

Єфімова В.Г.

<https://orcid.org/0000-0003-2372-8398>

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Пилипенко Т.М.

<https://orcid.org/0000-0003-1454-2882>

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Семенець Ю.В.

<https://orcid.org/0009-0001-6958-0766>

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОСМЕТИЧНИХ ЕМУЛЬСІЙ, ЩО СТАБІЛІЗОВАНІ СУМІШШЮ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

У роботі показано, що основою багатьох видів косметичної продукції є емульсії, у якості стабілізатора яких використовуються поверхнево-активні речовини як природного так і синтетичного походження.

Визначено, що проблемою всіх емульсійних композицій є їх термодинамічна та седиментаційна нестійкість.

Висвітлено, що для стабілізації емульсії різного призначення широко використовують композиції поверхнево-активних речовин різної чи однакової природи, що призводить до зростання поверхневої активності за рахунок утворення змішаних міцел.

Показано, що на теперішній час у виробництво косметичних емульсій є тенденція використання суміші емульгаторів різної природи, тому дослідження фізико-хімічних властивостей таких систем є актуальною задачею, що значно спрощує процедуру розробки композицій.

Показано, що метою даного дослідження було визначення поверхневого натягу системи, яка утворена сумішшю емульгаторів, критичну концентрацію міцелоутворення, седиментаційну стійкість та колоїдну стабільність.

У дослідженнях визначено параметри адсорбційних шарів сумішею поверхнево-активних речовин різної природи. Встановлено величину максимальної адсорбції на кордоні з толуолом і товщину насиченого адсорбційного шару суміші неіоногенної поверхнево – активної речовини. Показано, що на міжфазній поверхні вона зростає у порівнянні з аналогічною величиною на межі поділу фаз розчин-повітря, що свідчить про збільшення гідратного шару навколо крапель олії.

Визначено розмір міжфазного натягу на межі поділу фаз поверхнево-активна речовина – повітря. Показано, що його значення знижується до 15 мН/м, що сприяє підвищенню стабільності емульсії.

Встановлено оптимальний вміст емульгатора на рівні 4% для суміші іонних та неіоногенних поверхнево-активних речовин та 7% для суміші неіоногенних поверхнево-активних речовин.

Визначено, що композиції, які стабілізовано комбінацією аніонних поверхнево-активних речовин та неіоногенних поверхнево-активних речовин є мікрогетерогенними системами із середнім діаметром крапель 1,0–5,0 мкм в залежності від вмісту поверхнево-активної речовини.

Показано, що для суміші неіоногенних поверхнево – активних речовин лежить в межах від 4,0 до 8,0 мкм з невеликими включеннями розміром від 10,0 до 16,5 мкм.

Встановлено, що композиції є псевдопластичними рідинами, що мають межу плинності.

Показано порівняння фізико-хімічних характеристик композицій, одержаних у присутності промислових органічних емульгаторів. Дані досліджень свідчать, що кращим комплексом властивостей



володіють емульсією, які стабілізовані сумішшю іонних та неіонних поверхнево-активних речовин, що забезпечує стійкість за рахунок електростатичного та стеричного факторів стійкості.

Ключові слова: емульгатор, критична концентрація міцелоутворення, поверхневий натяг, в'язкість емульсії, адсорбційні шари.

Постановка проблеми. Основою багатьох видів косметичної продукції є емульсії, що складаються з двох рідин, які не змішуються між собою. У якості стабілізатора таких систем використовуються поверхнево-активні речовини (ПАР) як природного так і синтетичного походження. Проблемою всіх емульсійних композицій є їх термодинамічна та седиментаційна нестійкість, що призводить до їхнього руйнування [1-4]. Емульгатори знижують поверхневий натяг системи до 5 мДж/м², швидко адсорбується на краплинах, створюючи тонкий шар, що не змінюється при зіткненні та перешкоджає коалесценції.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для стабілізації емульсії різного призначення широко використовують композиції ПАР різної чи однакової природи, маючих при визначеному співвідношенні компонентів синергитичний ефект зниження критичної концентрації міцелоутворення (ККЦ) та зростання поверхневої активності за рахунок утворення змішаних міцел [5]. Адсорбційні шари суміші ПАР на межі поділу фаз масло вода включають молекули всіх поверхнево-активних компонентів, що забезпечує високу стабільність дисперсних систем [5, 6]. На теперішній час у виробництво косметичних емульсій є тенденція використання суміші емульгаторів різної природи. При цьому відомості о колоїдно-хімічних властивостях комбінованих емульгаторів відсутні. Отже дослідження фізико-хімічних властивостей таких систем є актуальною задачею, що значно спрощує процедуру розробки композицій, що відповідають споживчим властивостям.

