

## **Методичні вказівки до лабораторних занять з дисципліни «Хімія поверхнево-активних речовин в харчовій та косметичній промисловості»**

У підготовці бакалаврів за спеціальністю “Хімічна технологія та інженерія” дисципліна «Хімія поверхнево-активних речовин в харчовій та косметичній промисловості» є важливим світоглядним курсом, мета якого полягає в наданні теоретичних і практичних знань про властивості розчинів колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР) і мікрогетерогенних дисперсних систем та про зв'язок властивостей ПАР із задачами їх використання в харчовій і косметичній промисловості.

Для досягнення поставленої мети студенту необхідно ознайомитись з основними типами харчових і косметичних ПАР, з їх колоїдно-хімічними властивостями в розчинах і на міжфазній межі дисперсних систем; опанувати технологічні функції ПАР в харчових системах і косметичних засобах; навчитись застосовувати методи досліджень фізичних і хімічних властивостей розчинів ПАР і дисперсних систем, що утворені за їх участю, а саме: суспензій, пін і емульсій.

### Лабораторна робота № 1.

## **ВИЗНАЧЕННЯ КЛАСУ ПАР ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЬОГО**

**Мета роботи:** вивчення класифікації ПАВ і визначення їх класу.

Метод ґрунтується на перерозподілі катіоноактивного барвника метиленового синього у водно-органічному шарі при додаванні ПАР, що досліджують. Метиленовий синій розчинний у воді, але не розчинний в органічних розчинниках (хлороформі, чотирьоххлористому вуглеці, гептані і ін.). Аніоноактивні ПАР утворюють з метиленовим синім розчинні в органічному розчиннику забарвлені комплекси, які легко руйнуються при додаванні катіоноактивних ПАР, але не взаємодіють із неіоногенними ПАР.

### **1.1. Теоретичні відомості**

#### **Класифікація ПАР та їх ідентифікація**

Найчастіше поверхнево-активні речовини класифікують за характером їх дисоціації у водному середовищі (неіонні, аніонні, катіонні, цвітеріонні, амфотерні) і здатністю до асоціації в об'ємі рідкої фази (істинно-розчинні і колоїдні). Хімічний склад і будова ПАР, які використовують при виробництві косметичних засобів, найбільш різноманітний (табл.1).

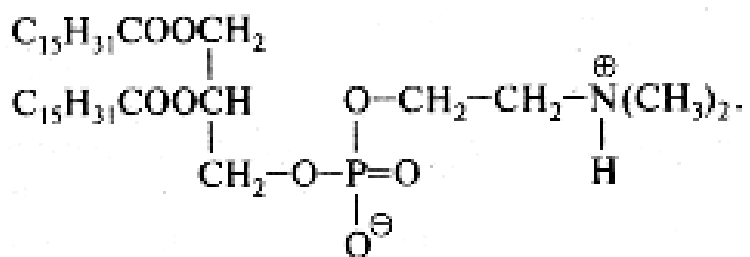
В якості перших харчових ПАР (емульгаторів) використовували натуральні речовини, зокрема, камеді, сапонін, лецитин і ін. Та хоча деякі з них зберегли свою популярність, найбільш широко в харчовій індустрії сьогодні використовуються синтетичні сполуки або продукти хімічної модифікації природних речовин, виробництво яких почало розвиватися у двадцяті роки ХХ сторіччя.

**Таблиця 1.1. Приклади ПАР, які використовують у косметичних засобах**

Хімічна назва	INCI*	Сполука
Додецилсульфат натрію	Sodium Lauryl sulfate	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$
Додецилбензосульфонат натрію	Sodium Lauryl-benzene Sulfonate	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$
Додецилдіетоксі-сульфат натрію	Sodium Laurylethoxy sulfate (SLES)	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$
Діоктилсульфосукцинат натрію	Sodium Dioctyl Sulfosuccinate	$RCOOCH_2CH(SO_3Na)OOCR$
Діетаноламід карбонових кислот кокосової фракції	Cocamide DEA	$RCON(CH_2CH_2OH)_2$
Кокоамідопропілбетаїн	Cocamidopropyl-betaine	$RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$
Оксіетильований гексадециловий спирт	Cetareth - 3	$C_{16}H_{33}O(CH_2CH_2O)_3H$
Оксіетильований (n=10) нонілфенол	PEG-10 nonylphenol	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$
Гексадецилтриметил-амонійхлорид	Cetrimonium Chloride	$[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]Cl$

\* Найменування ПАР в системі INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients).

