

Wpływ kompleksów anionowych surfaktantów z poliwinylpirolidonem tworzonych w roztworach wodnych na właściwości fizykochemiczne i użytkowe szamponów

Marian W. Sulek¹⁾, Jolanta Janiszewska^{2), *)}, Katarzyna Kurzepa²⁾, Bożenna Mirkowska²⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.7.10](https://doi.org/10.14314/polimery.2018.7.10)

Streszczenie: Na podstawie analizy dostępnych w literaturze wyników badań kompleksów polimerów z surfaktantami w roztworach wodnych opracowano receptury łagodnych dla skóry szamponów z udziałem dodecylosiarczanu sodu (SDS) oraz poliwinylpirolidonu (PVP). Oznaczono ich napięcie powierzchniowe, pianotwórczość i liczbę zeinową. Stwierdzono, że wodne roztwory PVP i SDS mogą być bazami szamponów o niskim potencjale drażniącym. Najkorzystniejszą ocenę (testy fizykochemiczne i sensoryczne) uzyskał szampon zawierający PVP90 (opracowany szampon oryginalny). Zestawiono wybrane właściwości użytkowe szamponu oryginalnego i produktu rynkowego. Jakość obu szamponów była porównywalna, natomiast wartość liczby zeinowej (LZ), będącej miarą potencjału drażniącego, była o ponad 30 % mniejsza niż LZ szamponu rynkowego.

Słowa kluczowe: kompleksy polimerów z surfaktantami, poliwinylpirolidon (PVP), dodecylosiarczan sodu (SDS), szampony, liczba zeinowa, testy sensoryczne szamponów.

The effect of anionic surfactant – polyvinylpyrrolidone complexes formed in aqueous solutions on physicochemical and functional properties of shampoos

Abstract: Based on the analysis of published results of studies on the complexes of polymers with surfactants in aqueous solutions, shampoo formulations containing sodium dodecyl sulfate (SDS) and polyvinylpyrrolidone (PVP), which are mild to the skin, were developed. The measurements of surface tension, foamability and zein number confirmed that the aqueous solutions of PVP and SDS may be used as bases for shampoo with low irritation potential. The most favorable evaluation of physicochemical and sensory tests was obtained for a shampoo containing PVP90 (termed the original shampoo). A comparison of selected functional properties of the original product with the commercial product was performed. Both shampoos were of comparable quality, but the zein number (ZN), which is a measure of irritation potential, was reduced by more than 30 % compared to the commercial shampoo.

Keywords: polymer/surfactant complexes, polyvinylpyrrolidone (PVP), sodium dodecyl sulfate (SDS), shampoos, zein number, sensory evaluation of shampoos.

Poliwinylpirolidon (PVP) znajduje szerokie zastosowanie w produkcji leków, żywności, kosmetyków, w których m.in. pełni funkcję środka klarującego, wypełniającego i wiążącego, a w lekach także nośnika substancji aktywnych [1, 2]. Ze względu na akceptowalną biogodność PVP może stanowić bezpieczny składnik

kosmetyków myjąco-pielegnacyjnych, preparatów do stylizacji i modelowania włosów, odżywek do włosów oraz szamponów. Zastosowanie preparatów modelujących włosy (wosków, żeli, pianek) zawierających PVP zapewnia efekt mokrych włosów (całkowite wyschnięcie filmu naniesionego na włosy nie jest pożądane). Zawarty w odżywkach do włosów PVP nadaje im połysk i elastyczność, a dzięki dużemu powinowactwu do keratyny włosów ułatwia ich układanie [3]. W ostatnich latach PVP coraz częściej wykorzystuje się w charakterze stabilizatora emulsji (szampony, kremy do golenia), substancji nawilżającej (pianki do włosów, kremy przeciwsłoneczne, szminki, maseczki do twarzy) i składni-

¹⁾ Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego, ul. Dewajtis 5, 01-815 Warszawa.

