие значения кинетической седиментационной устойчивости за счет формирования в системе электростатического и стерического факторов стабилизации. Разработанные композиции являются микрогетерогенными системами, средний диаметр капель которых изменяется в пределах 1.0–5.7 мкм. По реологическим свойствам эмульсии относятся к жидкообразным структурированным системам с коагуляционными структурами, прочность единичных контактов между частицами дисперсной фазы которых составляет $(1.6–27.0) \times 10^{-10}$ Н.

Выводы. Сравнение физико-химических характеристик композиций, полученных в присутствии органических эмульгаторов, показало, что лучшим комплексом свойств обладают эмульсии, стабилизированные смесью ионных и неионных ПАВ, образующих смешанные адсорбционные слои.

Ключевые слова: неионные ПАВ, анионные ПАВ, смеси ПАВ, адсорбция, критическая концентрация мицеллообразования, эмульгирование, размер частиц, вязкость, кинетическая седиментационная устойчивость

Для цитирования: Коряпаева В.В., Буканова Е.Ф., Еськова Е.В., Сохранева В.А. Стабилизация косметических композиций комбинированными эмульгаторами. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(3):241–251. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-3-241-251>

RESEARCH ARTICLE

Stabilisation of cosmetic compositions using combined emulsifiers

Valentina V. Korypaeva, Evgeniya F. Bukanova, Evgeniya V. Eskova[@], Vera A. Sokhraneva

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author, e-mail: eskova@mirea.ru

Abstract

Objectives. This study investigated the surface properties and micelle formation of combined stabilizers, which are a mixture of ionic and nonionic surfactants or different nonionic surfactants, to establish a correlation between the composition of stabilizers and the colloidal–chemical properties of direct emulsions obtained in their presence.

Methods. The surface tension at the interface between the aqueous solutions of the combined stabilizers with air and toluene was measured using a digital tensiometer. The sedimentation stability of the emulsions was assessed by the volume of the exfoliated water and oil phases for seven days. The particle sizes of the dispersed phase were determined using an Olympus CX3 bright field microscope equipped with a universal serial bus video camera connection. The rheological properties of the emulsions were evaluated using a rotary viscometer.

Results. According to the isotherms of the surface tension of aqueous surfactant solutions at the interface with air and toluene at emulsion preparation temperatures of 50 and 65 °C, a mixture of nonionic surfactants exhibited a higher surface activity and lower critical micelle concentration at the interface with toluene. The optimal amount of stabilizers providing stability to the compositions for one month was 4 mass % for a mixture of anionic surfactants and nonionic surfactants and 7 mass % for mixtures of different nonionic surfactants. Emulsions obtained in the presence of a mixture of anionic and nonionic surfactants exhibited higher kinetic sedimentation stability values due to the formation of electrostatic and steric stabilization factors in the system. The developed compositions were microheterogeneous systems, the average droplet diameter of which varied within the range of 1.0–5.7 μm. In terms of rheological properties, emulsions were classified as liquid-like structured systems with coagulation structures; the strength of single contacts between particles of the dispersed phase was $(1.6–27.0) \times 10^{-10}$ N.

Conclusions. A comparison of the physicochemical characteristics of the compositions obtained in the presence of organic emulsifiers showed that emulsions stabilized using a mixture of ionic and nonionic surfactants, which form mixed adsorption layers, exhibited the best set of properties.

Keywords: nonionic surfactant, anionic surfactant, surfactant mixture, adsorption, critical micelle concentration, emulsification, particle size, viscosity, kinetic sedimentation stability

For citation: Korypaeva V.V., Bukanova E.F., Eskova E.V., Sokhraneva V.A. Stabilisation of cosmetic compositions using combined emulsifiers. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(3):241–251 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-3-241-251>

ВВЕДЕНИЕ

Эмульсии, состоящие из двух несмешивающихся между собой жидкостей, являются основным материалом для производства продукции в различных отраслях промышленности, в частности, для получения косметико-гигиенических средств [1], в которых в качестве стабилизаторов используют различные вещества как природного происхождения, так и синтезированные из природного сырья [2, 3]. Проблемой всех эмульсионных композиций является их термодинамическая и седиментационная неустойчивость или расслаивание, приводящее к их разрушению [4].

Для обеспечения устойчивости системы в эмульсии вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ), роль которых заключается в снижении межфазного натяжения до 5 мДж/м²; способности быстро адсорбироваться на каплях, создавая тонкий слой, не изменяющийся при столкновении капель и препятствующий коалесценции; хорошей растворимости в дисперсионной среде; придания эмульсии определенного электрокинетического потенциала; влиянию на вязкость эмульсии; наличии эмульгирующих свойств даже при малых концентрациях [5, 6].

Для стабилизации эмульсий различного назначения широко применяют композиции ПАВ разной или одинаковой природы, обладающих при определенном соотношении компонентов синергетическим эффектом снижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и увеличения поверхностной активности за счет образования смешанных мицелл. Адсорбционные слои смесей ПАВ на границе масло–вода включают молекулы всех поверхностно-активных компонентов, что обеспечивает высокую устойчивость дисперсных систем [7, 8]. В настоящее время при производстве косметических эмульсий наметилась тенденция использования готовых комплексных полуфабрикатов эмульгаторов. Сведения о коллоидно-химических свойствах комбинированных эмульгаторов,

являющихся смесями ПАВ различной природы, и о физико-химических характеристиках конечной продукции исключают необходимость в большом количестве экспериментов для прогнозирования конечных результатов, тем самым значительно упрощая процедуру разработки композиций, отвечающих потребительским свойствам.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе в качестве стабилизаторов прямых эмульсий использовали промышленные комбинированные эмульгаторы: *Vlanova Muls Eco 2277*, являющийся смесью анионных и неионных ПАВ (обозначающихся как смесь АПАВ и НПАВ) фирмы *ООО «Азелис Рус»*, Россия, и *RemiWax SE*, содержащий композицию неионных ПАВ фирмы *«Revada»*, Россия (в дальнейшем обозначающихся как смесь НПАВ).