Більшість харчових ПАР являються неіоногенними сполуками. До них відносяться похідні одноатомних і багатоатомних спиртів, моно- і дисахариди, структурними компонентами яких є залишки кислот різної будови. Серед іоногенних харчових емульгаторів широко використовується цвіттер-іонний лецитин – складний ефір фосфорної кислоти з гліцеридами жирних кислот і холіном:



Частково аніонний характер мають змішані ефіри гліцерину з харчовими жирними кислотами і лимонною або молочною кислотою.

Слід зазначити, що всі харчові емульгатори не являються індивідуальними речовинами, а складаються із суміші багатьох компонентів. Тому хімічна назва препарату відповідає лише основній частині продукту. Приклади деяких емульгаторів наведені в таблиці 1.2.

**Таблиця 1.2. Приклади харчових ПАР**

Назва емульгатора		
E-471	Mono- and Diglycerides of Fatty Acids	Моно- і дигліцериди жирних кислот
E-472a	Acetic Acid Esters of Mono- and Diglycerides of Fatty Acids	Ефіри моно- і дигліцеридів оцтової і жирних кислот
E-472b	Lactic Acid Esters of Mono- and Diglycerides of Fatty Acids	Ефіри моно- і дигліцеридів молочної і жирних кислот
E-473	Sucrose Esters of Fatty Acids	Ефіри сахарози і жирних кислот
E-474*	Sucroglycerides	Сахарогліцериди
E-475	Polyglycerol Esters of Fatty Acids	Ефіри полігліцеридів і жирних кислот
E-476	Polyglycerol Polyricinoleate	Полігліцерин полірицинолеату
E-477	Propane-1,2-diol Esters of Fatty Acids	Пропан-1, 2-діолові ефіри жирних кислот
E-478*	Lactylated Fatty Acid Esters of Glycerol and Propylene Glycol	Ефіри лактильованих жирних кислот гліцерину і пропілен-гліколю
E-487*	Sodium Laurylsulfate	Лаурилсульфат натрію
E-488*	Ethoxylated Mono- and Diglycerides	Етоксильовані моно- і дигліцериди

\* Харчові добавки, що не отримали дозвіл на застосування в Україні.

### Лабораторна робота № 2.

## ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ НА МЕЖІ РОЗДІЛУ ФАЗ «РОЗЧИН–ГАЗ»

**Мета роботи:** визначення поверхневої активності ПАР, вивчення впливу неорганічних солей на адсорбційну здатність ПАР.

Для встановлення поверхневої активності ПАР необхідно побудувати ізотерму поверхневого натягу, тобто залежність поверхневого натягу від концентрації розчину ПАР.

### 2.1. Теоретичні відомості

#### Поверхнева активність ПАР

Межа розділу двох різнорідних фаз має своєрідну властивість, що полягає в існуванні надлишку (згущення) вільної енергії в поверхневому шарі. Внаслідок цього в стані рівноваги концентрації речовин в об'ємах фаз і в поверхневому шарі не вирівнюються, як звичайно в самодовільних процесах, а залишаються різними. Це явище було передбачено Гібсом та пізніше підтверджене експериментально. У наш час у термодинаміці є два підходи до опису поверхні: метод надлишкових величин Гібса і метод шару кінцевої товщини Гугенгейма. В обох методах міжфазна межа розглядається як неоднорідний тонкий шар, що розділяє об'ємні фази та має кінцеву товщину і об'єм. У загальному випадку товщина адсорбційного шару не являється постійною, тому що залежить від розмірів молекул, їх орієнтації, ступеня заповнення поверхні і навіть сили адсорбційного притягання, що може впливати на ван-дер-ваальсові радіуси молекул.

Гібс для опису поверхневих термодинамічних функцій ввів поняття поверхневих надлишків екстенсивних величин, що визначаються як різниця їхніх значень для реальної і ідеалізованої системи з нескінченно тонкою поверхнею розділу. З урахуванням трьох незалежних змінних – розміру поверхні ( $s$ ), її складу ( $n_i^s$ ) і ентропії ( $S^s$ ), фундаментальне рівняння для поверхневої енергії в цьому випадку має вигляд:

$$dU = T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s, \quad (2.1)$$

де індекс  $s$  позначає поверхневий шар.

У методі шару кінцевої товщини (розроблений у роботах Гугенгейма, Еверетта, Хіла, Кінгстона, Астона і Русанова) використовують не надлишкові, а повні значення енергій, ентропії і кількості речовини в об'ємі поверхневого шару. У цьому випадку всі величини отримують ясний фізичний зміст, однак рівняння мають більш складний вид і залишається невизначеність, пов'язана із залежністю термодинамічних параметрів системи від вибору товщини адсорбційного шару.

