

Анализ состава косметической продукции с методом спектроскопии диффузных волн (DWS)

Оптические микрореологические методы исследования материалов приобретают все больший интерес как метод, позволяющий расширить частотный диапазон до высоких частот и получить представление о реологии и динамике червеобразных мицелл и других сложных жидкостных систем. В данном исследовании спектроскопия диффузных волн (DWS) используется для изучения эволюции червеобразной мицеллярной структуры в системе лауретсульфат натрия (SLES) / алкиламидопропилбетаин (CAPB) при введении рамнолипидного био-ПАВ (смесь моно / дирамнолипидов, БКК). Систематическая оценка эволюции реологии и динамики исследуется при изменении соотношения поверхностно-активного вещества к био-ПАВ, а также при изменении условий приготовления, таких как концентрация рамнолипидов, концентрация соли и значения pH. Основная цель этого исследования - предоставить некоторые рекомендации по составу рецептур по влиянию и модификациям на реологию для косметической промышленности и индустрии личной гигиены.

Подготовка образца и измерения

Образцы были приготовлены с добавлением 1% масс. частиц полистирола диаметром 500 нм. Для обеспечения достаточного рассеяния использовали кюветы толщиной 2 мм. Все образцы оценивали с помощью спектроскопии диффузных волн (DWS) при 25°C в режиме пропускания с использованием DWS RheoLab.

	Лаурет сульфат натрия	Алкилами- допропил- бетаин	Смесь моно/ди-рам- нолипидов	Хлорид натрия (% масс.)	Деион. вода (% масс.)
Образец 1	16	0	0	2	82
Образец 2	14	2	0	2	82
Образец 3	12	2	2	2	82
Образец 2	10	2	4	2	82

Таблица 1. Состав образцов с содержанием ПАВ на постоянном уровне 16% масс.

Влияние концентрации рамнолипидов

В процессе исследования pH и содержание солей сохранялось на постоянном уровне, варьировалось массовая доля рамнолипидов. Образцы были приготовлены с общей концентрацией поверхностно-активного вещества 16 мас.%, с 2 мас.% хлорида натрия и 82 мас.% деионизированной воды. Различные соотношения SLES, CAPB и рамнолипидов готовили в стеклянных флаконах с дополнительным количеством деионизированной воды и 2 мас.% хлорида натрия. Подробные составы для каждой из систем приведены в таблице 1. Перемешивание осуществляли, осторожно перекачивая контейнер по плоской поверхности. После выдержки в течение 24 часов при 25°C значения pH доводили до 7,47 для всех приведенных ниже образцов.

На рис. 1 показан отклик максвелловского типа в системах SLES (образец 1), SLES/CAPB (образец 2) и SLES/CAPB/CCB (образец 3). Однако, по-видимому, при добавлении ССВ происходит гораздо более слабое запутывание и потенциальное укорочение мицелл. Как показано в таблице ниже, система SLES/CAPB сформировала длинную червеобразную мицеллу с длиной контура 445,8 нм, а короткая длина зацепления l_e и длина персистентности l_p указывает на высокую степень запутывания и гибкость червеобразной мицеллы.

При добавлении 2 мас.% ССВ длина контура \bar{L} червеобразной мицеллы уменьшается примерно до 20% от ее исходной длины, в то время как персистентная длина значительно не уменьшается. Это указывает на то, что длинные гибкие червеобразные мицеллы в SLES/CAPB превращаются в более короткие жесткие стержни.

Это структурное изменение, вероятно, является фундаментальной причиной реологического явления, которое мы наблюдали в системах SLES/CAPB/CCB и которое представляет собой снижение вязкости при увеличении добавления ССВ.

	\bar{L} (нм)	l_e (нм)	l_p (нм)
Образец 1	445.8	23.26	22.8
Образец 2	94.83	27.63	18.15
Образец 3	88.37	50.91	20.1

Влияние добавления солей

Для оценки влияния концентрации хлорида натрия количество хлорида натрия, добавляемого к образцу, варьировали от 2% до 10% по массе. Соотношение SLES, CAPB и ССВ поддерживали на уровне 10 % масс., 2 % масс. и 4 % масс., что дало общую концентрацию поверхностно-активного вещества 16 % масс. для всех образцов. Когда концентрация хлорида натрия превысила 5%, образцы SLES/CAPB/CCB начали разделяться на фазы. Поэтому для образцов с концентрацией хлорида натрия выше 5% масс. данные DWS не собирались. Влияние pH образца 4 (SLES 10 масс.%, CAPB 2% масс., ССВ 4% масс.) также использовали в исследовании pH. Содержание хлорида натрия поддерживали постоянным на уровне 2 мас.% для всех образцов. pH доводили до желаемого значения с помощью лимонной кислоты, при этом значение pH каждого образца определяли с помощью полумикроэлектрода.