²⁾ Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

*) Autor do korespondencji:

e-mail: jolanta.janiszevska@ichp.pl

ka filmotwórczego (odżywki do włosów, tusze do rzęs, odżywki do paznokci) [4].

Kondycjonujące, antystatyczne i filmotwórcze właściwości roztworów PVP są pożądane w szamponach i wpływają na poprawę ich jakości. Roztwory PVP naniesione na powierzchnię skóry lub/i włosów tworzą film hydrofobowy, stanowiący okluzyjną barierę chroniącą przed zanieczyszczeniami środowiskowymi, wodą i mikroorganizmami.

Dobór surfaktantów do określonego preparatu kosmetycznego jest uzależniony od jego składu recepturalnego (rodzaju pozostałych składników), a także potencjalnego zastosowania. W preparatach myjących najczęściej używa się mieszanin anionowych i niejonowych surfaktantów. W zależności od przeznaczenia związku powierzchniowo czynne powinny wykazywać zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego, odtuszczania, solubilizacji, tworzenia piany, dyspergowania i emulgowania oraz znoszenia i wypłukiwania brudu. W kosmetykach myjących podstawowymi środkami powierzchniowo czynnymi są alkilosiarczany. Ze względu na prosty sposób i niski koszt ich otrzymywania są najczęściej wykorzystywaną grupą surfaktantów [5, 6]. Charakteryzują się dobrymi właściwościami myjącymi, ponadto tworzą obfitą i trwałą pianę [7]. Anionowe surfaktanty mogą jednak powodować podrażnienia skóry [8, 9], zwłaszcza skóry wrażliwej [10]. Zaleca się więc ograniczenia w ich stosowaniu [7, 11].

Celem pracy było zmniejszenie drażniącego działania dostępnych na rynku, tanich i efektywnych surfaktantów jonowych w formułacjach kosmetyków myjących. Na przykładzie opracowanej receptury szamponu z udziałem dodecylosiarczanu sodu (SDS) wykazano, że dodatek PVP zmniejsza potencjał drażniący wyrobu, przy zachowaniu jego dobrych właściwości myjących. Korzystna modyfikacja właściwości użytkowych gotowego produktu za pomocą PVP umożliwi komponowanie z jego udziałem szerokiej gamy kosmetyków pielęgnacyjno-myjących przeznaczonych dla odbiorców o skórze delikatnej i wrażliwej oraz grup zawodowych szczególnie narażonych na częsty kontakt z detergentami.

ODDZIAŁYWANIA ANIONOWYCH SURFAKTANTÓW Z POLIWINYLOPIROLIDONEM

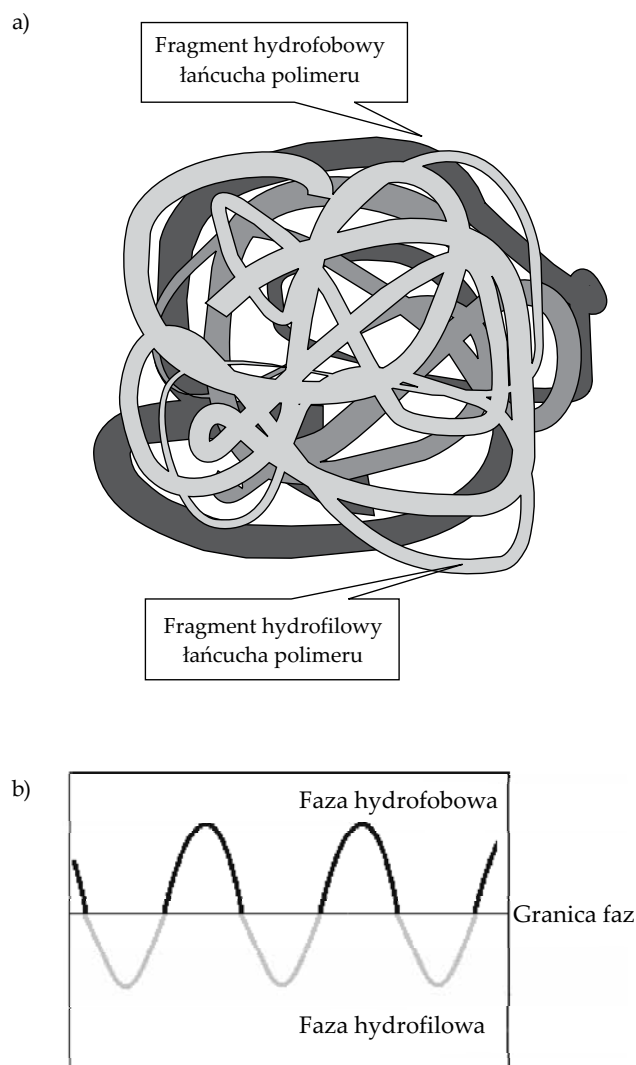
Poliwinylopirolidon jest amfoterycznym amfifilowym polimerem. Może występować w postaci niejonowej, a w obecności elektrolitów może tworzyć jony dodatnie, ujemne oraz tzw. zwitterjony [12]. W zależności od środowiska może przybierać różne konformacje (rys. 1) [13].