У методі Гібса надлишки екстенсивних величин інваріантні до товщини адсорбційного шару і тому немає потреби уточнювати його межі. Після відповідних перетворень рівняння (2.1) Гібс одержав рівняння, що сьогодні називається його ім'ям та являється одним із найбільш фундаментальних рівнянь колоїдної хімії:

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (2.2)$$

де  $\Gamma_i = \frac{n_i^s}{s}$  – величина адсорбції компонента системи, яка має фізичний зміст надлишку речовини в об'ємі досліджуваної реальної системи, що включає одиницю поверхні розділу фаз, у порівнянні з ідеалізованою системою порівняння, у якій передбачається відсутність міжмолекулярних сил взаємодії.

### Лабораторна робота № 3.

## АДСОРБЦІЙНЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ЧАСТОК СУСПЕНЗІЙ

*Мета роботи:* дослідження впливу катіонного ПАР на величину і знак електростатичного потенціалу часток суспензій у воді.

### 3.1. Теоретичні відомості

#### Адсорбція на поверхні часток суспензій

Більшість косметичних засобів є ліофобними дисперсними системами (креми, зубні пасти тощо). У ліофобних системах дисперсна фаза і дисперсійне середовище істотно розрізняються за своєю природою і мають досить великий надлишок поверхневої енергії. Із цієї причини ліофобні дисперсні системи термодинамічно нестійкі і частки в них схильні до агрегації. Однак і такі системи можуть бути агрегативно стійкими, якщо на поверхні часток є захисні шари: сольватні, подвійні електричні або адсорбційні. Наявність таких шарів на міжфазній поверхні приводить до зменшення поверхневого натягу і виникнення потенційного бар'єра, що перешкоджає зближенню часток на малі відстані.

Захисні шари на частках створюються переважно шляхом адсорбційного модифікування на поверхні. Адсорбцію проводять із розчинів ПАР або полімерів. Таким чином, на міжфазній поверхні можуть формуватися адсорбційні шари різної товщини і будови. Це дозволяє не тільки підвищити агрегативну стійкість дисперсних систем, але і вирішувати завдання досягнення необхідної ліофільності поверхні часток, усунення або створення гідروفільно-гідрофобної мозаїчності поверхні, зміни знака поверхневого електричного заряду. Адсорбція компонентів косметичного засобу на частках дисперсної фази визначає органолептичні властивості, такі, як запах, колір. У косметичних масках зміна параметрів змочування мінерального наповнювача дозволяє регулювати консистенцію і тактильні відчуття.

При фізичній адсорбції між адсорбатом і адсорбентом можливі тільки фізичні взаємодії, що не приводять до утворення нових хімічних зв'язків. Хімічна адсорбція (хемосорбція) супроводжується хімічною взаємодією між адсорбентом і адсорбатом, тоді як при іонообмінній адсорбції має місце обмін іонів між адсорбентом і адсорбатом.

#### Лабораторна робота № 4.

### ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ПОМУТНІННЯ РОЗЧИНУ НЕІОНОГЕННОЇ ПАР У ВОДІ

*Мета роботи:* визначення точки помутніння неіонних ПАР, вивчення впливу електроліту на температуру помутніння.

### 4.1. Теоретичні відомості

#### Структурно-фазові переходи в розчинах ПАР

Поверхнево-активні речовини – дифільні сполуки, що містять у своєму складі ліпофільний (маслорозчинний) вуглеводневий радикал і гідрофільну функціональну групу. Дифільна будова молекул ПАР визначає їх характерні колоїдні властивості: здатність адсорбуватися на межі розділу фаз, знижуючи поверхневий (міжфазний) натяг, і асоціювати в рідкій фазі з утворенням міцел різної структури.

Асоціація колоїдних ПАР в об'ємі рідкої фази приводить до утворення агрегатів різної геометрії і структури, які називають в загальному випадку *організованими ансамблями дифільних молекул*. Найбільш відомі сферичні міцели. Структури з більш високим рівнем організації – це бішари (чорні ліпідні плівки, ламелярні структури), везикули, біологічні мембрани.