В табл. 1 приведены сведения о компонентах, входящих в состав комбинированных эмульгаторов.

Поверхностное и межфазное натяжение водных растворов смесей ПАВ при температурах приготовления эмульсий измеряли на цифровом тензиометре *K9 (Krüss AG, Германия)*. Устойчивость эмульсий оценивали по объему отслоившихся водной и масляной фаз в течение 7 дней. Коллоидную стабильность эмульсий определяли на скоростной центрифуге *Tyre 310 b (Mechanika Precyzyna, Польша)*. Размеры частиц дисперсной фазы определяли на микроскопе *Olympus CX31 (Olympus, Япония)*, предназначенным для работы в светлом поле, снабженным соединением для USB видеокamеры. Реологические свойства эмульсий изучали на ротационном вискозиметре «Полимер РПЭ-1М» (*ЗАО «Химприбор-1»*, Россия). Для приготовления композиций был выбран так называемый «горячий/горячий» стандартный способ получения эмульсий. Эмульсии готовили при температуре 50 °С (смесь НПАВ) и 65 °С (смесь АПАВ и НПАВ) с помощью

Таблица 1. Общие характеристики компонентов эмульгаторов
Table 1. General characteristics of the emulsifier components

Название	Международная номенклатура косметических ингредиентов Регистрационный номер CAS International Nomenclature of Cosmetic Ingredients – INCI Registry number CAS	Гидрофильно-липофильный баланс – ГЛБ Hydrophilic-lipophilic balance – HLB	M, г/моль, M, g/mol
Смесь АПАВ и НПАВ (Blanova Muls Eco 2277). Молекулярная масса ~346 г/моль A mixture of anionic and nonionic surfactants (Blanova Muls Eco 2277). Molecular weight ~346 g/mol			
Глицерил стеарат	Glyceryl Stearate CAS Number 123-94-4	3–6	358
Стеариловый спирт	Stearyl Alcohol CAS Number 112-92-5	15.5	270
Стеароил лактат натрия	Sodium Stearoyl Lactylate CAS Number: 25383-99-7	8.3	450
Глицерил стеарат цитрат	Glyceryl Stearate Citrate CAS Number: 50825-78-0	3.4	306
Смесь НПАВ (Remiwx SE PF). Молекулярная масса ~600 г/моль Nonionic surfactant mixture (Remiwx SE PF). Molecular weight ~600 g/mol			
Глицерил стеарат	Glyceryl Stearate CAS Number: 31566-31-1	2.5	358
Цетеарет-20 Цетеарет-12	Cetareth-20, Cetareth-12 CAS Number: 68439-49-6	13.2 15.5	1136 784
Цетиловый спирт	Cetearyl Alcohol CAS Number: 67762-27-0	15.5	242.2
Цетил пальмитат	Cetyl Palmitate CAS Number: 540-10-3	10	480

гомогенизатора Polytron PT 1200 E (Kinematica AG, Швейцария). Скорость перемешивания – 6000 об/мин, время гомогенизации – 3 мин. Соотношение масляной и водной фазы 1 : 4. Концентрацию эмульгатора варьировали от 0.5 до 7.0 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тип и устойчивость эмульсий зависят от отношения (баланса) гидрофильных и гидрофобных (или липофильных) функциональных групп молекул ПАВ. Для получения прямых эмульсий «масло в воде» необходимо использовать эмульгаторы с числами ГЛБ, равными 8–13 [9]. Экспериментальным путем по методу Дэвиса определены числа ГЛБ стабилизаторов. Для смеси неионных ПАВ оно равно 10.5, и для смеси анионных и неионных ПАВ – 13.5. В качестве ПАВ с известным числом ГЛБ использовали эфир полиглицерида и жирных кислот с числом ГЛБ, равным 4. Исходя из полученных данных, в качестве неполярной фазы было выбрано масло подсолнечное рафинированное, имеющее близкое число ГЛБ [5].

На цифровом тензиометре К9 было измерено поверхностное натяжение комбинированных стабилизаторов

на границе водный раствор–газ и водный раствор–толуол, который был выбран в качестве модели неполярной фазы. Изотермы поверхностного и межфазного натяжения смесей НПАВ и смесей АПАВ и НПАВ при температурах приготовления эмульсий приведены на рис. 1.

По полученным изотермам поверхностного и межфазного натяжения определены значения поверхностной активности, ККМ и рассчитаны параметры монослоев стабилизаторов [10]. Результаты представлены в табл. 2.

Из приведенных данных следует, что на границе водный раствор–воздух смесь АПАВ и НПАВ имеет более высокие значения поверхностной активности и максимальной адсорбции и низкое значение ККМ, чем смесь недиссоциирующих в воде неионных ПАВ, что связано с образованием в растворе смешанных мицелл [6]. На границе водный раствор–толуол эмульгатором с лучшими поверхностно-активными свойствами является смесь НПАВ.

Следует отметить, что низкие значения σ_{\min} на границе толуола с водными растворами смесей ПАВ способствуют получению устойчивых прямых эмульсий.