PVP w wodzie przybiera konformację natywną. Łańcuchy są zwinięte tak, że części hydrofilowe wystają na zewnątrz i są solwatowane przez cząsteczki wody. Natomiast we wnętrzu zwoju znajdują się części hydrofobowe oddzielone od cząsteczek wody częściami hydrofilowymi [14] (rys. 1a). Na granicy faz hydrofobowej i hydrofilowej może nastąpić rozwinięcie łańcuchów, w wyniku

czego część hydrofobowa łańcucha polimeru znajdzie się w środowisku hydrofobowym, a część hydrofilowa – w środowisku hydrofilowym [14] (rys. 1b).

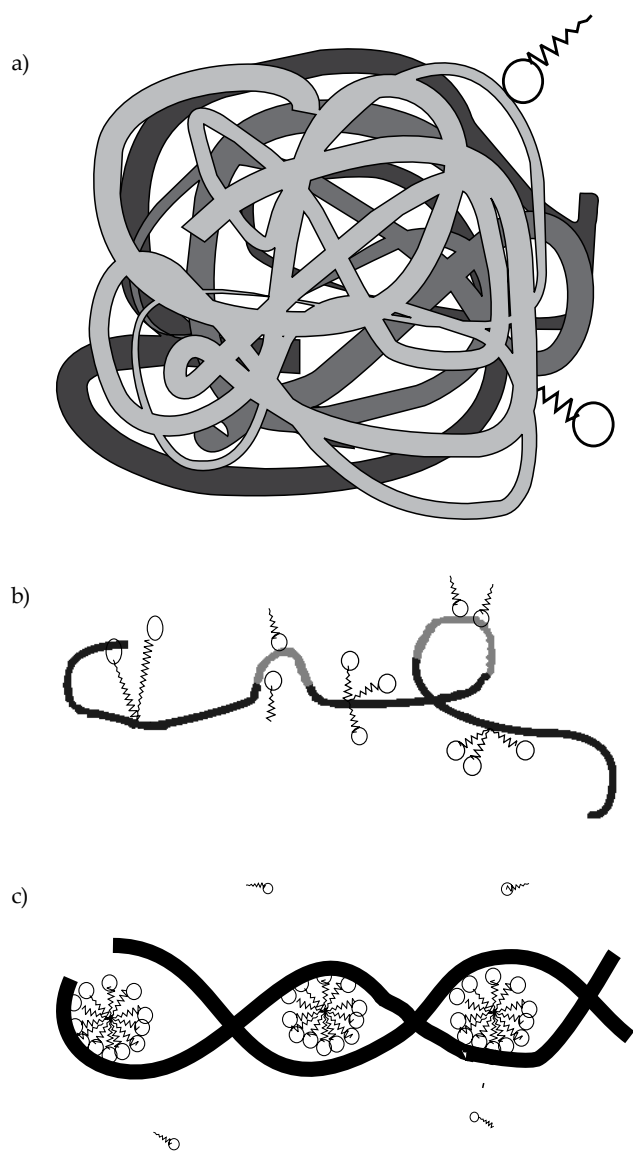
Wytworzone kompleksy poliwinylpirolidonu z surfaktantami stabilizują dyspersję koloidalną, modyfikują powierzchnię międzyfazową, powodują obniżenie napięcia powierzchniowego i zwiększenie zwilżalności [15, 16]. Oddziaływania tego typu wpływają na metabolizm lipidów i ich interakcję z proteinami, mogą więc być wykorzystywane w produktach farmaceutycznych [17, 18]. Najbardziej trwale kompleksy PVP tworzy z surfaktantami anionowymi [19, 20], a znacznie słabsze z kationowymi i niejonowymi [21]. Duże znaczenie dla tworzenia się kompleksów ma obecność elektrolitów.

