

Єфімова В.Г.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Пилипенко Т.М.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Матвєєва А.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

РОЗРОБКА СКЛАДУ ЕМУЛЬСІЙНОГО КОСМЕТИЧНОГО ПРОДУКТУ З ФІТОСТЕРОЛАМИ НА ОСНОВІ ЕМУЛЬГАТОРІВ ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ

Тренд anti-age сьогодні є глобальним явищем. За даними Euromonitor, у 2020 році споживачі витратили 7,7 мільярдів доларів США на креми для обличчя, які зменшують зморшки та прагнуть зберегти молодий зовнішній вигляд. Нові косметичні засоби стимулюють цю тенденцію.

У роботі представлено фітостероли гірчиці абіссінської. Відомо, що основною біологічною дією фітостеролів є їх протизапальні властивості, завдяки яким вони використовуються в продуктах проти старіння. У клінічних дослідженнях фітостероли покращували шкіру, пошкоджену сонцем. Також фітостероли сприяють збільшенню гіалуронової кислоти у фібропластах людського організму, адже саме зменшення з віком кількості колагену та гіалуронової кислоти призводить до втрати шкірою вологи, що, у свою чергу, зумовлює обвисання шкіри, сухість і зморшки. Фітостероли належать до групи стероїдних спиртів.

Емульсії є одним із найпоширеніших видів косметичної продукції. Вони є основою для різних кремів, косметичного молочка, деяких бальзамів, крем-фарб для волосся, вітамінних комплексів тощо. Таке різноманіття емульсійних форм зумовлено їх специфічними властивостями, такими як можливість поєднання масляної та водної фази, можливість введення різних активних компонентів, а також високими споживчими якостями.

Основу сучасних косметичних кремів становлять емульсійні системи типу олія – вода. Стабільність таких емульсійних систем характеризує величина поверхневого натягу на межі поділу фаз: суміш емульгаторів – фаза масла. Нині відбувається постійна розробка нових емульсійних косметичних продуктів, де особлива увага приділяється їх стійкості. Відомо, що як стабілізатори косметичних емульсій найчастіше використовуються поверхнево-активні речовини (емульгатори) та їх суміші. При цьому аналіз літературних даних свідчить, що рецептури емульсійних косметичних засобів базуються на численних експериментальних даних, що значно ускладнює і здорожує випуск косметичної продукції. Тому в роботі представлено розробку науково-обґрунтованого підходу до створення нових рецептур емульсійних косметичних засобів.

З використанням колоїдно-хімічних закономірностей на межі поділу двох рідких фаз ми підібрали стабілізатор емульсії, який складається із суміші емульгаторів природного походження. Нами вивчено поведінку індивідуальних емульгаторів і їх сумішей на межі поділу фаз рідина-повітря й рідина-рідина. Відпрацьована методика отримання агрегативно стійких модельних емульсій і досліджено їх основні колоїдно-хімічні характеристики, а саме встановлено взаємозв'язок між характеристиками вихідних компонентів і властивостями кінцевої продукції.

Ключові слова: *фітостероли, емульсія, поверхневий натяг, емульгатор, адсорбція, поверхневі явища, гірчиця абіссінська.*

Постановка проблеми. Першим кроком до розробки рецептури спеціальних кремів є відновлення шкірного бар'єру. Фітостероли чи рослинні стерини, відомі як «ключ до життя», являють

собою природні активні речовини, що отримані з рослин.

Усі фітостероли мають схожі властивості в косметичі.

У косметичних засобах фітостероли мають три важливі властивості [1]:

- виражену протизапальну дію;
- сприяють загоєнню шкіри, знімають свербіж, почервоніння та роздратування;
- відновлюють порушені бар'єрні властивості шкіри;
- захищають шкіру від УФ-випромінювання, будучи натуральним сонцезахисним фільтром;
- зміцнюють шкіру, оскільки гальмують ферментативне руйнування волокон дерми.