У концентрованих розчинах колоїдних ПАР спостерігаються структурні переходи, пов'язані зі зміною форми міцел (сфера > циліндр > ламела) і відповідним утворенням різних мезоморфних фаз (наприклад, гексагональної або ламелярної). Перехід від одного типу структури до іншого здійснюється головним чином при зміні концентрації або температури. Структурні переходи можуть бути викликані введенням електролітів або со-ПАР, що використовується в технології шампунів.

Структурні переходи супроводжуються помітною зміною фізичних (оптичних, гідродинамічних, електричних і т.д.) властивостей системи.

Для *іоногенних* ПАР характерною колоїдно-хімічною характеристикою є, так звана, точка Крафта. Точкою Крафта ( $T_k$ ) називають температуру, при якій розчинність сполуки чисельно дорівнює значенню ККМ ПАР (рис.3.1). Нижче точки Крафта, через низьку розчинність ПАР, утворення міцел неможливо, тоді як при температурі вище  $T_k$  відбувається утворення міцелярних структур, термодинамічно більш стійких, ніж гідратоване тверде ПАР. При цьому фактичний вміст (колоїдна розчинність) ПАР в розчині може значно перевищувати його істинну (молекулярну) розчинність.

У гомологічному ряду ПАР існує кореляція між значеннями точки Крафта і температурою плавлення відповідних вуглеводнів. Так само, як і температура плавлення, Точка Крафта знижується в присутності різних домішок. Це знаходить застосування при виготовленні твердих і рідких мил.

Для *неіонних* ПАР (НПАР) спостерігається зниження розчинності при підвищених температурах через дегідратацію оксіетильних груп. При певній температурі, яку називають температурою помутніння ( $T_n$ ), відбувається розшарування системи на органічну фазу (концентрат ПАР із незначним вмістом води) і водну фазу з низьким вмістом молекулярно розчиненої ПАР.

#### Лабораторна робота № 5.

## КОЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СОЛЮБІЛІЗУЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ РОЗЧИНУ ПАР

*Мета роботи:* визначення ККМ поверхнево-активної речовини методом солюбілізації.

Солюбілізуючу здатність ПАР часто оцінюють за допомогою масло-розчинних барвників, які практично нерозчинні у воді. Солюбілізація барвників спричиняє інтенсивне забарвлення розчину ПАР. За оптичною густиною ( $A$ ) розчину за допомогою калібрувального графіка визначають кількість солюбілізованого барвника в одиниці об'єму розчину.

По концентраційній залежності оптичної густини солюбілізованих розчинів ПАР можна визначити ККМ, екстраполюючи початкову ділянку кривої до перетинання з віссю концентрації. Значення ККМ, знайдені за солюбілізацією барвника, як правило, занижені (через вплив солюбілізата), але при цьому може бути отримана додаткова інформація про кінетику перерозподілу солюбілізованої речовини і будову міцели.

### Лабораторна робота № 6.

## ДОСЛІДЖЕННЯ КОЛОЇДНО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПІН

*Мета роботи:* одержання піни і дослідження її колоїдно-хімічних властивостей, вивчення впливу неіоногенного ПАР на стійкість піни.

### **6.1. Теоетичні відомості**

#### **Колоїдно-хімічні властивості пінних систем**

Піна являє собою дисперсну систему, що складається з бульбашок газової фази, розділених плівками рідкої або твердої речовини. Найпоширеніші піни з рідким дисперсійним середовищем. Найважливішою споживчою характеристикою пін у косметичних засобах являється їх миюча та очищувальна здатність. У присутності піни відбувається подрібнення і диспергування забруднення на поверхні шкіри (волосся) та поглинання їх піною за рахунок капілярних сил. Чим нижче поверхневий натяг пінної композиції і вище кратність піни, тим вище її диспергуюча ефективність.

Піна термодинамічно нестійка, тому що являє собою дисперсну систему зі значною площею поверхні і з поверхневою енергією, більшою, ніж її окремі компоненти – газ і рідина. Як і всі дисперсні системи, піни одержують методами диспергування і конденсації. Методом диспергування піни одержують за допомогою перемішування газу та рідини. Конденсаційний метод заснований на зміні фізичного стану розчину (температури розчину або зовнішнього тиску), що приводить до пересичення його газом.