Łańcuchy polimerowe mogą się rozwijać na granicy faz (rys. 1b), a także w wyniku ich kompleksowania z surfaktantami [22]. Łańcuch polimeru stanowi dla surfaktantów specyficzną granicę faz, na której zachodzi proces adsorpcji. Na rys. 2 przedstawiono wybrane modele geome-



Rys. 1. Konformacja polimeru: a) w fazie hydrofilowej, b) na granicy faz hydrofilowej i hydrofobowej

Fig. 1. Polymer conformation: a) in the hydrophilic phase, b) at the hydrophilic and hydrophobic interface



Rys. 2. Przykładowe geometryczne modele oddziaływań surfaktantów z polimerem: a), b) oddziaływanie polimeru z wolnymi monomerami surfaktanta, c) oddziaływanie polimeru z micelami
 Fig. 2. Examples of geometrical models of surfactant-polymer interactions: a), b) between polymer and free surfactant monomer, c) between polymer and micelles

tryczne struktury kompleksów [15, 23]. W symbolu surfaktanta zaznaczono jego część hydrofilową (głowę) oraz hydrofobową (ogon).

W wypadku niewielkiej liczby zaadsorbowanych cząstek surfaktantów polimer zachowuje swą natywną postać (rys. 2a). Zwiększenie stężenia surfaktanta powoduje rozwijanie się łańcuchów polimeru (rys. 2b). Zmiana konformacji jest szczególnie istotna wówczas, gdy z polimerem oddziałują także micelle (rys. 2c) [16, 24]. Jeśli PVP tworzy kompleksy z surfaktantami jonowymi (anionowymi), to oddziaływania elektrostatyczne naładowanej miceli mogą być tak silne, że łańcuch polimerowy przyjmie kształt sztywnego pręta [24]. Tworzenie micel na „powierzchni” łańcucha polimeru (rys. 2c) przebiega według mechanizmu zbliżonego do mechanizmu tworzenia micel w fazie powierzchniowej

wej i objętościowej [25]. Decydującą rolę odgrywa tu efekt hydrofobowy, a istotny wkład w entalpię swobodną wnosi czynnik entropowy [24]. Tworzą się konformacje przestrzenne, ograniczające lub eliminujące kontakt z wodą hydrofobowych części jonowych surfaktantów (rys. 2c).

Ze względu na rodzaj przewidywanych aplikacji istotne jest, aby kompleksy tworzyły się na granicy faz hydrofilowej i hydrofobowej oraz na granicy ciało stałe-roztwór, np. w wypadku szamponów na granicy powierzchnia włosy-roztwór. Brak danych literaturowych określających rodzaj oddziaływań surfaktantów z polimerami w fazie powierzchniowej oraz tworzących się w tej fazie struktur. Należy sądzić, że procesy te mają zbliżony do siebie charakter, z uwzględnieniem specyficznej interakcji z powierzchnią międzyfazową. Na granicy faz ciało stałe-roztwór (np. włosy-roztwór) proces adsorpcji może być jednak zdecydowanie bardziej skomplikowany. Obecność na powierzchni ciał stałych centrów aktywnych stwarza możliwość formowania specyficznych konformacji łańcuchów w fazie powierzchniowej. Na tym etapie badań, uwzględniając ich cel aplikacyjny, można założyć, że mechanizm tworzenia adduktów PVP z SDS w fazie powierzchniowej jest zbliżony do mechanizmu procesu przebiegającego w fazie objętościowej (rys. 2).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Surowce podstawowe:

- poliwinylpirolidon (PVP), wg nomenklatury INCI: Polyvinylpyrrolidone, o różnym stopniu polimeryzacji PVP90, PVP450, PVP14400 (BASF) – substancja aktywna;
- dodecylosiarczan sodu (SDS), wg nomenklatury INCI: Sodium laureth sulfate (PCC Exol SA) – anionowy surfaktant.

Surowce pomocnicze (nazwy wg nomenklatury INCI):

- Cocamidopropyl betaine (BASF) – anionowy surfaktant;
- Sodium chloride (Donauchem) – regulator lepkości;
- Polyquaternium 16 (BASF) – kondycjoner;
- Phenoxyethanol, ethylhexylglycerin (Schulke Mayer) – konserwant;
- Xanthan gum (KELCO) – modyfikator reologii;
- D-panthenol (BASF) – substancja aktywna;
- Rosmarinus officinalis (Rosemary) leaf oil (Avicenna Oil) – substancja aktywna;
- Disodium EDTA (MERCK) – substancja chelatująca;
- Citric acid (Donauchem) – regulator pH;
- Limonene, linalool (CPL Aromas) – składniki kompozycji zapachowej.

Szampon odniesienia (S1) wg INCI zawierał: aqua, **sodium laureth sulfate**, cocamidopropyl betaine, sodium chloride, polyquaternium 16, phenoxyethanol, ethylhexylglycerin, xanthan gum, D-panthenol, Rosmarinus officinalis (rosemary) leaf oil, disodium EDTA, citric acid, limonene, linalool.

Szampon oryginalny (S2) wg INCI zawierał: aqua, **sodium laureth sulfate**, cocamidopropyl betaine, sodium chloride, polyquaternium 16, phenoxyethanol, ethylhexylglycerin, xanthan gum, D-panthenol, Rosmarinus officinalis (rosemary) leaf oil, **PVP90**, disodium EDTA, citric acid, limonene, linalool [26].

Szampon rynkowy (S3, produkt renomowanej firmy ze średniej półki cenowej) wg INCI zawierał: aqua, **sodium laureth sulfate**, cocamidopropyl betaine, sodium chloride, Camellia sinensis left extract, Cucumis sativus fruit extract, glycerin, guar hydroxypropyltrimonium chloride, parfum, maltodextrin, disodium EDTA, propanediol, PPG-12, citric acid, sodium hydroxide, sodium benzoate, butylphenyl methylpropional, geraniol, hexyl cinamal, limonene, linalool.

Otrzymywanie szamponu oryginalnego

Recepturą ilość wody umieszczoną w mieszalniku podgrzewano do temp. 70 °C. Następnie dodawano EDTA, konserwant i gumę ksantanową. Dokładnie mieszano. Kolejno dodano: PVP, SDS, cocamidopropyl betaine, polyquaternium 16, całość mieszano do uzyskania homogennej mieszaniny. Schładzano do temp. 40–45 °C, po czym, powoli mieszając, dodawano pozostałe recepturowe substancje aktywne oraz kompozycję zapachową. Układ schładzano do temperatury pokojowej, wolno mieszając. pH mieszaniny doprowadzano do wartości 5,5–6,0 za pomocą dodatku kwasu cytrynowego.

Metodyka badań

Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe (σ) jest jednym z głównych kryteriów oceny aktywności powierzchniowej związków. Wartość σ określano metodą wiszącej kropli, polegającą na pomiarze siły potrzebnej do rozdzielenia kropli z pierścieniem. Pomiar wykonano przy użyciu tensjometru Lauda TD 1 C.