Фітостероли є головними компонентами рослинних клітин, що містяться в коріннях, листі й насінні рослин. До рослинних фітостеролів належить кілька видів стеролів, знайдених у рослинах: кампестероли, бета-фітостероли, холестероли, брасикастероли, авенастероли. Найбільше застосування знайшли стероли сої, ріпаку та вівса.

Отже, саме з відновлення бар'єру шкіри починається спеціальний косметичний догляд активнішого напрямку – зволоження, зняття мікрозапалення та захист шкіри від агресії зовнішнього середовища. Тому розробка спеціальних емульсійних кремів, що містять у складі фітостероли й емульгатори натурального походження, є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що одним із факторів, який сприяє старінню шкіри, є руйнування й утрата колагену насамперед через незахищене перебування на сонці. Старіння організму людини призводить до зниженню вироблення колагену. Національним інститутом здоров'я Німеччини проведено клінічні дослідження впливу різних емульсійних препаратів на шкіру протягом 10 днів. Дослідження продемонстрували, що найкращі результати показали препарати, які містять фітостероли. При цьому дослідження свідчить, що фітостероли не тільки зупиняють спричинене сонцем уповільнення вироблення колагену, а й стимулюють вироблення нового колагену [2].

Авторами в роботі [3] проаналізовано вплив фітостеринів з насіння яблука в косметичному емульсійному засобі на вікові структурні та функціональні параметри за допомогою біохімічних, молекулярних, біологічних і біоінженерних методів дослідження клітини. Дослідження свідчать, що застосування фітостеролів з насіння яблук у складі косметичного засобу призводить до стимуляції синтезу гіалуронової кислоти і збільшення товщини епідермісу, що зумовлює покращення еластичності, значно покращує структуру й функції зрілої шкіри.

Група вчених [4] проводила спектрофотометричну оцінку відновлення шкірного бар'єру після місцевого застосування фітостеролів сої. Результати дослідження чітко показали, що фітостероли позитивно впливають на відновлення шкіри.

Постановка завдання. Отже, метою роботи є розробка складу емульсійного косметичного засобу з використанням фітостеролів гірчиці абіссинської та емульгаторів природного походження, а саме: виявлення взаємозв'язку між колоїдно-хімічними властивостями вихідних компонентів і характеристиками кінцевої композиції, підбір співвідношення емульгаторів і вмісту фітостеролів, з яких складається емульсійний крем, визначення їх колоїдно-хімічних властивостей, які впливають на стійкість готового продукту.

Виклад основного матеріалу дослідження. Під час розробки рецептури емульсійного косметичного продукту ми зупинилися на фітостеролах гірчиці абіссинської.

Продукт відповідає Європейським директивам ISO 9001, ISO 22000 і директиві GMP. Усі інгредієнти не є генетично модифікованими.

Зовнішній вид: високов'язка рідина за кімнатної температури. У складі загальна кількість стеролів становить 97%, більшість із яких являють собою етерифіковані стероли. Частка вільних стеролів становить близько 6%. Наближений хімічний склад фітостеролів гірчиці абіссинської наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний склад фітостеролів гірчиці абіссинської

Складові частини фітостеролів	Максимальний уміст, у %
β-ситостерол	60
β-ситостанол	15
Кампестерол	40
Кампестанол	5
Стигмастерол	30
Брасикастерол	3

Як антиокислювальні добавки використана суміш токоферолів та аскорбіл пальмітату.

До загальних властивостей фітостеролів гірчиці абіссинської можна віднести:

- при використанні в шкірі після УФ-випромінювання спостерігається більш виражена експресія генів, що кодують синтез колагену I типу – Col1a1 і Col1a2;

- є фактором найбільш фізіологічного впливу на шкіру;

– адсорбують УФ-випромінювання, оскільки являють собою природний сонцезахисний фільтр, так як є природними сонцезахисними фільтрами;
 – стимулюють диференціювання клітин і гальмують неоангіогенез, здатні зміцнювати дермальні структури для інгібування ферментативного руйнування волокон і протеогліканів дерми;
 – зберігають меланогенез, запобігають появі вікової пігментації та здатні вирівнювати колір обличчя.

Рецептура емульсійного косметичного продукту наведена в Таблиці 2.