Розрізняють кульову і поліедричну піни. При утворенні кульової піни окремі її бульбашки відділені одна від одної рідким середовищем. Суцільний масив, бульбашок між стінками яких стікає тонкою плівкою рідина, утворює

поліедричну піну. У рівноважному стані в поліедричній піні кут між гранями становить  $120^\circ$ , тому що по одному ребру стикається не більше трьох бульбашок. При зближенні бульбашок їх стінки утворюють плоскопаралельні шари, які в місці зіткнення утворюють ущільнення із сильно скривленою ввігнутою поверхнею (так звані капіляри або канали Плато). Рідина в каналах Плато перебуває під гідростатичним тиском, зниженим у порівнянні з тиском у плоских ділянках на величину капілярного тиску. Структура плівки в пінах схожа на сандвіч, у якому внутрішній шар має властивості рідини в об'ємі, а шари, спрямовані до газової фази, мають велику в'язкість. Тому зневоднювання може викликати зниження еластичності плівки і утворення небезпечно тонких ділянок.

#### Лабораторна робота № 7.

### **ДОСЛІДЖЕННЯ КОЛОЇДНО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕМУЛЬСІЙ**

*Мета роботи: одержання емульсій і визначення їх типу і якості.*

#### **7.1. Теоретичні відомості**

##### **Колоїдно-хімічні властивості емульсій**

Переважає більшість косметичних засобів являються гетерогенно-дисперсними системами і знаходяться у вигляді емульсій, золів, суспензій або пін. До них відносяться, наприклад, туалетне мило, шампуні, миючі засоби для душу, пінні препарати для ванн, косметичне молочко, креми і гелі різного призначення, зубні паста, туші для вій, губні помади, тіні, компакт- і крем-пудри, скраби, маски і т.д.

Емульсії являють собою дисперсні системи, що містять дві взаємно не змішувані рідини. Розрізняють емульсії *прямого* (дисперсії “масло у воді”, м/в), *зворотного* (дисперсії “вода в маслі”, в/м) і *множинного* (дисперсії видів в/м/в або м/в/м) типів. Емульсію типу “масло у воді” можна перетворити в емульсію “вода в маслі” за рахунок додавання великої кількості речовини, що являється дисперсною фазою, а також при додаванні різних ПАР. Наприклад, при додаванні полівалентного катіона до емульсії м/в, стабілізованої алкілкарбоксилатом натрію, утвориться сіль цього катіона, але оскільки ця сіль погано розчиняється у воді і добре у маслі, то відбувається утворення емульсії “вода в маслі”.

Залежно від об'ємної частки ( $\phi$ , % об.) дисперсної фази, емульсії класифікують на висококонцентровані ( $\phi > 74\%$ ), концентровані ( $\phi < 74\%$ ) і розведені ( $\phi < 1\%$ ). Вибір типу косметичної емульсії, її сполуки, вмісту масляної (водної) фази визначається необхідними споживчими властивостями продукту. Наприклад, емульсії для очищення являються розведеними системами з невисоким вмістом масляної фази, тоді як живильні креми і маски, як правило, відносяться до концентрованих емульсій.

Як і будь-які інші колоїдні системи, емульсії одержують методами диспергування або конденсації. Всі ці системи мають надлишкову поверхневу



енергію, величина якої визначається значенням міжфазного (поверхневого) натягу  $\sigma_{12}$  і площі поверхні розділу фаз  $S_{12}$ :

$$E = \sigma_{12}S_{12} \quad (7.1)$$

Величина міжфазного натягу  $\sigma_{12}$  відображає розходження в природі дисперсної фази і дисперсійного середовища. Площа поверхні  $S_{12}$  залежить від ступеня подрібнення дисперсної фази, тобто від дисперсності системи.

При відсутності в дисперсних косметичних засобах просторової структури частки дисперсної фази можуть вільно переміщатися по всьому об'ємі. Залежно від розмірів вони або хаотично рухаються, або седиментують або, навпаки, переходять у верхній шар системи (зворотна седиментація). Останнє має місце в прямих емульсіях (м/в), де густина крапель масляної фази менше густини дисперсійного середовища. Броуновський рух спостерігається у високодисперсних системах, таких як золі або мікроемульсії. У них концентрація часток по всьому об'єму однакова і згодом не змінюється. Седиментація або зворотна седиментація має місце у вільнодисперсних системах, що містять досить великі частки (суспензії, емульсії). У таких системах первісний розподіл часток згодом порушується, і дисперсна фаза відділяється від дисперсійного середовища.

Седиментаційна нестійкість не бажана для косметичних засобів, оскільки вони повинні бути стійкі при зберіганні протягом тривалого часу. Слід зазначити, що седиментаційно нестійкими можуть бути і високодисперсні системи, якщо в них відбувається коагуляція з утворенням великих агрегатів, що осаджуються в даному дисперсійному середовищі.