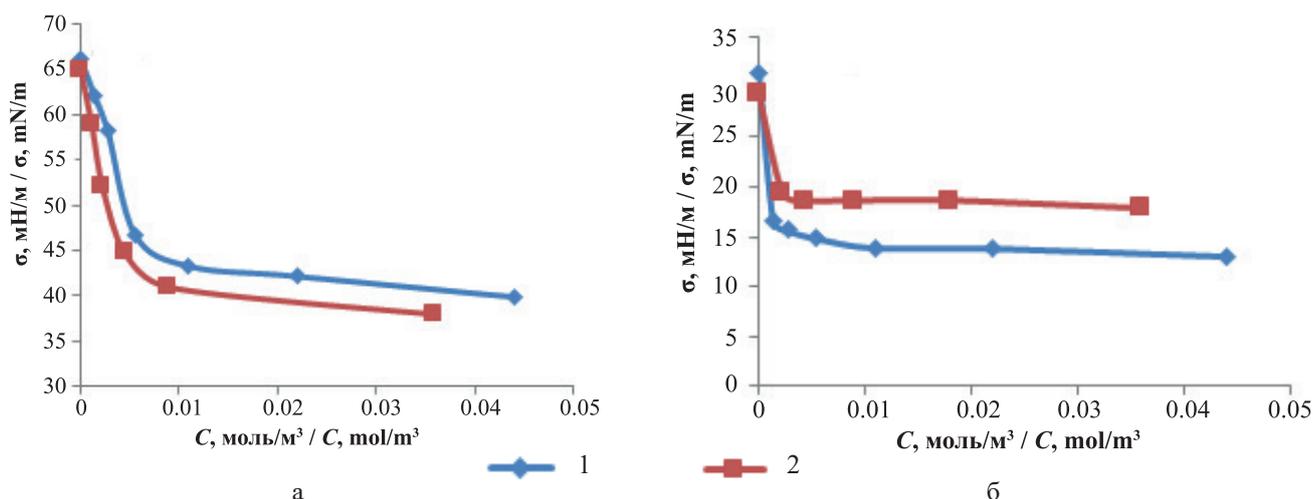


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения ПАВ водных растворов смесей НПАВ (1); АПАВ и НПАВ (2) на различных границах раздела фаз: с воздухом (а) и толуолом (б).
Fig. 1. Surface tension isotherms of surfactants in aqueous solutions containing mixtures of different nonionic surfactants (1); anionic and nonionic surfactants (2) at different interfaces, i.e., (a) air and (b) toluene.

Таблица 2. Величины поверхностной активности, критической концентрации мицеллообразования и параметры адсорбционных слоев смесей ПАВ
Table 2. Surface activity values, critical micelle formation concentration, and the parameters of the adsorption layers of surfactant mixtures

Наименование смесей ПАВ Name of surfactants	Адсорбционные характеристики смесей ПАВ Adsorption characteristics of surfactants					
	$G, \text{ Дж}\cdot\text{м}/\text{моль}$ $G, \text{ J}\cdot\text{m}/\text{mol}$	$\sigma_{\min} \times 10^3, \text{ Дж}/\text{м}^2$ $\sigma_{\min} \times 10^3, \text{ J}/\text{m}^2$	$\Gamma_{\max} \times 10^6, \text{ моль}/\text{м}^2$ $\Gamma_{\max} \times 10^6, \text{ mol}/\text{m}^2$	$S_0 \times 10^{19}, \text{ м}^2$ $S_0 \times 10^{19}, \text{ m}^2$	$\delta \times 10^9, \text{ м}^2$ $\delta \times 10^9, \text{ m}^2$	$C_{\text{ККМ}}, \text{ моль}/\text{м}^3$ $C_{\text{CCM}}, \text{ mol}/\text{m}^3$
Граница водный раствор–воздух Aqueous solution–air boundary						
Смесь АПАВ и НПАВ A mixture of anionic and nonionic surfactants	4.86	37.0	5.10	3.25	1.76	0.0045
Смесь НПАВ A mixture of nonionic surfactants	3.80	40.0	7.80	2.95	2.94	0.0064
Граница водный раствор–толуол Aqueous solution–toluene boundary						
Смесь АПАВ и НПАВ A mixture of anionic and nonionic surfactants	4.70	17.8	4.60	3.60	1.60	0.0037
Смесь НПАВ A mixture of nonionic surfactants	8.80	13.0	6.80	2.44	4.08	0.0025

Примечание: G – поверхностная активность;
 σ_{\min} – минимальное поверхностное натяжение;
 Γ_{\max} – величина максимальной адсорбции;
 S_0 – площадь, занимаемая молекулой ПАВ в насыщенном монослое;
 δ – толщина адсорбционного слоя;
 $C_{\text{ККМ}}$ – значение критической концентрации мицеллообразования.

Note: G – surface activity;
 σ_{\min} – minimum surface tension;
 Γ_{\max} – maximum adsorption value;
 S_0 – area occupied by a surfactant molecule in a saturated monolayer;
 δ – the thickness of the adsorption layer;
 C_{CCM} – the value of the critical concentration of micelle formation.

Для расчета температурных коэффициентов поверхностного натяжения комбинированных стабилизаторов были измерены значения σ для водных растворов смесей ПАВ одной концентрации при разных температурах. Для смеси АПАВ и НПАВ величина $d\sigma/dT$ составила -0.044 мДж/м², для смеси НПАВ величина $d\sigma/dT$ равна -0.037 мДж/м². Значения температурного коэффициента поверхностного натяжения позволяют прогнозировать поведение эмульгатора при разных температурах и выбирать условия смешения фаз.