Таблиця 2

Склад емульсійного косметичного крему з фітостеролами

Назва компонента	% у рецепті
Жирова фаза	
Beautyderm NP (ГЛБ 6)	4%
Montanov L (ГЛБ 8)	2%
Масло жожоба (ГЛБ 6,5)	5,8%
Масло сафлорове (ГЛБ 8)	4,35%
Масло оливкове (ГЛБ 7)	4,35%
Водна фаза	
Гідролат розмарину	70%
Молочна кислота	2,5%
Активна фаза	
Plantasens Crambisol Фітостерол	2%
Ever LaSkin (Ceramide III (Ceramide NP))	4 %
Консервант Cosgard	0,5 %
Фенілетилловий спирт (як віддушка, так і консервант)	0,5%
	100%

Як емульгатори в емульсійному продукті ми використовували емульгатор Beautyderm NP і Montanov L неіоногенної природи натурального рослинного походження.

Beautyderm NP являє собою нове покоління емульгаторів для систем масло/вода, що утворює рідкокристалічні ламелярні емульсії. У сегменті бюджетних емульгаторів він займає одне з перших місць у простоті використання та комфортності щодо шкіри. Виготовляється з рослинної сировини. Має сильну зволожуючу дію, не чинить подразнюючої та сенсibiliзуючої дії на шкіру й очі.

Монтанов L створює прямі емульсії. Отримують його з глюкози й жирних спиртів пальмової та кокосової олій. Завдяки покращеному складу креми на його основі мають відмінні сенсорні властивості, швидко вбираються та мають приємну консистенцію. Він також є емульгатором

нового покоління через свою фізіологічну схожість на ліпиди епідермісу.

Як жирова фаза в нашій рецептурі застосовувалися масло жожоба, сафролове та оливкове.

Як воднева фаза нами використано гідролат розмарину, що отриманий шляхом водної дистиляції розмарину.

Консервантом у рецептурі нашого косметичного продукту ми обрали речовину з широким спектром дії, високою антибактеріальною та протигрибковою ефективністю Cosgard. Це синтетичний консервант, але він один із небагатьох має сертифікат Ecosert BIO й тому широко використовується в органічній косметиці.

Фенілетилловий спирт у складі нашого крему відіграв роль віддушки та додаткового консерванту.

Як активну фазу до складу ми також додали певну кількість кераміду Ever LaSkin. Він розчиняється у воді, має в складі пептид у комплексі, укладений у ліпосомальну емульсію, яка майже ідентична епідермальній структурі. Його застосування в косметичних засобах призводить до відновлення водно-жирової мантії шкіри, він добре утримує вологу, розгладжує зморшки.

Емульгатори, що нами обрані в рецептурі косметичного засобу, випускаються в промислових масштабах, при цьому їх колоїдно-хімічні характеристики у відкритих джерелах відсутні. Знання цих характеристик необхідно для обґрунтованого підходу при розробці рецептур косметичних продуктів, тому далі ми представляємо експериментальні результати за їх значенням.

Як колоїдно-хімічні характеристики суміші емульгаторів ми розглядали такі параметри, як товщина адсорбційного шару, площа, яку займає одна молекула емульгатора в адсорбційному шарі на межі поділу фаз: водний розчин суміш емульгаторів – фаза масло.

Поверхневий натяг на межі водний розчин ПАР-масло визначався методом ваги-об'єму краплі за відомою методикою [5].

Для цього нами приготовлені розчини Beautyderm NP та Монтанов L з різними концентраціями.

Значення величини максимальної адсорбції визначалося з використанням класичного рівняння Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (1)$$

де Γ – питома адсорбція речовини, моль/м², тобто надмірна концентрація розчиненої речовини в поверхневому шарі розчину порівняно з його

об'ємною концентрацією c ; σ – поверхневий натяг розчину, мН/м; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура, К.

Площа, яку займає одна молекула в адсорбційному шарі, буде становити:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N}, \quad (2)$$

де N – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); Γ_∞ – величиною граничної адсорбції, моль/м².