Мірою кінетичної седиментаційної стійкості дисперсних систем являється величина, зворотна константі швидкості седиментації  $v_{\text{сед.}}$ . Для систем із сферичними частками:

$$v_{\text{сед.}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta_0}, \quad (7.2.)$$

де  $r$  – радіус частки;  $\rho$  і  $\rho_0$  — густина часток і дисперсійного середовища відповідно;  $g$  - прискорення вільного падіння,  $\eta_0$  – в'язкість дисперсійного середовища. Таким чином, седиментаційна стійкість дисперсних систем забезпечується густиною і розмірами часток, в'язкістю і густиною дисперсійного середовища.

Стійкість вільнодисперсних систем може бути порушена також у результаті їхньої коагуляції. Коагуляція відбувається при втраті агрегативної стійкості. Під агрегативною стійкістю розуміють здатність системи зберігати в часі дисперсний склад (свою дисперсність). Проблема агрегативної стійкості являється найважливішою в колоїдній хімії косметичних засобів і безпосередньо пов'язана з можливістю одержання їх із заданим комплексом властивостей і незмінністю їх протягом тривалого часу. Коагуляційні процеси обумовлюються надлишком поверхневої енергії  $E$  та прагненням дисперсних систем її зменшити. У результаті коагуляції утворюються різні за розмірами

агрегати з безпосередніми контактами між частками, або флокули (агрегати із прошарками дисперсійного середовища між частками). В емульсіях при втраті агрегативної стійкості може мати місце злиття крапельок з утворенням більших крапель - так звана коалесценція, що завершується розшаруванням системи на дві макрофази. У цьому випадку зменшення поверхневої енергії Гіббса відбувається в результаті скорочення площі поверхні розділу фаз і часто при незмінному значенні  $\sigma_{12}$ . У всіх інших випадках, особливо при коагуляції з утворенням флокул, площа поверхні розділу фаз практично не змінюється або зменшується незначно. Тому тут зменшення  $E$  обумовлюється, в основному, частковим насиченням некомпенсованих на поверхні молекулярних сил і, відповідно, зниженням у зоні їх контакту міжфазного натягу.

Відносно до коагуляції дисперсні системи можуть бути стійкі термодинамічно і кінетично. Дисперсні системи, для яких характерною є термодинамічна агрегативна стійкість, називаються ліофільними. Для них характерні невисокі значення  $E$  внаслідок близькості по полярності складових їх фаз і, відповідно, дуже малої величини  $\sigma_{12}$ . Завдяки цьому такі дисперсні системи утворюються самочинно, є рівноважними та не коагулюють. При їх утворенні поверхнева енергія Гіббса компенсується ростом ентропії (частки беруть участь у броуновському русі). Агрегація часток у них також енергетично не вигідна, оскільки в цьому випадку спадання поверхневої енергії нижче зменшення ентропійної складової.

До ліофільних дисперсних систем відносяться міцелярні розчини ПАР, розчини полімерів, критичні емульсії. Ліофільними дисперсними системами являються також і деякі косметичні засоби: шампуні, гелі, мікроемульсійні композиції. Технологія ліофільних систем характеризується низькими енерговитратами, стабільністю і незмінністю споживчих властивостей композиції при зберіганні. Вони добре розподіляються і всмоктуються при нанесенні на шкіру. Однак їх недоліком являється обмеження по вмісту компонентів. Зокрема, у водних системах вміст масляної фази, як правило, не перевищує 3 - 5 % об.

Емульсії, як і більшість косметичних засобів, являються ліофобними дисперсними системами (креми, зубні паста і інші). У ліофобних системах дисперсна фаза і дисперсійне середовище істотно розрізняються за своєю природою і тому  $\sigma_{12}$  відносно велика. Тому ліофобні системи мають досить великий надлишок поверхневої енергії і можуть бути отримані тільки при витраті зовнішньої енергії. З цієї ж причини ліофобні дисперсні системи термодинамічно нестійкі і частки в них схильні до агрегації. Однак і такі системи можуть бути агрегативно стійкими, якщо на поверхні часток є захисні шари: сольватні, подвійні електричні (ДЕШ) або адсорбційні. Наявність таких шарів на міжфазній поверхні приводить до зменшення  $\sigma_{12}$  і виникнення потенційного бар'єра, що перешкоджає зближенню часток на малі відстані. Стійкість у цьому випадку носить кінетичний характер, тому що при руйнуванні поверхневих шарів тим або іншим способом і зникненні потенційного бар'єра системи стають агрегативно нестійкими і коагулюють.