Постановка завдання. Метою даного дослідження було визначити поверхневий натяг системи, що утворена сумішшю емульгаторів, критичну концентрацію міцелоутворення, седиментаційну стійкість та колоїдну стабільність.

Виклад основного матеріалу. Відомо, що тип та стійкість емульсії залежать від співвідношення (балансу) гідрофільних та гідрофобних функціональних груп молекул ПАР. Для отримання прямих емульсій необхідно використовувати емульгатори з числами ГЛБ, що дорівнюють 8-13 [2]. За відомим методиками нами було визначено числа ГЛБ суміші емульгаторів. Для суміші неіонних ПАР воно становило 10,5, а для суміші аніонних та неіонних ПАР – 13,5. У якості ПАР з відомим

числом ГЛБ використовували ефір полігліцериду жирних кислот з числом ГЛБ, рівним 4. Виходячи з отриманих даних, у якості неполярної фази було обрано соняшникову рафіновану олію, що має близьке число ГЛБ.

Поверхневий натяг комбінованих стабілізаторів на кордоні водний розчин-газ та водний розчин-толуол, який був обраний як модель неполярної фази було виміряно на цифровому тензіометрі К9. Ізотерми поверхневого натягу сумішей неіоногенної поверхнево-активної речовини та (НПАР) та суміші аніоногенної поверхнево-активної речовини (АПАР) наведено на рис. 1.

З використанням отриманих ізотерм поверхневого натягу визначено значення поверхневої активності, ККМ та розраховано параметри моношарів стабілізаторів [2]. Результати досліджень представлені у табл. 1.

З наведених даних випливає, що на межі поділу фаз водний розчин-повітря суміш АПАВ та НПАВ має більш високі значення поверхневої активності та максимальної адсорбції та низьке значення ККМ, ніж суміш недисоціюючих у воді неіонних ПАР, що пов'язано з утворенням у розчині змішаних міцел [3]. З наведених даних випливає, що на межі водний розчин-толуол емульгатором з кращими поверхнево-активними властивостями є суміш НПАВ.

Для обчислення температурних коефіцієнтів поверхневого натягу комбінованих стабілізаторів було виміряне значення σ для водних розчинів сумішей ПАР однієї концентрації при різних температурах. Для суміші АПАВ та НПАВ величина $d\sigma/dT$ становила 0,044 мДж/м², для суміші НПАВ – 0,037 мДж/м². Значення температурного коефіцієнту поверхневого натягу дозволяє прогнозувати поведінку емульгатора при різних температурах та обирати умови змішування фаз.

Оцінку седиментаційної стійкості емульсії проводили за об'ємом розшарування водневої та масляної фаз на протязі 7 днів. Колоїдну стабільність емульсії визначали за стандартною методикою методом центрифугування при частоті обертів 6000 об/хв, з якої випливає, що емульсія вважається стабільною, якщо після центрифугування у пробірці спостерігається виділення не більш ніж однієї краплини водневої фази та/чи не більш 0,5 см шару масляної.

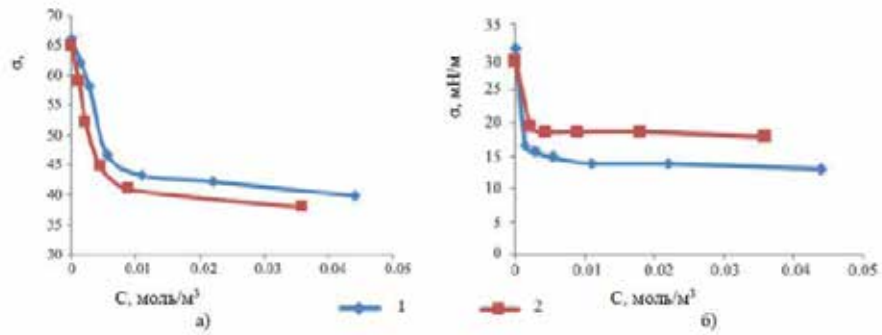


Рис. 1. Ізотерма поверхневого натягу ПАР водних розчинів НПАР (1); АПАР та НПАР (2) на різних границях поділу фаз: а – з повітрям; б – з толуолом