Оценку седиментационной устойчивости эмульсии проводили по объему отслоившихся водной и масляной фаз в течение 7 дней. Коллоидную стабильность эмульсий определяли по стандартной методике¹ на ультрацентрифуге при частоте вращения 6000 об/мин, из которой следует, что 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.

Композиции отличались типом эмульгатора и его концентрацией. По полученным результатам построены гистограммы соотношений эмульсии и отслоившихся фаз в зависимости от концентрации в композициях, стабилизированных смесью АПАВ и НПАВ и смесью НПАВ (рис. 2 и 3).

При увеличении концентрации вводимого стабилизатора для всех образцов количество устойчивой эмульсии возрастает. Композиции имеют высокую стабильность при введении от 3% для эмульгатора, который является смесью АПАВ и НПАВ и от 5% для смеси НПАВ.

Исследовано влияние отрицательных температур на устойчивость эмульсий, которое позволяет определить стабильность эмульсии при низких температурах и предсказать, как поведет себя готовый продукт при транспортировке в неблагоприятных погодных условиях. Установлено, что при перепадах температур потеря устойчивости составляет 1–2%, что не оказывает влияния на потребительские свойства продукта.

В результате проведенных экспериментов было установлено:

- наиболее оптимальный процент ввода эмульгатора для приготовления косметической композиции составляет 4 мас. % смеси АПАВ и НПАВ и 7 мас. % смеси НПАВ. Эмульсии с таким количеством стабилизатора достаточно устойчивы, выдерживают механическую нагрузку, не разрушаются при воздействии центробежного поля и отрицательных температур.

- использование стабилизатора, который является смесью НПАВ, позволяет получить косметические продукты разного назначения: при введении 2–3% эмульгирующей основы получается жидкая эмульсия, которую можно использовать для приготовления косметического молочка, лосьонов. Для получения крема, масок при приготовлении эмульсий процент ввода должен составлять от 5 до 7%.

- высокая устойчивость полученных эмульсий в присутствии смесей АПАВ и НПАВ обусловлена смешанными факторами устойчивости дисперсных систем: наличие в системе ионных ПАВ обеспечивает электростатическую стабилизацию, а присутствие неионного ПАВ – стерическую стабилизацию

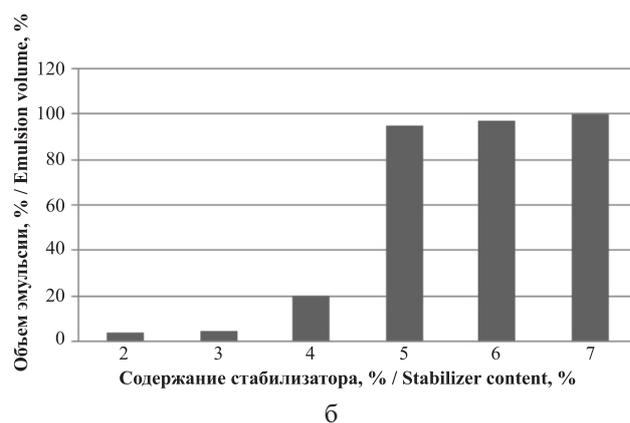
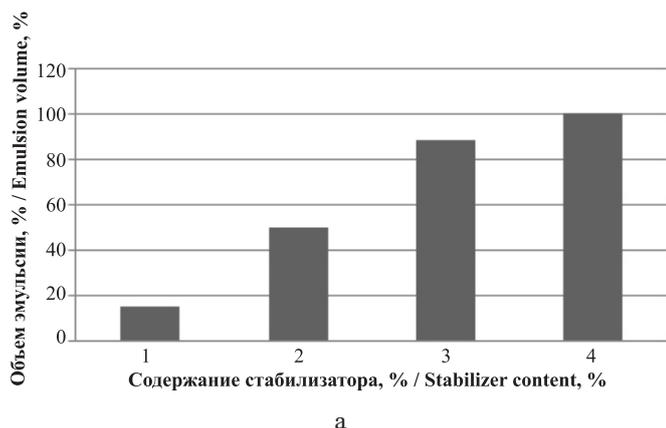


Рис. 2. Влияние концентрации стабилизаторов, состоящих из смеси АПАВ и НПАВ (а) и смеси различных НПАВ (б), на устойчивость эмульсий в гравитационном поле.

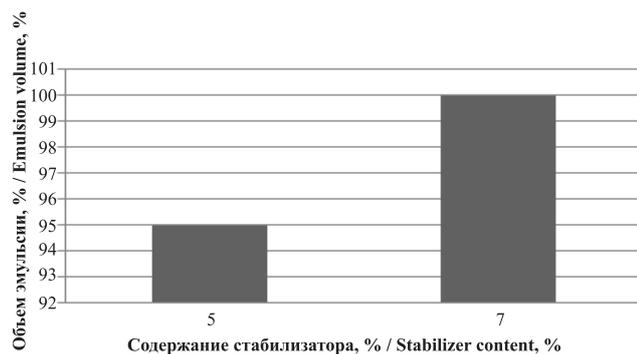
Fig. 2. Influence of the concentration of stabilizers comprising a mixture of anionic and nonionic surfactants (a) and a mixture of nonionic surfactants (b) on the stability of emulsions in a gravitational field.