Lepkość dynamiczna

Lepkość dynamiczną mierzono za pomocą aparatu Brookfield DV III + ULTRA wiskozymetr-reometr, wrzeciono typu T, przystawka Helipath. Odczytu lepkości dokonano po upływie 3 sekund od chwili uruchomienia urządzenia w stałej temp. 25 °C i przy stałej prędkości obrotowej trzpienia 10 obr./min.

Pianotwórczość

Właściwości pianotwórcze badano z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody Rossa-Milesa. Oznaczenie polegało na pomiarze objętości słupa piany wytworzonej przez swobodny wypływ 500 cm³ wodnego roztworu badanych związków z wysokości 450 mm na powierzchnię

tego samego roztworu. Następnie po 30 s, 1 min, 3 min, 5 min i 10 min mierzono objętości wytworzonego słupa piany w termostатовanej kolumnie pianowej. Zdolność pianotwórczą (X) wyrażono w cm³. Wskaźnik trwałości piany (Y) obliczano wg wzoru (1):

$$Y = \frac{V_1}{V_2} \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdzie: V_1 – objętość piany mierzona po upływie 1 min (cm³), V_2 – objętość piany mierzona po upływie 10 min (cm³).

Liczba zeinowa

Miarą potencjału drażniącego wyrobów kosmetycznych jest zawartość azotu w analizowanych wodnych roztworach. nierozpuszczalne białko kukurydzy (zeina) jest solubilizowane przez surfaktanty zawarte w wyrobie kosmetycznym w temp. 35 °C. Zawartość azotu w próbkach oznaczano metoda Kiejdahla przy użyciu aparatu Kjeltac 8100 firmy Foss. Proces mineralizacji prowadzono przez 1 h w bloku grzewczym w temp. 420 °C.

Zawartość azotu w 100 cm³ badanej próbki obliczano według następującego wzoru (2):

$$Z = (10 - V_{\text{NaOH}}) \cdot 0,7 \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie: Z – zawartość (mg) azotu w 100 cm³ badanego produktu, 10 – objętość 0,05 N kwasu siarkowego wprowadzanego do odbieralnika (cm³), V_{NaOH} – objętość 0,05 N wodorotlenku sodu zużytego do miareczkowania (cm³), 0,7 – przelicznik.

Liczbę zeinową [LZ (mg/100 cm³)] obliczano zgodnie ze wzorem (3):

$$LZ = Z_1 - Z_2 \quad (3)$$

gdzie: Z_1 – zawartość azotu oznaczanego w przesączu środka myjącego traktowanego zeiną, Z_2 – zawartość azotu oznaczonego w 10 % roztworze środka myjącego.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