Для стабілізації косметичних емульсій використовують поверхнево-активні речовини (емульгатори), високомолекулярні речовини і високодисперсні порошки. Оскільки в емульсіях різниця густин незначна, то колоїдна стійкість емульсій переважно визначається агрегативною стійкістю. Проблема седиментаційної стійкості стає значимою при збільшенні розмірів краплі емульсій більше 10 мкм.

### КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Які речовини називаються поверхнево-активними? Приведіть класифікацію ПАВ по розчинності в рідкій фазі, іонному стані у воді, здатності до асоціації в розчині.
2. Приведіть приклад аніонного ПАР. Яке функціональне значення аніонних ПАР в складі косметичних засобів?
3. Приведіть приклад катіонного ПАР. Вкажіть види косметичної продукції, де використовують катіонні ПАР.
4. Дайте визначення поверхневої активності. Як можна визначити поверхневу активність? Укажіть одиниці виміру поверхневої активності.
5. Який взаємозв'язок поверхневої активності і енергії Гіббса адсорбції ПАР на границі розділу вода-повітря?
6. На поверхню води нанесено 0,0061 г олеїнової кислоти ( $M = 282$ ), розчиненої в бензолі. Після випарювання розчинника встановлено, що площа насиченого моношару становить 3600 см<sup>2</sup>. Оцініть площу поперечного перерізу молекули олеїнової кислоти в гранично заповненому адсорбційному шарі.
7. Дайте визначення критичної концентрації міцелоутворення. Чому деякі ПАР не здатні до міцелоутворенню?
10. Укажіть фактори, що впливають на критичну концентрацію міцелоутворення.
11. У скільки разів зміниться значення ККМ іонного ПАР у воді при збільшенні довжини радикала на 4 метиленові групи?
12. Який вплив на ККМ іонних ПАВ у водному середовищі можна передбачити при збільшенні температури, іонної сили або концентрації низькомолекулярних спиртів?
13. Приведіть відомі вам форми міцел ПАР. Які фактори впливають на форму міцел?
14. Які типи структурних переходів відбуваються в розчинах ПАР? Приведіть приклад структурного переходу і охарактеризуйте можливі фактори, які можуть вплинути на цей перехід.
15. Дайте визначення температури помутніння. Поясніть, чому агрегативна стійкість міцел неіоногенних ПАР падає з ростом температури?
17. Дайте визначення точки Крафта. Поясніть, чому відбувається різкий ріст розчинності речовини при температурі вище точки Крафта?
18. Які фактори впливають на точку Крафта? Для яких видів косметичних засобів ефективність значно залежить від точки Крафта?

19. Перелічіть можливі негативні явища, що виникають при використанні косметичного засобу, у складі якого ПАР з високою температурою Крафта. Укажіть способи, що дозволяють підвищити ефективність дії косметичного засобу.
20. Розгляньте можливі механізми регулювання точки Крафта аніонного ПАР при введенні в систему неіонного ПАР.
21. Як можна визначити температуру помутніння неіонного ПАР у воді, якщо чисельно ця величина перевищує температуру кипіння води?
22. Чому при температурі помутніння спостерігається інверсія фаз в емульсійних системах? Опишіть спосіб одержання косметичних емульсій методом інверсії фаз. У чому його переваги?
23. Дайте визначення сольобілізації і гідротропії. Приведіть приклади їхнього прояву в технології косметичних засобів.
24. У чому подібність міжфазних явищ адсорбції і сольобілізації? Приведіть співвідношення, що показує взаємозв'язок цих явищ.
25. Укажіть одиниці виміру величини сольобілізації. Приведіть ізотерму мольної сольобілізації речовину у водяних розчинах ПАР.
26. Укажіть кінетичні стадії сольобілізації речовину у водяних розчинах. Які фактори впливають на кінетичні параметри сольобілізації?
27. Приведіть відомі вам види ізотерм сольобілізації речовину у водяних розчинах ПАР. Які термодинамічні параметри можуть бути розраховані на основі даних сольобілізації речовин у розчинах ПАР?
28. Який вплив довжини вуглеводневого радикала ПАР на його сольобілізуючу здатність у водному середовищі?
29. Який вплив молекулярної маси маслорозчинної речовини на величину сольобілізації у водяних розчинах ПАР? Приведіть приклад.
30. Яким чином можна встановити місце локалізації сольобілізуючого компонента в міцелі ПАР? Приведіть приклад.
31. Приведіть приклад технологічного процесу, для якого стадія сольобілізації являється ключовою.
32. Для яких косметичних засобів важливе знання кінетичних і термодинамічних параметрів сольобілізації?
33. Приведіть приклад прояву сольобілізації в біохімічних процесах.
34. Яка роль сольобілізації при використанні косметичних засобів? Приведіть приклад.
35. У чому полягає відмінність адсорбції з розчинів у порівнянні з адсорбцією з газової фази?
36. Приведіть класифікацію типів ізотерм адсорбції з розчинів. Як зв'язаний вид ізотерм із механізмом адсорбції і будовою адсорбційних шарів?
37. Який механізм адсорбції НПАР з води на неполярних адсорбентах?
38. Як виглядають ізотерми адсорбції НПАР і ізотерми  $\cos \theta = f(C_{\text{ПАВ}})$ ? Приведіть і поясніть схеми адсорбції НПАР із середовищ різної полярності на адсорбентах різної полярності.

