

**ТЕМА 2.2.**  
**ПОВЕРХНОСТНО-**  
**АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА.**

***Косметические препараты*** – это многокомпонентные системы.

В зависимости от природы смешиваемых компонентов такие системы могут быть гомогенными (на пример, растворы душистых веществ в подходящих растворителях) и гетерогенными, или дисперсными (например, эмульсии «масло/вода» или гель-скраб).



В *гомогенных системах* при заданных условиях существует только одна фаза и нет границы раздела.

В *гетерогенных (дисперсных) системах* в термодинамическом равновесии находятся две или более фаз, между которыми существует поверхность раздела (межфазная поверхность).

Устойчивость гетерогенных систем сильно зависит от величины межфазного натяжения на границе раздела фаз. Чем ниже поверхностное натяжение на границе раздела фаз, тем более устойчивой является дисперсная система.

Поверхностное натяжение - мера нескомпенсированности межмолекулярных сил на границе раздела фаз, вследствие чего свободная энергия молекул в поверхностном слое выше, чем в объемах соприкасающихся фаз.

Стремление любой системы уменьшить свою поверхностную энергию обуславливает существование поверхностного натяжения, действие которого проявляется в стремлении уменьшить площадь контакта между фазами (например, капля жидкости на границе с воздухом принимает сферическую форму).

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — это различные по химическому составу соединения, характеризующиеся способностью снижать поверхностное (межфазное) натяжение.

Особенность химического строения ПАВ — наличие в их молекулах гидрофобного углеводородного радикала и гидрофильной полярной (функциональной) группы, т. е. молекулы ПАВ являются амфифильными.

Примером ПАВ являются:

мыла — натриевые соли высших карбоновых кислот, основной ингредиент шампуней — этоксилированный лаурилсульфат натрия и многие другие вещества.

Вследствие дифильности строения молекулы ПАВ обладают высокой адсорбционной способностью, например в эмульсии типа «вода/масло» на границе раздела фаз углеводородная часть молекулы ПАВ ориентируется к маслу, а гидрофильная группа — к воде.

При этом снижается межфазное натяжение, что обеспечивает стабилизацию капель масла в воде. Моющее действие ПАВ связано с тем, что поверхностно-активные ингредиенты мыл, шампуней, лосьонов адсорбируются на поверхности загрязнений (твердые частицы, жир и пр.), обволакивают их и стабилизируют в моющем растворе.

Уменьшая межфазное натяжение, ПАВ облегчает растекание воды или композиции на ее основе по поверхности кожи.

## ИНТЕРЕСНО, ЧТО

Есть простой опыт, показывающий наличие поверхностного натяжения на поверхности воды. Если очень аккуратно положить тонкую иглу горизонтально на поверхность воды, то она не утонет, если поверхностная пленка воды не нарушена. Игла будет лежать на воде, прогибая своей тяжестью поверхностную пленку. Игла удерживается на поверхности воды за счет сил поверхностного натяжения. Стоит капнуть на поверхность воды капельку шампуня, или мыльного раствора, или спирта поверхностное натяжение уменьшится. Как только давление иглы превысит поверхностное натяжение, игла утонет. Этот опыт доказывает, что ПАВ действительно уменьшают поверхностное натяжение на границе раздела фаз.



## Иголки на воде - физические опыты

[http://www.youtube.com/watch?v=riSLd\\_3Jh](http://www.youtube.com/watch?v=riSLd_3Jh)  
1M

# Классификация поверхностно-активных веществ

ПАВ классифицируют в зависимости от природы полярной группы на неионные (неионогенные), которые в воде не диссоциируют на ионы, и ионные (ионогенные).



**Ионные (ионогенные)** в зависимости от заряда, образующегося при диссоциации в воде иона, подразделяют на **анионные**, **катионные**, **амфотерные**.

***Анионные или анионактивные ПАВ*** при растворении в воде образуют отрицательно заряженные ионы с длинной углеводородной цепочкой (органические анионы) и обычный катион.