¹ ГОСТ 31460-2012. Межгосударственный стандарт. Кремы косметические. Общие технические условия. М.: Стандартинформ; 2013. [GOST 31460-2012. Interstate standard. Cosmetic creams. General specifications. Moscow: Standartinform; 2013]

(электростерическую стабилизацию) [5]. При использовании комбинированного стабилизатора, представляющего собой смесь неионных ПАВ, в системе реализуется только стерический фактор устойчивости [11, 12].



а



б

Рис. 3. Влияние концентрации стабилизаторов, состоящих из смеси АПАВ и НПАВ (а) и смеси различных НПАВ (б), на устойчивость эмульсий в центробежном поле.

Fig. 3. Influence of the concentration of stabilizers comprising a mixture of anionic and nonionic surfactants (а) and a mixture of nonionic surfactants (б) on the stability of emulsions in a centrifugal field.

Одной из определяющих характеристик эмульсионных композиций являются размеры частиц дисперсной фазы, которые были определены методом световой микроскопии. На рис. 4 представлены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам эмульсий, полученных в присутствии НПАВ. Аналогичные данные получены для композиций, стабилизированных смесью АПАВ и НПАВ.

Представленные данные показывают, что полученные эмульсии являются полидисперсными микрогетерогенными системами. Диаметры различных фракций изменяются в пределах от 1 до 5 мкм для смеси АПАВ и НПАВ и от 3.3 до 16.6 мкм для смеси НПАВ. Степень полидисперсности, равная отношению максимального диаметра к наиболее вероятному диаметру, находится в пределах от 1.75 до 4.25.

Реологические характеристики, обуславливающие потребительские свойства косметических композиций (впитываемость, растекаемость, увлажняющая способность) [13, 14] измеряли на ротационном вискозиметре «Полимер РПЭ-1М». Кривые течения эмульсий, стабилизированных

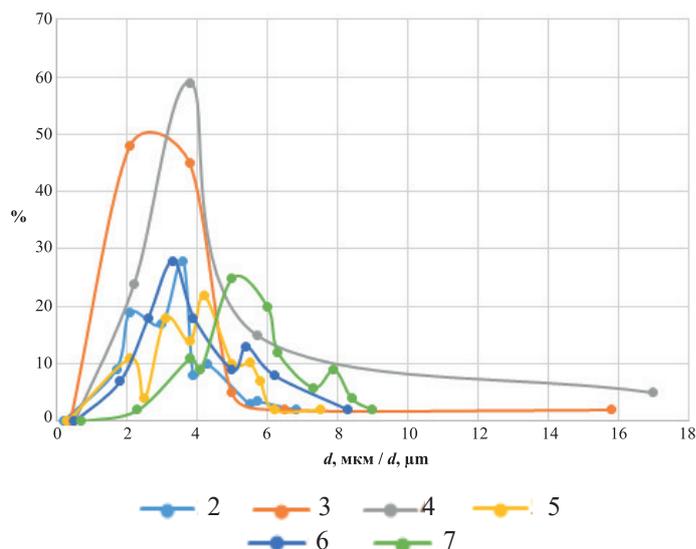


Рис. 4. Распределение по размерам капель эмульсий, стабилизированных различными количествами смеси НПАВ (2–7 г на 100 мл композиции).

Fig. 4. Drop-size distribution of emulsions stabilized with various amounts of a mixture of nonionic surfactants (2–7 g per 100 mL of the composition).

различными количествами смеси ионных и неионных ПАВ, и зависимость вязкости от напряжения сдвига приведены на рис. 5 и 6.

Из представленных графиков видно, что разработанные композиции являются жидкообразными структурированными системами, имеющими предел текучести. Аналогичные зависимости напряжения сдвига от скорости деформации получены для эмульсий, стабилизированных смесью НПАВ. Реологическое поведение подобных эмульсий можно описать уравнениями Оствальда–Вейля, Гершеля–Балкли [15],

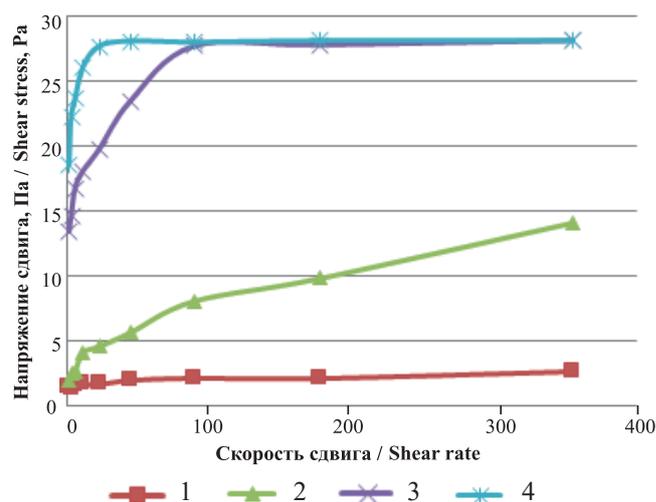


Рис. 5. Кривые течения эмульсий, стабилизированных различными количествами комбинацией АПАВ и НПАВ (1–4 г на 100 мл композиции).

Fig. 5. Curves of the flow of emulsions stabilized using various amounts of a combination of anionic and nonionic surfactants (1–4 g per 100 mL of composition).