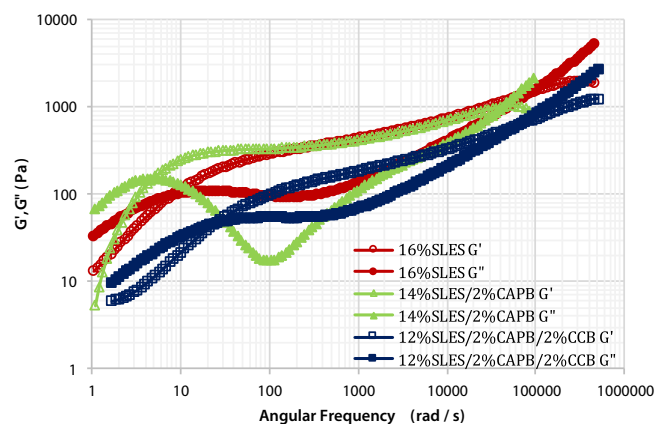


Рисунок 1: Микрореологические характеристики образцов 1, 2 и 3 во всем диапазоне частот. В таблице показаны данные о размере, извлеченные из высокочастотного результата G' , G'' , где \bar{L} — длина контура, l_e — длина запутывания, а l_p — персистентная длина червеобразной мицеллы

Потеря вязкости при добавлении ССВ нежелательна для продуктов личной гигиены. Одним из наиболее распространенных методов восстановления вязкости системы является добавление в систему солей, таких как хлорид натрия, поскольку хлорид натрия имеет тенденцию экранировать заряды между головными группами поверхностно-активного вещества и дополнительно способствует росту червеобразных мицелл. Таким образом, вязкость SLES/CAPB/CCB может быть увеличена до определенной степени. Однако вязкость значительно снижается при концентрации соли ≥ 4 мас.%. Возможно, это связано с укорочением мицелл или разветвлением. Структурные параметры, извлеченные из DWS в таблице 2, соответствуют изменению вязкости в системе.

При концентрации соли 4 мас.% контурная длина мицелл является наибольшей, тогда как длина запутывания и длина персистентности относительно короче, чем для других образцов. Обнаружено уменьшение длины мицеллярного контура при концентрации соли более 4 мас.%. В этом случае также увеличивается продолжительность персистентности. Эти данные указывают на потенциальное укорочение мицелл с большей жесткостью.

Концентрация соли (% масс.)	\bar{L} (нм)	l_e (нм)	l_p (нм)
2	38.56	30.22	25.19
4	83.83	21.67	21.86
5	47.58	14.26	26.11

Влияние pH

В той же системе SLES/CAPB/CCB величина pH значительно влияет на реологическую реакцию системы. Из-за цвиттерионной природы CAPB он становится более катионным при более низком pH, в то время как рамнолипиды становятся более неионными. SLES по-прежнему сохраняет свою анионную природу при низком pH, что способствует взаимодействию между CAPB и SLES. При более низком pH общий модуль потерь и накопления демонстрирует более высокие значения, в то время как наблюдается более длительное время релаксации. Увеличение контурной длины мицелл в условиях более низких значений pH подтверждается данными ДВС.

Значение pH	\bar{L} (нм)	l_e (нм)	l_p (нм)
7.47	38.56	30.22	25.19
6.5	98.76	29.85	11.06

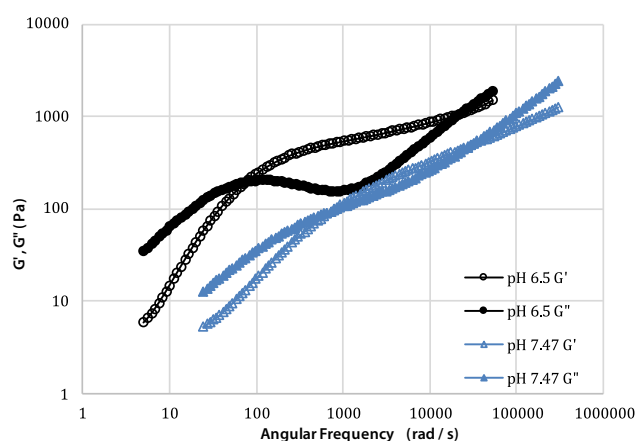


Рисунок 2: Влияние pH на систему с 10% масс. SLES, 2% масс. CAPB и 4% масс. CCB, где концентрация соли зафиксирована на уровне 2% масс. В таблице приведены данные о размерах для системы поверхностно-активных веществ при различных значениях pH.

Заключение

В данном предварительном реологическом и микроструктурном исследовании комплексной тройной системы био-ПАВ/поверхностно-активные вещества использовали метод спектроскопии диффузных волн (DWS) для выявления влияния условий рецептуры на реологические характеристики смесей. Этот уникальный метод характеристики расширил диапазон частот, который позволяет извлекать ключевые параметры микроструктуры червеобразных мицелл. Все измерения проводились с помощью DWS RheoLab. Более полный отчет об этом исследовании был опубликован в ссылке [1].

Список литературы

- [1] Xu L, Amin S. Microrheological study of ternary surfactant/biosurfactant mixtures. *International Journal of Cosmetic Science*. 2019 May 17.
- [2] Amin S, Blake S, Kennel R, Lewis E. Revealing new structural insights from surfactant micelles through DLS, microrheology and Raman spectroscopy. *Materials*. 2015; 8(6):3754-66.
- [3] Oelschlaeger C, Schopferer M, Scheffold F, Willenbacher N. Linear-to-branched micelles transition: A rheometry and diffusing wave spectroscopy (DWS) study. *Langmuir*. 2008 Dec 16; 25(2):716-23.
- [4] Li Z, Dai L, Wang D, Mao L, Gao Y. Stabilization and rheology of concentrated emulsions using the natural emulsifiers quillaja saponins and rhamnolipids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2018 Mar 29; 66(15):3922-9.
- [5] Mason TG, Weitz DA. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Physical Review Letters*. 1995 Feb 13; 74(7):1250.
- [6] van Zanten JH, Amin S, Abdala AA. Brownian motion of colloidal spheres in aqueous PEO solutions. *Macromolecules*. 2004 May 18; 37(10):3874-80.
- [7] Amin S, Rega CA, Jankevics H. Detection of viscoelasticity in aggregating dilute protein solutions through dynamic light