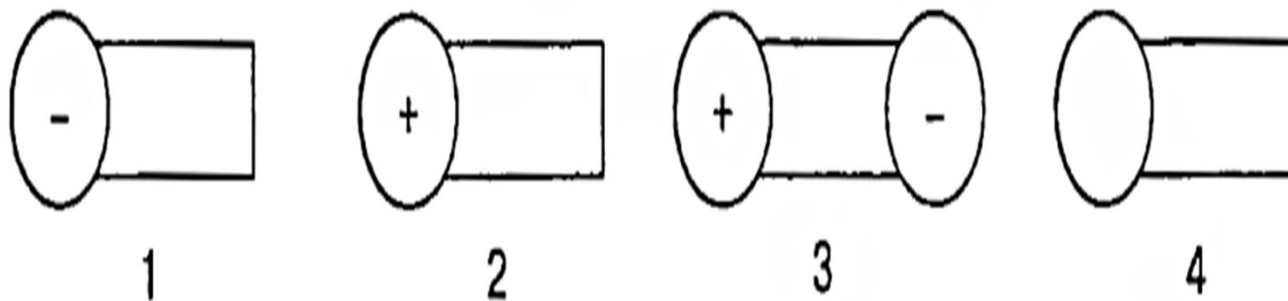


Рис. Схема строения ПАВ разного типа:

1 - анионактивное; 2 - катионактивное; 3 - амфотерное; 4 - неионогенное.

***Анионные эмульгаторы*** — весьма эффективны как при создании эмульсий типа «масло/вода», так и при создании обратных эмульсий типа «вода/масло».

***Анионные ПАВ-эмульгаторы*** — активные ингредиенты пеномоющих средств, которые обеспечивают высокое пенообразование даже в жесткой воде.

**Катионные или катионактивные ПАВ** при растворении в воде образуют положительно заряженные ионы (органические катионы) и низкомолекулярный анион.

К катионным ПАВ относятся, например, соли жирных аминов и четвертичные аммониевые оснований.

Катионные эмульгаторы менее эффективны, чем анионные, так как они в меньшей степени снижают поверхностное натяжение. «+» могут взаимодействовать с клеточными белками бактерий, проявляя при этом бактерицидную активность.

Катионные ПАВ активно используются в средствах ухода за волосами (бальзамы-ополаскиватели, антистатика, кондиционеры для волос).

**Амфотерные ПАВ** способны в зависимости от pH среды вести себя как анионактивные (в щелочной среде) и как катионактивные (в кислой среде).

В молекулах амфотерных ПАВ присутствуют функциональные группы, способные нести и отрицательный, и положительный заряды.

Они хорошо совместимы с анионными и катионными ПАВ, не меняют своих потребительских свойств при изменении pH среды.

Обладают мягким дерматологическим действием на кожу, поэтому широко применяются в пеномоющих средствах для детей и для людей с чувствительной кожей.

Если молекулы ПАВ при растворении в воде не образуют ионов, то такие ПАВ называют *неионными, или неионогенными*. Неионные ПАВ имеют более слабую пенообразующую способность, чем анионные ПАВ, но их действие на кожу значительно мягче.

Они применяются в пеномоющих средствах в качестве со-ПАВ, стабилизаторов пены, смачивателей и т. п.

# Общие свойства поверхностно-активных веществ

*Общее свойство молекул всех ПАВ - способность адсорбироваться на межфазной поверхности.*

Как уже отмечалось выше, молекулы ПАВ концентрируются на поверхности раздела фаз, ориентируясь таким образом, чтобы *полярные группы* их молекул были направлены к *полярной среде*, а *неполярные углеводородные радикалы* — к *неполярной* (часто масляной) фазе.



Результатом такой адсорбции является существенное снижение поверхностного натяжения на межфазной границе и уменьшение общей энергии системы.

Это приводит к стабилизации дисперсной системы.

Широко применяемая в косметике система «вода/масло» состоит из двух несмешивающихся между собой фаз: водная фаза (полярная) и масляная фаза (неполярная).