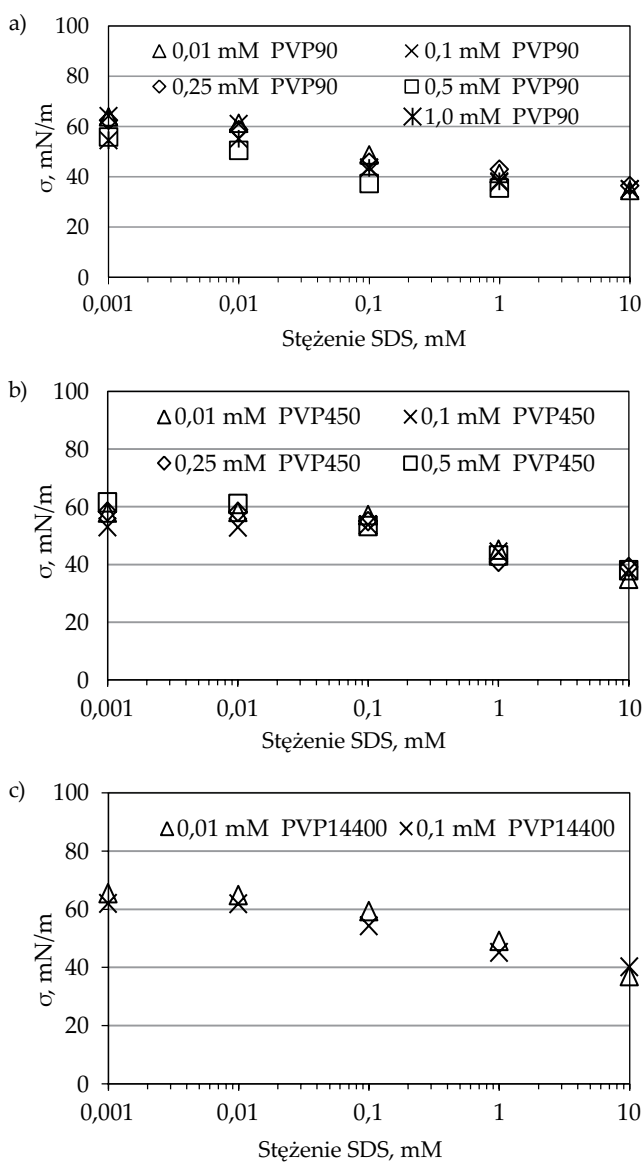
Stężenia wodnych roztworów alkilosiarczanu sodu z poliwinylpirolidonem

Roztwory poliwinylpirolidonu PVP90, PVP450 i PVP14400 przygotowywano metodą wagową. Do roztworów o stężeniu PVP: 0,01, 0,10, 0,25, 0,50 i 1,00 mmol/dm³ wprowadzano roztwory SDS. Stężenie środka powierzchniowo czynnego w gotowym roztworze wynosiło, odpowiednio, 0,001, 0,010, 0,100, 1,000, 10,000 mmol/dm³ (tabela 1).

PVP450 o stężeniu 1 mmol/dm³ oraz PVP14400 o stężeniach 0,25, 0,50, 1,00 mmol/dm³ nie rozpuszczały się w wodzie, dlatego w wypadku tych układów nie wykonano pomiarów.

T a b e l a 1. Stężenia roztworów poliwinylpirolidonu z surfaktantami**T a b e l e 1.** Concentrations of solutions of polyvinylpyrrolidone with surfactants

Stężenie PVP mmol/dm ³	Stężenie PVP90 %	Stężenie PVP450 %	Stężenie PVP14400 %	Stężenie SDS mmol/dm ³	Stężenie SDS %
0,01	0,01	0,05	1,60	0,001	0,00003
0,10	0,10	0,50	16,00	0,010	0,00030
0,25	0,25	1,25	Nie wykonano badań	0,100	0,00300
0,50	0,50	2,50	Nie wykonano badań	1,000	0,03000
1,00	1,00	Nie wykonano badań	Nie wykonano badań	10,000	0,30000



Rys. 3. Zależność napięcia powierzchniowego wodnych roztworów poliwinylpirolidonu o stopniu polimeryzacji: a) 90, b) 450, c) 14 400 od zawartości dodecylosiarczanu sodu (SDS); napięcie powierzchniowe wody 72 mN/m

Fig. 3. Dependence of surface tension on sodium dodecyl sulfate (SDS) concentration in aqueous solutions of polyvinylpyrrolidone with degree of polymerization of: a) 90, b) 450, c) 14 400; the surface tension for water is 72 mN/m

Aktywność powierzchniowa

Miarą aktywności powierzchniowej roztworu jest jego napięcie powierzchniowe (σ). Wartości napięcia powierzchniowego roztworów PVP malały wraz ze wzrostem stężenia: PVP90 – z 55 do 50 mN/m w zakresie stężeń od 0,01 do 1,00 mmol/dm³, PVP450 – z 53 do 48 mN/m w zakresie stężeń od 0,01 do 0,50 mmol/dm³. W wypadku PVP14400 w przedziale stężeń od 0,01 do 0,10 mmol/dm³ nastąpił wzrost napięcia powierzchniowego z 60 do 61 mN/m.