Товщина адсорбційного моношару (довжина молекули), відповідно, визначалась так:

$$l = \frac{M \cdot \Gamma_\infty}{\rho}, \quad (3)$$

де M – молярна маса адсорбованої речовини, г/моль; ρ – густина адсорбованої речовини, кг/м³.

Параметри адсорбційних шарів наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

Значення параметрів адсорбційних шарів водорозчинних ПАР на межі поділу фаз розчин-масло

ПАР	$\Gamma_\infty \cdot 10^6$, ммоль/м ²	S_0 , нм ²	l , нм
Beautyderm HP	1,85	1,25	1,25
Монтанов L	3,57	8,31	3,54

Для визначення найкращого співвідношення Beautyderm HP і Монтанов L отримано ізотерми поверхневого натягу з різним співвідношенням їх співвідношеннями. Поверхневий натяг визначався на межі поділу фаз: суміш емульгаторів – фаза масло. Результати досліджень наведені на рис. 1.

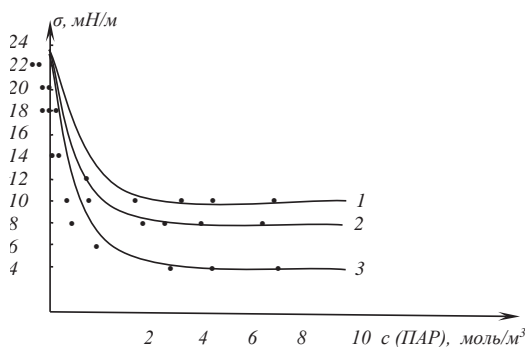


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу суміші Beautyderm HP і Монтанов L: 1 – Beautyderm HP : Монтанов L = 1:1; 2 – Beautyderm HP : Монтанов L = 1:2; 3 – Beautyderm HP : Монтанов L = 2:1

Дані рис. 1 свідчать, що найкращі результати спостерігаються при співвідношенні Beautyderm HP : Монтанов L як 2:1, оскільки ізотерма при цьому співвідношенні розташовується нижче за всіх.

Додаткову інформацію про колоїдно-хімічні властивості емульгаторів, що досліджувалися, на межі поділу фаз розчин – масло можуть дати константи рівняння Шишковського. Згідно із цим рівнянням, зниження поверхневого натягу зі зростанням концентрації ПАР має вигляд [5]:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + Ac), \quad (4)$$

де σ_0 – поверхневий натяг чистого розчинника, мН/м; σ – поверхневий натяг розчину ПАР, мН/м; B – константа для всього гомологічного ряду ПАР; A – константа для відповідного ПАР; c – концентрація розчину ПАР, моль/л.

У диференціальній формі це рівняння набуває вигляду:

$$\frac{d\sigma}{dc} = \frac{BA}{1 + Ac}. \quad (5)$$

Величина гіббсівської адсорбції пов'язана з константами рівняння Шишковського таким чином:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (6)$$

де K – константа адсорбційної рівноваги, що характеризує міжмолекулярну взаємодію в адсорбційних шарах, які складаються із суміші ПАР, м³/моль.

У таблиці 4 наведені константи рівняння Шишковського, що розраховані для кожного співвідношення суміші емульгаторів.

Таблиця 4

Константи рівняння Шишковського для суміші ПАР у різних співвідношеннях

Співвідношення Beautyderm HP : Монтанов L	Константа K, м ³ /моль
1:1	298
1:2	102
2:1	18

Результати таблиці 4 підтверджують, що збільшення вмісту в суміші Beautyderm HP зумовлює послаблення взаємодії в міжфазному шарі, а зростання вмісту Монтанов L призводить до різкого зростання величини K та посилення взаємодії. Отже, співвідношення Beautyderm HP : Монтанов L = 2:1 обрано оптимальним з точки зору цієї суміші.

Висновки і пропозиції. Отримані дані колоїдно-хімічних властивостей суміші двох емульгаторів Beautyderm HP і Монтанов L на межі поділу фаз: суміш емульгаторів – фаза олії, а саме константи рівняння Шишковського, які дали змогу визначити оптимальне їх співвідношення ПАР. Установлено оптимальну концентрацію суміші емульгаторів для отримання максимального стабілізуючого ефекту.