ПАВ, добавленные к такой системе, всегда концентрируются на поверхности раздела двух фаз.

ПАВ уменьшают поверхностное натяжение, существующее на межфазной поверхности и обеспечивают устойчивость эмульсии.

Благодаря снижению поверхностного натяжения улучшается смачиваемость и растекаемость косметических композиций по коже.

Другое важное свойство ПАВ — это пенообразующая способность, которая в совокупности с адсорбцией на межфазной поверхности обеспечивает моющее действие ПАВ.

Важным свойством ПАВ любого типа является способность к мицеллообразованию.

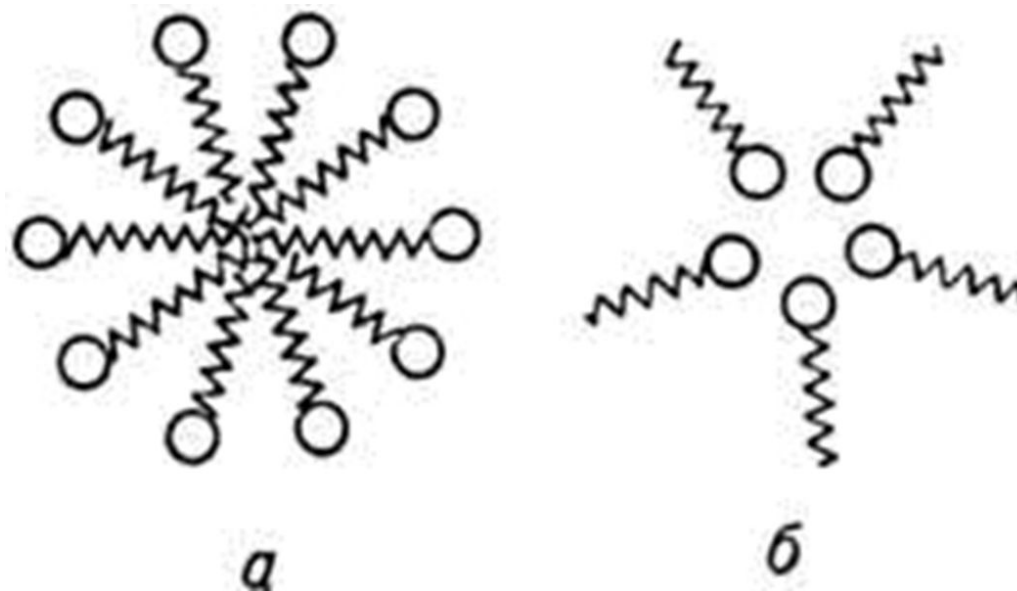
Мицеллы ПАВ представляют собой ассоциаты десятков и сотен дифильных молекул.

Мицеллообразование в растворах дифильных веществ рассматривают, либо как равновесную химическую реакцию, подчиняющуюся закону действующих масс, либо как выделение из пересыщенного раствора новой высокодисперсной фазы.

В водных растворах мицеллы ПАВ образуются при некоторой определенной концентрации, которую называют критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), ниже ККМ мицеллы не устойчивы.

При концентрации ПАВ выше ККМ в водном растворе самопроизвольно образуются мицеллы, которые сосуществуют в равновесии с неассоциированными молекулами.

Молекулы ПАВ числом от 20 до 100 (в зависимости от их размера и свойств) образуют в воде сферические мицеллы, в которых углеводородные радикалы направлены внутрь мицеллы, а полярные группы атомов обращены в водную фазу



Схематическое изображение:

а - сферическая прямая мицелла

(в эмульсиях м/в);

б-обращенная мицелла (в эмульсиях в/м).

При концентрации ПАВ выше критической, число молекул ПАВ в мицелле практически не меняется, а увеличивается число мицелл в растворе.

При дальнейшем росте концентрации меняется форма мицелл — от сферической формы происходит ряд последовательных равновесных переходов к дискообразной, цилиндрической и пластинчатой форме мицелл.