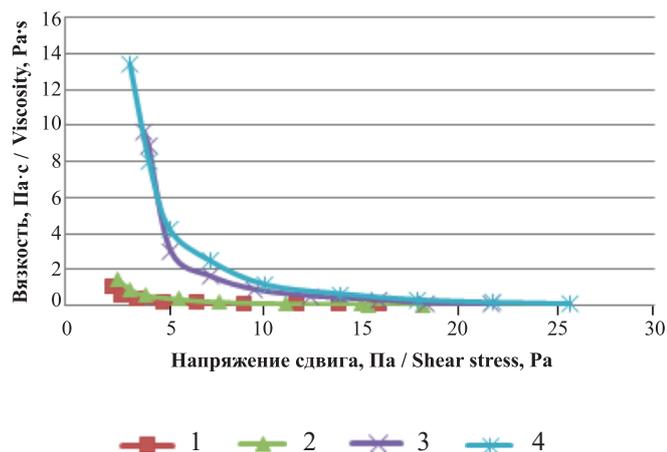


Рис. 6. Влияние содержания стабилизатора из смеси АПАВ и НПАВ на вязкость эмульсий.

Fig. 6. Influence of the stabilizer content from a mixture of anionic and nonionic surfactants on the viscosity of emulsions.

включающими в себя значение предельного напряжения сдвига (P_T), вид которых выражается следующим образом:

$$P = P_T + \eta_{пл} \cdot \gamma^n, \tag{1}$$

где P_T – предел текучести; $\eta_{пл}$ – пластическая вязкость; γ – скорость деформации; n – константа, характеризующая степень отклонения свойств жидкости от ньютоновской.

Структурно-механические свойства эмульсий зависят от прочности единичного контакта между частицами дисперсной фазы, что определяет характер контакта (фазовый или коагуляционный). Наличие данных о прочности единичного контакта определяет способность системы сопротивляться разрушению под действием внешних сил. По модели Куна [16], учитывающей предел текучести, для разрабатываемых нами композиций была оценена прочность единичного контакта:

Таблица 3. Структурно-механические и молекулярно-кинетические свойства эмульсий
Table 3. Structural-mechanical and molecular-kinetic properties of emulsions

№	Содержание стабилизатора, г/100 мл Stabilizer content, g/100 mL	Предел текучести P_T , прочность единичных контактов F_1 и пластическая вязкость η_2 эмульсий Yield strength P_{str} , single contact strength F_1 , and plastic emulsion viscosity η_2			Скорость седиментации U и кинетическая седиментационная устойчивость (КСУ) эмульсий Sedimentation rate U and kinetic sedimentation stability (KSS) of emulsions			
		P_T , Па P_{str} , Pa	$F_1 \times 10^{10}$, Н $F_1 \times 10^{10}$, N	η_2 , Па·с η_2 , Pa·s	$U_1 \times 10^7$, м/с $U_1 \times 10^7$, m/s	КСУ $\times 10^{-7}$, с KSS $\times 10^{-7}$, s	$U_2 \times 10^{10}$, м/с $U_2 \times 10^{10}$, m/s	КСУ $\times 10^{-10}$, с KSS $\times 10^{-10}$, s
Смесь АПАВ и НПАВ A mixture of anionic and nonionic surfactants								
1	1.0	1.4	1.59	0.90	2.01	4.91	2.23	4.41
2	2.0	2.0	1.88	1.45	1.66	5.92	1.17	8.73
3	3.0	13.4	3.15	8.00	0.41	2.41	5.20	1.91
4	4.0	18.5	6.27	13.40	0.59	1.60	4.47	2.24
Смесь НПАВ A mixture of nonionic surfactants								
1	2.0	1.8	4.61	1.31	4.53	2.16	3.74	2.62
2	3.0	2.4	6.53	1.78	4.81	2.04	2.70	3.63
3	4.0	2.7	9.67	1.95	6.33	1.55	2.98	3.28
4	5.0	3.3	1.30	2.40	6.99	1.40	2.91	3.37
5	6.0	3.3	1.24	2.40	6.62	1.48	2.68	3.66
6	7.0	3.6	2.75	2.60	10.80	0.90	4.15	2.36

Примечание: индекс 1 относится к величинам, рассчитанным с учетом вязкости дисперсионной среды; индекс 2 относится к величинам, рассчитанным с учетом вязкости композиций.

Note: index 1 refers to values calculated considering the viscosity of the dispersion medium; index 2 refers to the values calculated considering the viscosity of the compositions.

$$F_1 = \frac{P_T 3\pi d^2}{2\phi}, \quad (2)$$

где F_1 – прочность единичного контакта (Н); ϕ – объемная доля; d – диаметр капли эмульсии (м).

Значения прочности единичных контактов, приведенные в табл. 3, показывают, что в эмульсиях формируются коагуляционные контакты, обеспечивающие восстановление структуры после разрушения.

Скорость движения индивидуальных капель под действием гравитационных сил пропорциональна разнице плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды ρ_1 и ρ_2 , а также квадрату радиуса капель, и обратно пропорциональна вязкости дисперсионной среды [4]. Кинетическая седиментационная устойчивость (КСУ) является величиной, обратной константе седиментации.

Используя полученные экспериментально значения размеров частиц и вязкости разработанных композиций, рассчитаны скорости обратной седиментации прямых эмульсий с учетом только вязкости воды и с учетом вязкости реальных систем, а также КСУ эмульсий (табл. 3).

Проведенные расчеты позволили количественно оценить влияние стабилизатора на устойчивость композиций. Как следует из приведенных в табл. 3 данных, скорость седиментации эмульсий в присутствии стабилизатора уменьшается, а КСУ увеличивается в 1000 раз. Наличие комбинированных стабилизаторов значительно повышает вязкость эмульсий, обеспечивая дополнительный гидродинамический фактор устойчивости, и позволяет получать композиции, стабильные в течение практически неограниченного времени.