Список літератури:

1. Plat J., Baumgartner S., Vanmierlo S. Plant-based sterols and stanols in health & disease: “consequences of human development in a plant-based environment?”. 2019. *Progress in Lipid Research*. 2019. № 2. P. 87–102.
2. Apoptotic effect of a phytosterol-ingredient and its main phytosterol (β -sitosterol) in human cancer cell lines / A. Alvarez-Sala, A. Attanzio, L. Tesoriere, G. Garcia-Llatas, R. Barberá, A. Cilla. *International journal food science nutrition*. 2019. № 1. P 323–334.
3. Impact of lipid components and emulsifiers on plant sterols bioaccessibility from milk-based fruit beverages / A. Alvarez-Sala, G. Garcia-Llatas, A. Cilla, R. Barberá, L.M. Sánchez-Siles, M.J. Lagarda. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2016. № 4. P. 5686–5691.
4. Physiological concentrations of phytosterols enhance the apoptotic effects of 5-fluorouracil in colon cancer cells / A. Alvarez-Sala, M.Á. Ávila-Gálvez, A. Cilla, R. Barberá, G. Garcia-Llatas, J.C. Espín. *Journal of Functional Foods*. 2018. № 3. P. 52–60.
5. Yildirim O.E., Basaran O.A. Analysis of the drop weight method. *Physics of Fluids*. 2005. Vol. 15. P. 23–35.

Yefimova V.G., Pilipenko T.M., Matveeva A.V. DEVELOPMENT OF THE COMPOSITION OF EMULSION COSMETIC PRODUCT WITH PHYTOSTEROLS BASED ON EMULSIFIERS OF NATURAL ORIGIN

The anti-age trend today is a global phenomenon. According to Euromonitor, in 2020, consumers spent \$ 7.7 billion on face creams that reduce wrinkles and strive to maintain a young appearance. New cosmetic products stimulate this trend.

Abyssinian mustard phytosterols are presented in our work. It is known that the main biological action of phytosterols is their anti-inflammatory properties, due to which they are used in anti-aging products. In clinical trials, phytosterols improved sun-damaged skin. Phytosterols also increase hyaluronic acid in the fibroblasts of the human body. After all, the decrease in the amount of collagen and hyaluronic acid with age leads to skin loss of moisture, which, in turn, leads to sagging skin, dryness and wrinkles. Phytosterols belong to the group of steroid alcohols.

Emulsions are one of the most common types of cosmetic products. They are the basis for various creams, cosmetic milk, some balms, cream hair dyes, vitamin complexes and more. This variety of emulsion forms is due to their specific properties, such as the ability to combine the oil and water phases, the possibility of introducing various active ingredients, as well as high consumer qualities.

The basis of modern cosmetic creams are emulsion systems such as oil – water. The stability of such emulsion systems is characterized by the magnitude of the surface tension at the interface between the emulsifier-oil phase. Currently, there is a constant development of new emulsion cosmetic products, where special attention is paid to their stability. It is known that surfactants (emulsifiers) and mixtures thereof are most often used as stabilizers of cosmetic emulsions. The analysis of literature data shows that the formulations of emulsion cosmetics are based on numerous experimental data, which significantly complicates and increases the cost of cosmetic products. Therefore, our work presents the development of a scientifically sound approach to creating new formulations of emulsion cosmetics.

Using colloid-chemical laws at the interface of two liquid phases, we selected an emulsion stabilizer, which consists of a mixture of emulsifiers of natural origin. We studied the behavior of individual emulsifiers and their mixtures at the interface between liquid-air and liquid-liquid phases. The method of obtaining aggregatively stable model emulsions was developed and their main colloid-chemical characteristics were investigated, namely, the relationship between the characteristics of the initial components and the properties of the final product was established.

Key words: *phytosterols, emulsion, surface tension, emulsifier, adsorption, surface phenomena, Abyssinian mustard.*