Мицеллообразование возможно для каждого ПАВ в определенном диапазоне температур и концентраций.

*Нижний температурный предел* мицеллообразования для ионных ПАВ называют *точкой Крафта*.

*Верхний температурный предел* (для неионогенных ПАВ) — *точкой помутнения*.

Вне этих температурных пределов мицеллярный раствор расслаивается на две макрофазы.

# Мицеллообразование

Введение ПАВ в косметические композиции может преследовать разные цели. Обычно наилучший эффект достигается при использовании нескольких разных ПАВ, обладающих разными свойствами.

Пример: молекулы ПАВ, снижая межфазное натяжение, придают устойчивость дисперсным системам (эмульсиям и суспензиям), обладают моющим действием, образуют пену, облегчают перемешивание косметических композиций.



*Липидный барьер* кожи имеет слабо отрицательный заряд, поэтому анионные ПАВ слабо взаимодействуют с поверхностью кожи, а катионные ПАВ образуют более прочные связи с отрицательно заряженными функциональными группами белков, липидов, фосфолипидов и других соединений липидного бислоя.

Анионные ПАВ дерматологически более безопасны для кожи человека.

Катионные ПАВ применяются в косметике меньше, и в основном в смываемых водой косметических продуктах.

## Взаимодействие поверхностно-активных веществ с эпидермисом

При взаимодействии любого ПАВ с эпидермисом наблюдается «набухание» рогового слоя и увеличение его проницаемости для активных компонентов.

Следует помнить что, чем сильнее «набухает» роговой слой, тем лучше и быстрее происходит процесс его очищения. НО этот процесс приводит к нарушению барьерных функций эпидермиса.

Механизм этого действия связан с влиянием ПАВ на липиды кожи. В низкой концентрации ПАВ повышают текучесть липидных пластов, а в высокой концентрации они вызывают разрушение их жидкокристаллической структуры и экстракцию липидов. Раздражающее действие ПАВ обусловлено также денатурацией белков и инактивацией ферментов. Как следствие этого — на коже ощущается сухость, появляется раздражение и покраснение.

Учитывая раздражающее действие ПАВ, усилия химиков направлены на поиск новых, более мягких и не раздражающих кожу ПАВ и на оптимизацию составов косметических композиций с целью нейтрализации негативного действия ПАВ.

## Анионные поверхностно-активные вещества

*Алкилсульфаты и алкилэтоксисульфаты* – наиболее распространенные синтетические ПАВ. Обладают высокой поверхностной активностью, пенообразующей и диспергирующей способностью.

*Лаурилэтоксисульфат натрия (Sodium Laureth Sulfate)* – высокая пенообразующая, моющая способность.

*Натрия лаурилсульфат* – при воздействии на кожу сильно обезжиривает её.

Применяется в составе зубных паст (до 2%), редко – шампунях, и пенках для бритья, часто в средствах – для мытья посуды и предметов домашнего обихода, используется в автомобильной косметике.

*Триэтаноламиновые соли алкилсульфатов* – более мягкое дерматологическое действие. Пенообразующие и моющее свойство, являются эффективным эмульгатором. Порог раздражающего действия на кожу 7%.

*Триэтаноламинлаурилсульфат* – обладает мощным и пенообразующим действием, используется в составе шампуней, гелей для душа и пены для ванн в концентрациях 10%.

*Натрий лауроилсаркозинат* – устойчив, стабилен в жесткой воде.

Обладает более слабым пенообразующим свойством, но позволяет получать кремы и пасты красивой кремообразной консистенции. Обладает мягким очищающим действием и противокариестными свойствами.

***Лаурилэтоксисульфат магния*** – применяется в шампунях, средствах для принятия ванн и душа. Обладает мягким дерматологическим действием, рекомендуется для чувствительной кожи, входит в состав детских шампуней и пенки для купания в концентрации до 5 %.

***Лаурилэтоксисульфат аммония*** – часто используется в моющих средствах производства США, но почти не встречается в европейских средствах личной гигиены.