Анализ реологических характеристик прямых концентрированных эмульсий показал, что данные композиции являются псевдопластическими системами, имеющими предел текучести, величина которого зависит от типа и количества стабилизатора. Варьирование содержания эмульгатора позволяет получить линию косметических средств от молочка до кремов различного назначения. Эмульсии, полученные с использованием стабилизатора, являющегося смесью АПАВ и НПАВ и образующего смешанные адсорбционные слои, которые обеспечивают электростатический и стерический факторы устойчивости, являются лучшими с точки зрения структурно-механических свойств. Рассчитанные величины прочностей единичных контактов находятся в пределах от 10^{-10} до 10^{-9} Н, что подтверждает наличие коагуляционных контактов между частицами дисперсной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитаны параметры адсорбционных слоев смесей ПАВ различной природы. Величина максимальной

адсорбции на границе с толуолом и толщина насыщенного адсорбционного слоя смеси НПАВ на межфазной поверхности возрастает по сравнению с аналогичной величиной на границе раствор–воздух, что свидетельствует об увеличении гидратного слоя вокруг капель масла. Величина межфазного натяжения снижается до 15 мН/м, что способствует повышению стабильности эмульсий.

Установлено оптимальное содержание эмульгатора, которое составляет 4% для смеси ионных и неионных ПАВ и 7% для смеси НПАВ. В присутствии стабилизаторов значения КСУ повышаются в 1000 раз.

Композиции, стабилизированные комбинацией АПАВ и НПАВ, являются микрогетерогенными системами со средним диаметром капель 1.0–5.0 мкм в зависимости от содержания ПАВ, для смеси НПАВ – от 4.0 до 8.0 мкм с небольшим включением фракций с размерами от 10.0 до 16.5 мкм.

Композиции являются псевдопластическими жидкостями, имеющими предел текучести. Рассчитанная прочность единичных контактов между частицами дисперсной фазы свидетельствует о наличии в дисперсных системах коагуляционных контактов.

Сравнение физико-химических характеристик композиций, полученных в присутствии промышленных органических эмульгаторов, показало, что лучшим комплексом свойств обладают эмульсии, стабилизированные смесью ионных и неионных ПАВ, обеспечивающий устойчивость за счет электростатического и стерического факторов устойчивости.

Вклад авторов

В.В. Коряпаева – проведение эксперимента по изучению коллоидно-химических свойств смесей ПАВ, изучение реологических свойств эмульсий, сбор и обработка материала, написание текста статьи.

Е.Ф. Буканова – научное консультирование на всех этапах работы.

Е.В. Еськова – консультация при проведении отдельных этапов исследований и обработке полученных результатов.

В.А. Сохранева – проведение эксперимента по получению эмульсий и изучению их стабильности.

Authors' contribution

V.V. Korypaeva – conducting an experiment to study the colloidal-chemical properties of surfactant mixtures, studying the rheological properties of emulsions, collecting and processing material, writing the text of the article.

E.F. Bukanova – scientific consulting at all stages of the work.

E.V. Eskova – consultation during the individual stages of research and processing of the results obtained.

V.A. Sokhraneva – conducting an experiment to obtain emulsions and study their stability.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu M., Behnke K. Thin emulsion base for cosmetics: US Pat. US2019/0192390A1. Filed 12.10.2018; pub. 27.06.2019.
2. Franca C.C., Ueno H.M. Green cosmetics: perspectives and challenges in the context of green chemistry. *Desenvolv. Meio Ambiente*. 2020;53:133–150. <http://dx.doi.org/10.5380/dma.v53i0.62322>
3. Пучкова Т. *Энциклопедия косметических ингредиентов*. М.: Школа косметических химиков; 2015. 408 с. ISBN 978-5-903338-02-3
4. Фридрихсберг Д.А. *Курс коллоидной химии*. СПб.: Лань; 2010. 416 с. ISBN 978-5-8114-1070-5. <https://e.lanbook.com/book/4027>
5. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. *Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах*. М.: Бинум; 2010. 528 с. ISBN 978-5-9963-2942-7
6. Tadros Th. F. *Emulsions. Formation, Stability, Industrial Applications*. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH; 2016. 243 p. <https://doi.org/10.1515/9783110452242>
7. Rosen M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*: 3rd ed. New York: John Wiley; 2004. 457 p. <http://dx.doi.org/10.1002/0471670561>
8. Буканова Е.Ф., Филиппенков В.М., Ревина Ю.В. Смеси неионных ПАВ для получения чистящих композиций. *Тонк. хим. технол.* 2017;12(3):21–27. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-3-21-27>
9. Garti N., Lutz R. Recent Progress in Double Emulsions. In: Petsev D.N. (Ed.). *Interface Science and Technology. V. 4. Emulsions: Structure Stability and Interactions*. Amsterdam: Elsevier; 2004. 557–605. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(04\)80016-4](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(04)80016-4)
10. Куличихин В.Г. (ред.). *Практикум по коллоидной химии*. М.: ИНФРА-М; 2012. 287 с. ISBN 978-5-9558-0217-6
11. Taylor P. Ostwald ripening in emulsions: estimation of solution thermodynamics of the disperse phase. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003;106(1–3):261–285. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00113-1](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00113-1)
12. Babchin A.J., Schramm L.L. Osmotic repulsion force due to adsorbed surfactants. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 2012;91(1):137–143. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.050>
13. Nour A.H. Emulsion types, stability mechanism and rheology: A review. *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies (IJIRSS)*. 2018;1(1):14–21. <https://ssrn.com/abstract=3324905>
14. Анучина А.С., Авраменко Г.В., Чудинова Н.Н., Тихонова Т.В., Киенская К.И. Учет некоторых коллоидно-химических закономерностей при разработке косметических кремов. *Хим. пром. сегодня*. 2012;(8):40–49.
15. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. М.: ТЕХНОСФЕРА; 2016. 384 с. ISBN 978-5-94836-461-2
16. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Вязкость и структура дисперсных систем. *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. 2011;52(4):243–276.