Таблиця 1

Величини поверхневої активності, критичної концентрації міцелоутворення та параметри адсорбційних шарів сумішей ПАР

Найменування суміші ПАР	Адсорбційні характеристики сумішей ПАР				
	$\sigma_{min} \times 10^3$, Дж/м ²	$\Gamma_{max} \times 10^6$, моль/м ²	$S_0 \times 10^{19}$, м ²	$\delta \times 10^9$, м ²	$C_{ккм}$, моль/м ³
межа поділу фаз водний розчин – повітря					
Суміш АПАР та НПАР	37,0	5,1	3,25	1,76	0,0045
Суміш НПАР	40,0	7,8	2,95	2,94	0,0064
межа поділу фаз водний розчин – толуол					
Суміш АПАР та НПАР	17,8	4,6	3,6	1,6	0,0037
Суміш НПАР	13,0	6,8	2,44	4,08	0,0025

Примітки: σ_{min} – мінімальний поверхневий натяг; Γ_{max} – величина максимальної адсорбції; S_0 – площа, що займає одна молекула ПАР у насиченому моношарі; δ – товщина адсорбційного шару; $C_{ккм}$ – значення критичної концентрації міцелоутворення.

Композиції відрізнялися типом емульгатора та його концентрацією. За отриманими результатами було побудовано гістограми співвідношення емульсії та фаз, що відшарувалися в залежності від концентрації у композиціях, що стабілізовані суміші АПАР та НПАР та суміші НПАР (рис. 2, 3).

Зі зростанням концентрації стабілізатора для всіх зразків кількість стійкої емульсії зростає. Композиції мають високу стабільність при введенні від 3% для емульгатора, який представлено сумішшю АПАР та НПАР та від 5% для суміші НПАР.

При зростанні концентрації стабілізатора, що вводиться показав зростання стійкості для всіх емульсій. Композиції мають високу стабільність при введенні від 3% для емульгатора, що являє собою суміш АПАР та НПАР та від 5% для суміші НПАР.

Дослідження впливу від’ємних температур на стійкість емульсій, що дозволяє визначити стабільність емульсії за низьких температур та передбачити, як буде поводити себе готовий продукт при транспортуванні та несприятливих погодних

умовах. Встановлено, що при перепадах температур втрата стійкості становить 1-2%, що не впливає на споживчі властивості продукту. В результаті проведених досліджень було встановлено:

– Найбільш оптимальний відсоток вводу емульгатора для виготовлення косметичної композиції становить 4 мас.% суміші АПАР та НПАР та 7 мас. % суміші НПАР. Емульсії з такою кількістю стабілізатора будуть достатньо стійкими, витримувати механічне навантаження, не руйнуватися під дією центробіжного поля та від’ємних температур;

– використання стабілізатора, який є сумішшю НПАВ, дозволяє отримати косметичні продукти різного призначення: при введенні 2-3% емульгуючої основи виходить рідка емульсія, яку можна використовувати для приготування косметичного молочка, лосьйонів. Для отримання крему, масою при приготуванні емульсії відсоток введення мас становити від 5 до 7%;

– висока стійкість отриманих емульсій у присутності сумішей АПАР та НПАР обумовлена змішаними факторами стійкості дисперсних систем: наявність у системі іонних ПАР забезпечує