***Криптоанионные полиэтоксикарбоксилаты*** – группа мягких ПАВ. Совместимы с катионными ингредиентами, обладают мягким моющим действием, хорошей солюбилизующей способностью, особенно в отношении растительных и эфирных масел. Это дает возможность применять их в гелях или в косметическом молочке, изделиях для ароматерапии.

## Катионные поверхностно-активные вещества

Значительно реже применяются в производстве косметических препаратов из-за жесткого раздражающего действия на кожу.

***Алкилбензилдиметиламмоний хлорид*** – обладает антистатическими, дезодорирующими, эмульгирующими свойствами. Порог раздражающего действия 0,5 %.

Применяется в составе ополаскивателей, бальзамов для волос, в средствах для укладки волос в количестве до 0,5 % (в расчете на 100% продукт).

*Алкилдиметиламиноксид* – обладает дезинфицирующими свойствами. Порог раздражающего действия 1%.

Применяется в качестве стабилизатора пены и антистатика в составе шампуней и ополаскивателей для волос.

Концентрация в средствах личной гигиены не должна превышать 1%.

*Поликвартениум-7* – в средствах ухода за волосами снижает статистический электрический заряд, стабилизирует пену в шампунях и пеномоющих средствах (концентрация от 0,3 - 1,2%).

В кремах и средствах для жирной кожи способствует лучшему распределению продукта по поверхности кожи и смягчает её (концентрация от 0,70%).



## Неионогенные поверхностно-активные вещества

Обладают слабым раздражающим действием на кожу, часто применяются для стабилизации композиций в несмываемых косметических средствах.

Являются эффективными эмульгаторами, активно применяются в составе косметических средств.

Оксиэтилированные спирты – важные компоненты моющих и чистящих средств, хорошие смачиватели, солюбилизаторы малорастворимых веществ.

Область применения зависит от гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) и степени этоксилирования (см. таблицу)

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) характеризует соотношение гидрофильных (водорастворимых) и липофильных (маслорастворимых) групп атомов в молекуле ПАВ и изменяется в пределах от 1 до 40. ГЛБ – мера водо- и маслорастворимости ПАВ.

Число ГЛБ	Степень этоксилирования, %	Область применения
3-6	20-30	Эмульгаторы «вода/масло»
7-11	35-55	Смачиватели
8-18	40-90	Эмульгаторы «масло/вода»
10-15	50-75	Моющие средства
10-18	50-90	Солубилизаторы

*Сложные эфиры глицерина – моно- и диглицериды жирных насыщенных кислот, а так же моно- и диглицериды олеиновой, линолевой кислот – проявляют свойства неионогенных ПАВ и широко используются в составе косметических рецептур в качестве со-эмульгаторо, эмоленов, загустителей, стабилизаторов пены, смачивателей и перламутровых добавок.*

Их получают из природных жиров и масел частичным гидролизом щелочью или этерификацией жирных кислот глицерином.

*Моноэтаноламид жирных кислот – является хорошим эмульгатором, стабилизирует пену, загущает эмульсии.*

Особенно ярко эффект повышения вязкости с добавлением хлорида натрия или каких-либо других низкомолекулярных электролитов.

Концентрация в качестве загустителя 6%.

*Диэтаноламид жирных кислот* – набухает в воде с образованием подвижного геля, хорошо растворяется с анионными ПАВ. По свойствам похож на моноэтаноламид.

Используется в количестве до 3% в качестве пережиривающей добавки, стабилизатора пены и загустителя.

*Алкил гликозид (кокогликозид)* – хорошие пенообразующие свойства и дерматологические характеристики.

Используют в качестве основного или вторичного ПАВ в составе пеномоющих средств.

В комбинации с глицерилмоноолеатом обладает хорошими дерматологическими показателями, таким образом снижая количество основного и вторичного ПАВ в композиции.

## Солюбилизация и солюбилизаторы

**Солюбилизация** - процесс растворения веществ (масел, жирорастворимых витаминов, красителей и др. малорастворимых в воде веществ) в мицеллярных растворах ПАВ.