REFERENCES

1. Lu M., Behnke K. Thin emulsion base for cosmetics: US Pat. US2019/0192390A1. Filed 12.10.2018; pub. 27.06.2019.
 2. Franca C.C., Ueno H.M. Green cosmetics: perspectives and challenges in the context of green chemistry. *Desenvolv. Meio Ambiente*. 2020;53:133–150. <http://dx.doi.org/10.5380/dma.v53i0.62322>
 3. Puchkova T. *Entsiklopediya kosmeticheskikh ingredientov (Encyclopedia of cosmetic ingredients)*. Moscow: Shkola kosmeticheskikh khimikov; 2015. 408 p. (in Russ.). ISBN 978-5-903338-02-3
 4. Fridrikhsberg D.A. *Kurs kolloidnoi khimii (Colloidal chemistry course)*. St. Petersburg: Lan'; 2010. 416 p. (in Russ.). ISBN 978-5-8114-1070-5. <https://e.lanbook.com/book/4027>
 5. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva i polimery v vodnykh rastvorakh (Surface-active substances and polymers in aqueous solutions)*. Moscow: Binom; 2010. 528 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9963-2942-7
 6. Tadros Th. F. *Emulsions. Formation, Stability, Industrial Applications*. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH; 2016. 243 p. <https://doi.org/10.1515/9783110452242>
 7. Rosen M.J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*: 3rd ed. New York: John Wiley; 2004. 457 p. <http://dx.doi.org/10.1002/0471670561>
 8. Bukanova E.F., Filippenkov V.M., Revina Yu.V. Mixtures of non-ionic surfactants for cleaning compositions. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2017;12(3):21–27 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-3-21-27>
 9. Garti N., Lutz R. Recent Progress in Double Emulsions. In: Petsev D.N. (Ed.). *Interface Science and Technology. V. 4. Emulsions: Structure Stability and Interactions*. Amsterdam: Elsevier; 2004. 557–605. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(04\)80016-4](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(04)80016-4)
 10. Kulichikhin V.G. (Ed.). *Praktikum po kolloidnoi khimii (Workshop on colloidal chemistry)*; Moscow: INFRA-M –2012; 287 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9558-0217-6
 11. Taylor P. Ostwald ripening in emulsions: estimation of solution thermodynamics of the disperse phase. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003;106(1–3):261–285. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00113-1](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00113-1)
 12. Babchin A.J., Schramm L.L. Osmotic repulsion force due to adsorbed surfactants. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 2012;91(1):137–143. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.050>
 13. Nour A.H. Emulsion types, stability mechanism and rheology: A review. *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies (IJIRSS)*. 2018;1(1):14–21. <https://ssrn.com/abstract=3324905>
 14. Anuchina A.S., Avramenko G.V., Chudinova N.N., Tikhonova T.V., Kienskaya K.I. Consideration of some colloidal-chemical patterns in the development of cosmetic creams. *Khim. Prom. Segodnya = Chem. Ind. Today*. 2012;(8):40–49 (in Russ.).
 15. Kirsanov E.A., Matveenko V.N. *Nen'yutonovskoe povedenie strukturirovannykh system (Non-Newtonian behavior of structured systems)*. M.: TEKhNOSFERA; 2016. 384 p. (in Russ.). ISBN 978-5-94836-461-2
 16. Matveenko V.N., Kirsanov E.A. The viscosity and structure of dispersed systems. *Mosc. Univ. Bull.* 2011;66(4):199–228. <https://doi.org/10.3103/S0027131411040079>
- [Original Russian Text: Matveenko V.N., Kirsanov E.A. The viscosity and structure of dispersed systems. *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2. Khim.* 2011;52(4):243–276 (in Russ.).]

Об авторах:

Корыпаева Валентина Владимировна, аспирант кафедры общей химической технологии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, д. 86). E-mail: vvkorypaeva@mitht.ru. <https://orcid.org/0000-0002-9501-9403>

Буканова Евгения Федоровна, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, д. 86). E-mail: bukanova@mirea.ru. <https://orcid.org/0000-0002-9989-2437>

Еськова Евгения Владимировна, ст. преподаватель кафедры коллоидной химии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, д. 86). E-mail: eskova@mirea.ru. <https://orcid.org/0000-0003-2536-1884>

Сохранева Вера Александровна, студент Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, д. 86). E-mail: sokhraneva.v@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-0930-5604>

About the authors:

Valentina V. Korypaeva, Postgraduate Student, Department of General Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: vvkorypaeva@mitht.ru. <https://orcid.org/0000-0002-9501-9403>

Evgeniya F. Bukanova, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Colloidal Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: bukanova@mirea.ru. <https://orcid.org/0000-0002-9989-2437>

Evgeniya V. Eskova, Senior Lecturer, Department of Colloidal Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: eskova@mirea.ru. <https://orcid.org/0000-0003-2536-1884>

Vera A. Sokhraneva, Student, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: sokhraneva.v@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-0930-5604>

*Поступила: 10.04.2020; получена после доработки: 15.09.2020; принята к опубликованию: 25.05.2021.
The article was submitted: April 10, 2020; approved after reviewed: September 15, 2020; accepted for publication: May 25, 2021.*