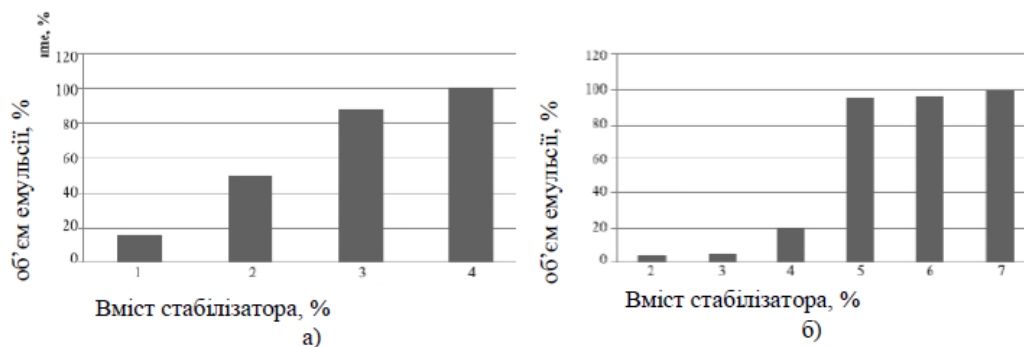


Рис. 2. Вплив концентрації стабілізаторів, що складаються: а) з суміші АПАР та НПАР; б) суміш НПАР.

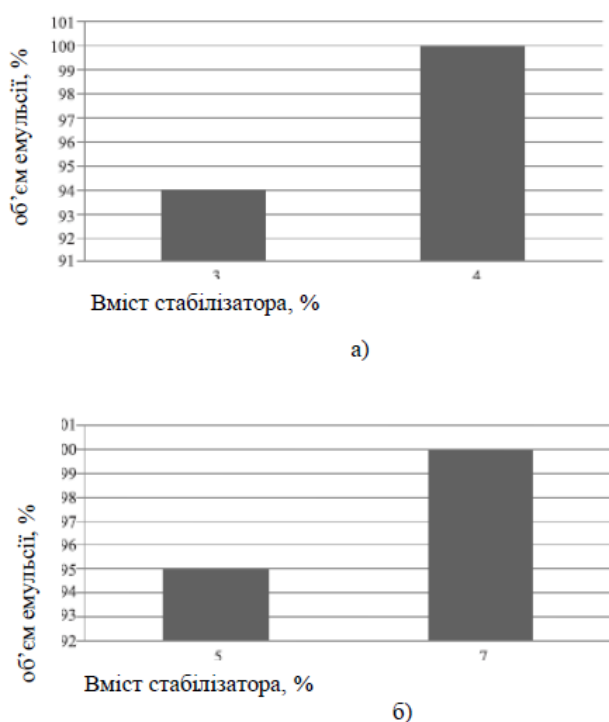


Рис. 3. Вплив концентрації стабілізаторів на стійкість емульсій в процесі центрифугування, що складаються з суміші: А) АПАР та НПАР; б) із суміші НПАР

електростатичну стабілізацію, а присутність неіонного ПАР – стеричну стабілізацію (електростеричну стабілізацію). При використанні комбінованого стабілізатора, являє собою суміш неіонних ПАР, при цьому в системі реалізується лише стеричний фактор стійкості.

Однією з визначальних характеристик емульсійних композицій є розміри частинок дисперсної фази, визначені методом світлової мікроскопії. На рис. 4 представлені диференціальні криві розподілу частинок за розмірами емульсій, одержаних у присутності НПАР. Аналогічні дані отримані для композицій, стабілізованих сумішшю АПАР та НПАР.

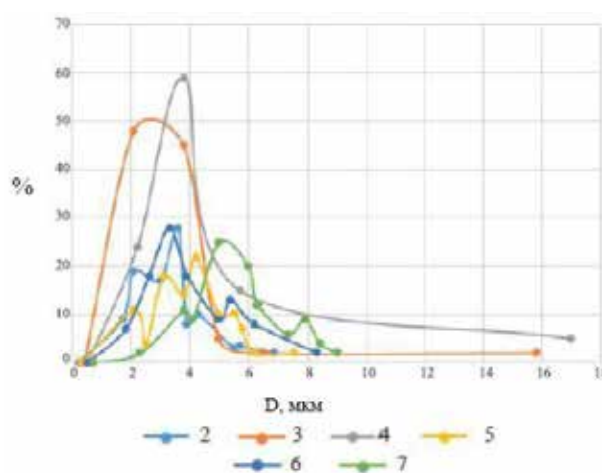


Рис. 4. Розподіл за розмірами краплин емульсій, стабілізованих різними кількостями суміші НПАР (2-7 г на 100 мл композиції)

Наведені дані показують, що отримані емульсії є полідисперсними мікрогетерогенними системами. Діаметри різних фракцій змінюються в межах від 1 до 5 мкм для суміші АПАР та НПАР та від 3,3 до 16,6 мкм для суміші НПАР. Ступінь полідисперсності, що дорівнює відношенню максимального діаметра до найбільш ймовірного діаметру, знаходиться в межах від 1,75 до 4,25.