При солюбилизации натуральное масло растворено и заключено внутри мицелл ПАВ. Полярные части молекул ПАВ направлены в водную фазу и обеспечивают стабильность таких образований.

Процесс солюбилизации является обратимым и самопроизвольным.

При заданных условиях (температуре и концентрации конкретного ПАВ) может быть солюбилизировано только строго определенное количество масла.

В результате солюбилизации образуются устойчивые дисперсные системы, подобные самопроизвольно образующимся высокодисперсным эмульсиям.

Природа масла определяет особенности его включения в мицеллу.

В зависимости от его полярности масло может либо располагаться в ядре мицеллы, либо встраиваться между молекулами ПАВ с обращением полярных групп к воде, либо закрепляться на поверхности мицеллы.

При малом содержании масел происходит полная солюбилизация их в мицеллы. Раствор ПАВ при этом выглядит совершенно прозрачным.

С ростом концентрации гидрофобного масла происходит переход к эмульсии, появляется мутность раствора ПАВ.

При дальнейшем росте концентрации масла образуется нестабильная эмульсия, которая затем разделяется на две фазы.

Введение масел в косметические средства — процесс не сложный, если средство представляет собой эмульсию.

В этом случае введение гидрофобных масел проводят на разных стадиях производственного процесса, но чаще всего на стадии жироподготовки.

Основные технологические трудности возникают при использовании масел в пеномоющих средствах.

Гидрофобность масел сразу сказывается на пенообразующей способности средства и на его вязкости. Масло вызывает резкое уменьшение пенообразования и вязкости конечного продукта. Поэтому для создания высокопенных прозрачных пеномоющих средств требуются масла в солюбилизированной форме.

Создание стабильных высокопенных систем требует введения дополнительного специального со-ПАВ, который при уменьшении концентрации ПАВ в растворе позволял бы удерживать гидрофобное масло внутри мицелл.



Для эмульгирования натуральных, синтетических и силиконовых масел применяются современные неионогенные ПАВ, которые позволяют создавать экономичные прямые и обратные эмульсии или микроэмульсии.

Процесс получения таких эмульсий можно проводить при комнатной температуре.

Отказ от высоких температур особенно важен при обращении с натуральными, легко летучими маслами для предотвращения их окисления и поликонденсации.

# Перспективы применения ПАВ в косметических продуктах

Косметический рынок предъявляет все более высокие требования к качеству ПАВ. Повысится спрос на дерматологически мягкие и полифункциональные ПАВ.

Уже сейчас шампуни, гели, пены сочетают в себе не только моющие и очищающие, но и некоторые дополнительные свойства. В дальнейшем эти требования будут только возрастать. Потребуется максимально мягкие ПАВ, обладающие большим спектром действия.

Например, актуально совмещение моющих свойств со способностью солубилизировать УФ-фильтры или моющее действие с антибактериальным и антисеборейным эффектом.

Стремительное расширение сегмента натуральной косметики заставляет производителей искать новые источники природного воспроизводимого сырья, пригодного для получения ПАВ, например, из кокосового масла с плантаций кокосовых пальм, а так же внедрение новых низкотемпературных технологий.

Высокие требования к чистоте окружающей среды побуждают к созданию биоразлагаемых ПАВ, получаемых из микроорганизмов.

*Биологические ПАВ (иначе биосурфактанты)* применяемые в натуральной косметики являются продуктами метаболизма бактерий или компонентами их клеточных мембран.

По своему химическому строению они могут быть отнесены к смешанным классам органических соединений, например к липопептидам, липополисахаридам, фосфолипидам.

Перспективная новинка в области ПАВ — *Джемини-ПАВ*.

Gemini в переводе с английского «близнецы». Такие ПАВ представляют собой димерные структуры, состоящие из двух мономерных молекул, соединенные «перемычкой».

Практически речь идет о двух сцепленных между собой ПАВ.