39. У чому полягає специфіка адсорбції іонних ПАР? Який вид мають ізотерми адсорбції, залежності  $\xi = f(C_{\text{ПАР}})$  і  $\cos \theta = f(C_{\text{ПАР}})$  при адсорбції іонних ПАР з води на неполярних адсорбентах?
40. Який механізм адсорбції іоногенних ПАР із води на полярних адсорбентах?
41. Приведіть ізотерми адсорбції, залежності  $\xi = f(C_{\text{ПАР}})$  і  $\cos \theta = f(C_{\text{ПАР}})$  при різнойменному заряді іонів ПАР і поверхні.
42. Яким чином можна змінити ліофільність поверхні і знак поверхневого заряду часток дисперсної фази в золях і суспензіях?
43. У чому сутність адсорбційного модифікування поверхні? Приведіть приклади адсорбційного модифікування поверхні.
44. Які властивості поверхні можуть бути змінені шляхом її адсорбційного модифікування?
45. Яким методом адсорбційного модифікування можна змінити знак поверхневого заряду часток  $\text{Al}_2\text{HPO}_3$  з негативного на позитивний у водній суспензії при  $\text{pH} > 7$ ? Які речовини і у якій кількості необхідно додати в суспензію?
46. Ізотерма адсорбції додецилсульфата натрію з води на поверхні часток  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при  $\text{pH} < 6$  (потенціал поверхні часток позитивний) має тип Н4. Який механізм адсорбції і яка будова адсорбційного шару?
47. Які значення прийме ( $\zeta$ -потенціал часток оксиду заліза(III) при  $\text{pH} < 6$  у присутності катіонних ПАР? Яка буде ліофільність поверхні часток?
48. Ізотерма адсорбції катаміна АБ (алкілтриметиламоній хлорид) з води на поверхні часток  $\text{SiO}_2$  при  $\text{pH} > 6$  (потенціал поверхні часток негативний) має тип Н2. Який механізм адсорбції? Намалюйте будову адсорбційних шарів.
49. Намалюйте залежність ( $\zeta$ -потенціалу часток кремнезему при  $\text{pH} > 6$  від концентрації катіонного ПАР. Яка буде ліофільність поверхні часток?
50. Яким чином з водних суспензій бентонітової глини методом адсорбційного модифікування можна одержати частки з олеофільною поверхнею ( $\text{pH} > 6$  поверхневий потенціал алюмосилікатів має негативне значення)? Які речовини і у якій кількості необхідно додати в суспензію?
51. Ізотерма адсорбції оксіетилірованого алкілфенола АФ 9-12 з води на графіті при  $C_{\text{ПАР}} > \text{ККМ}$  має тип L4. Зробіть припущення про механізм адсорбції і намалюйте будову адсорбційних шарів.
52. Яким чином дисперсні системи можна визначити як ліофільні або ліофобні?
53. Які причини коалесценції часток в емульсіях, агрегації часток і структуроутворення в ліозолях і суспензіях?
54. Приведіть визначення розклинювачого тиску. Яка природа основних складових розклинювачого тиску?
55. Які складові розклинювачого тиску враховуються в теорії агрегативної стійкості емульсійних систем?
56. Які механізми руйнування пін? Як зміниться їхнє співвідношення при заміні низькомолекулярного стабілізатора на високомолекулярний?

57. Чому введення гліцерину в піноутворюючу композицію приводить до росту стійкості піни?
58. Які механізми стабілізації емульсійних систем?
59. Яким чином можуть бути зруйновані емульсійні системи?
60. Чому гомогенізація дозволяє підвищити агрегативну стійкість емульсійних систем?