Реологічні характеристики, що обумовлюють споживчі властивості косметичних композицій (поглинання, розтікання, здатність зволожувати) вимірювали на цифровому ротаційному віскозиметрі «Полімер РРЕ-1М».

Криві течії емульсій, стабілізованих різними кількостями суміші іонних та неіонних ПАР, і залежність в'язкості від напруги зсуву наведено на рис. 5 та 6.

Висновки. Аналіз реологічних характеристик прямих концентрованих емульсій показав, що дані композиції є псевдопластичними системами, що мають межу плинності, величина якої залежить від типу та кількості стабілізатора.

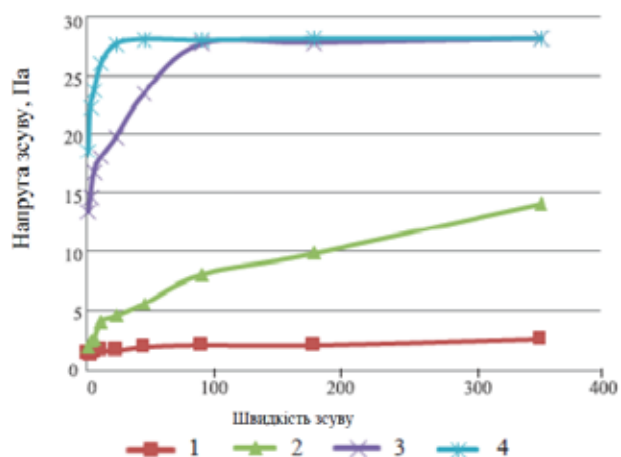


Рис. 5. Криві течії емульсій, що стабілізовані різною кількістю комбінацій АІПАР

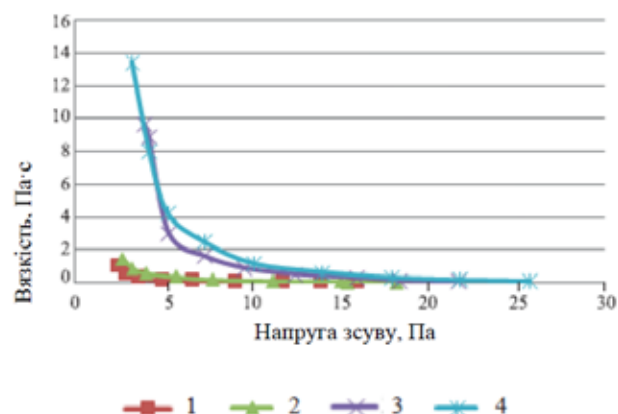


Рис. 6. Вплив вмісту стабілізатора, що складається з суміші АІПАР та НІПАР на в'язкість емульсії

Варіювання вмісту емульгатора дозволяє отримати лінійку косметичних засобів від молочка до кремів різного призначення. Емульсії, отримані з використанням стабілізатора, є сумішшю АІПАР

і НІПАР і утворюють змішані адсорбційні шари, які забезпечують електростатичний та стеричний фактори стійкості, які є найкращими з точки зору структурно-механічних властивостей.

Список літератури:

1. Kurrimboccus F., Orchard A., Danckwerts M. P., van Vuuren S. Antimicrobial Formulation of Chrysopogon zizanioides Essential Oil in an Emulsified Lotion for Acne. *Planta Medica* 2021. Vol.88 (13). p. 1256–1262. <https://doi.org/10.1055/a-1699-3284>
2. Sanad R. A., Mabrouk M. I. Development and assessment of stable formulations containing two herbal antimicrobials: *Allium sativum* L. and *Eruca sativa* miller seed oils. 2015. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. Vol. 42 (6). p. 958–968. <https://doi.org/10.3109/03639045.2015.1096280>
3. Watanabe T., Kawai T., Nonomura Y. Effects of Fatty Acid Addition to Oil-in-water Emulsions Stabilized with Sucrose Fatty Acid Ester. 2017. *Journal of Oleo Science*. Vol. 67 (3). p. 307–313. <https://doi.org/10.5650/jos.ess17097>
4. Motoyama T., Katsuumi Y., Sasakura H., Nakamura T., Suzuki H., Tsuchiya K. Preparation of Highly Stable Oil-in-Water Emulsions with High Ethanol Content Using Polyglycerol Monofatty Acid Esters as Emulsifiers. 2022. *Journal of Oleo Science*. Vol. 71 (6). p. 829–837. <https://doi.org/10.5650/jos.ess21430>
5. Filipe G., Bigotto B., Baldo C., Gonçalves M., Kobayashi R., Lonni A., Celligoi M. Development of a multifunctional and self-preserving cosmetic formulation using sophorolipids and palmarosa essential oil against acne-causing bacteria. 2022. *J Appl Microbiol*. Vol. 133(3). p. 1534–1542. <https://doi.org/10.1111/jam.15659>
6. Nollet M., Boulghobra H., Calligaro E., Rodier J. An efficient method to determine the Hydrophile-Lipophile Balance of surfactants using the phase inversion temperature deviation of C₁₂E₈/n-octane/water emulsions. 2019. *International Journal of Cosmetic Science*. Vol. 41 (2). p. 99–108. <https://doi.org/10.1111/ics.12516>

Yefimova V.G., Pilipenko T.M., Semenets Yu.V. RESEARCH OF PHYSICO CHEMICAL CHARACTERISTICS OF COSMETIC EMULSIONS STABILIZED WITH A MIXTURE OF SURFACE ACTIVE SUBSTANCES

The work shows that the basis of many types of cosmetic products are emulsions, as a stabilizer of which surfactants of both natural and synthetic origin are used. It is determined that the problem of all emulsion compositions is their thermodynamic and sedimentation instability.

It is highlighted that for the stabilization of emulsions for various purposes, compositions of surfactants of different or the same nature are widely used, which leads to an increase in surface activity due to the formation of mixed micelles.

It is shown that at present, in the production of cosmetic emulsions, there is a tendency to use a mixture of emulsifiers of different nature, therefore, the study of the physicochemical properties of such systems is an urgent task, which significantly simplifies the procedure for developing compositions. It is shown that the purpose of this study was to determine the surface tension of a system formed by a mixture of emulsifiers, the critical concentration of micelle formation, sedimentation stability and colloidal stability. The studies

determined the parameters of the adsorption layers of mixtures of surfactants of different nature. The maximum adsorption value at the toluene boundary and the thickness of the saturated adsorption layer of the mixture of non-ionic surfactants were determined. It was shown that it increases at the interfacial surface compared to the similar value at the solution-air interface, which indicates an increase in the hydrated layer around the oil droplets. The size of the interfacial tension at the surfactant-air interface was determined. It was shown that its value decreases to 15 mN/m, which contributes to increasing the stability of emulsions. The optimal emulsifier content was established at 4% for a mixture of ionic and non-ionic surfactants and 7% for a mixture of non-ionic surfactants. It was determined that the compositions stabilized by a combination of anionic surfactants and non-oncogenic surfactants are microheterogeneous systems with an average droplet diameter of 1.0–5.0 μm depending on the surfactant content.

It was shown that for a mixture of non-ionic surfactants it is in the range from 4.0 to 8.0 μm with small inclusions ranging in size from 10.0 to 16.5 μm .

It was established that the compositions are pseudoplastic liquids with a yield point.

A comparison of the physicochemical characteristics of the compositions obtained in the presence of industrial organic emulsifiers is shown. The research data indicate that the best set of properties are possessed by emulsions stabilized by a mixture of ionic and non-ionic surfactants, which provides stability due to electrostatic and steric stability factors.

Keywords: *emulsifier, critical micelle concentration, surface tension, emulsion viscosity, adsorption layers.*

Дата першого надходження статті до видання: 17.01.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 12.02.2026

Дата публікації (оприлюднення) статті: 08.04.2026