В отличие от обычных ПАВ, которые в растворах формируют сферические мицеллы, Джемини-ПАВ образуют нитевидные структуры, которые дают хорошую пену при более низких концентрациях.

Джемини-ПАВ предоставляют исследователям широкие возможности изменения их свойств, изменяя гидрофильную и гидрофобную структуры «перемычки».

*Первым Джемини-ПАВ для косметики стал натрий дикокоилэтилендиамин ПЭГ-15 сульфат (торговая марка Ceralution H фирмы «Condea»).*

Его несомненным преимуществом является мягкое дерматологическое действие на кожу и волосы и возможность снижать раздражающее действие других, более жестких ПАВ. Специалисты считают, что за такими ПАВ большое будущее.

Ученые считают перспективным широкое внедрение низкотемпературных технологий и оборудования при производстве и применении ПАВ.

## ВЫВОДЫ

- ❑ *Косметические композиции* — это всегда многокомпонентные гетерогенные системы, состоящие из разных фаз. Для их устойчивости необходимо присутствие веществ, понижающих поверхностное натяжение на межфазной границе.
- ❑ *ПАВ* – базовое косметическое сырье. Их можно получить из растительного сырья (натуральное происхождение), из нефти и газа (минеральное происхождение) и синтезировать в лаборатории (синтетическое происхождение).
- ❑ Растворы ПАВ – основа косметических рецептур моющих средств. Именно ПАВ обеспечивают моющее действие и пенообразование в шампунях, гелях и т.п.

- ❑ В других косметических композициях ПАВ стабилизируют композицию, обеспечивают устойчивость косметических эмульсий, облегчают перемешивание и позволяют смешивать несмешиваемые между собой вещества.
- ❑ Молекулы ПАВ имеют двойственную природу, благодаря которой они всегда концентрируются на границе раздела фаз и понижают поверхностное натяжение.
- ❑ ПАВ классифицируют по заряду углеводородного иона, образующегося в водном растворе, на анионактивные, катион активные, амфотерные и неионогенные. Так же они различаются по природе гидрофобной части, например: алифатические углеводородные и кремнийорганические (силиконовые) ПАВ.
- ❑ ПАВ способны повреждать эпидермис. Поэтому при составлении и тестировании композиций косметических средств необходим тщательный дерматологический контроль.



- Косметический рынок ПАВ постоянно развивается и совершенствуется. Рынок диктует свои направления развития:
- 1) применение ПАВ с мягким действием на кожу;
  - 2) разработка новых биоразлагаемых ПАВ на основе природного сырья и ПАВ многофункционального действия;
  - 3) рост доли специализированных ПАВ и композиций, применяемых в эргономичных технологиях диспергирования и холодной варки.

В связи с увеличением доли косметических изделий, в рецептуре которых присутствуют натуральные масла и биологически активные компоненты, становится очень важным процесс солюбилизации этих веществ. Косметической отрасли требуются эффективные ПАВ-солюбилизаторы.

## Контрольные вопросы и задания

1. Какое свойство ПАВ наиболее важно в косметических композициях?
2. Опишите механизм моющего действия ПАВ.
3. Какую еще роль могут выполнять ПАВ в косметических препаратах?
4. Можно ли достичь оптимальных свойств композиции с помощью одного ПАВ? Почему?
5. Чем объясняется раздражающее действие ПАВ на кожу?
6. Приведите примеры анионактивных и катионактивных ПАВ.

7. Какие амфотерные ПАВ вы знаете? Сравните их свойства со свойствами катион- и анионактивных ПАВ.

8. В чем особенности неионогенных ПАВ? Приведите примеры.

9. Каков диапазон концентраций ПАВ в косметических композициях? Чем он определяется?

10. Что такое Джемини-ПАВ? В чем заключаются их особенности?

11. Что такое солюбилизация? Почему она необходима при введении масляных компонентов в косметические изделия?

12. Какие виды ПАВ наиболее эффективны в качестве солюбилизаторов? Как вы думаете, почему?