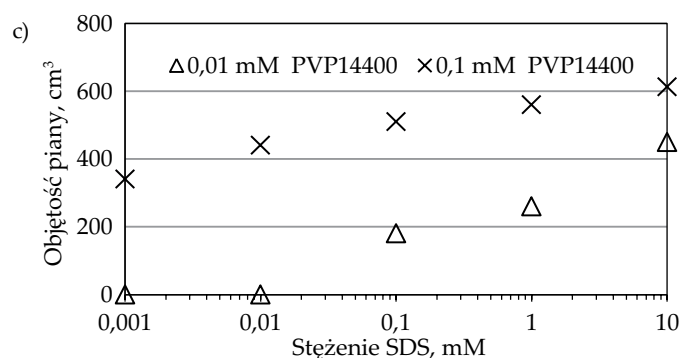
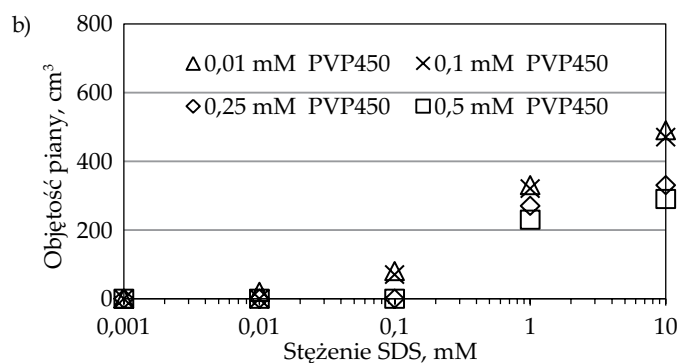
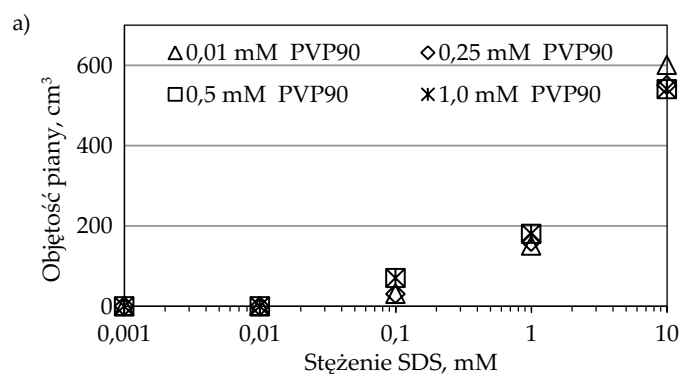
Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że stosowane w badaniach polimery niezbyt skutecznie obniżają napięcie powierzchniowe wody (rys. 3).

Zależność σ od stężenia roztworów PVP z udziałem SDS ma charakter monotoniczny. Wraz ze wzrostem stężenia SDS wartość σ się zmniejsza nawet poniżej 40 mN/m. Najmniejszą wartość, ok. 34,5 mN/m, wykazywał roztwór PVP90 o stężeniu 0,01 mmol/dm³ z udziałem SDS o stężeniu 10 mmol/dm³. Można stwierdzić, że zdolność roztworów PVP zawierających SDS do tworzenia fazy powierzchniowej, a więc i filmu na powierzchni włosów jest większa niż roztworów PVP, co predestynuje roztwory PVP z surfaktantami do zastosowania jako bazy szamponów.

Pianotwórczość

Pianotwórczość roztworów jest określana przez zdolność pianotwórczą mierzoną objętością wytworzonej piany i jej trwałością. Otrzymane wyniki przedstawiają rys. 4 i rys. 5.

Objętość wytworzonej piany (rys. 4) roztworów PVP90 i PVP450 zwiększa się wraz ze wzrostem udziału SDS po przekroczeniu stężenia SDS 0,10 mmol/dm³ (rys. 4a i 4b) i w niewielkim stopniu zależy od stężenia polimeru. Odmiennie zachowują się roztwory polimerów o najwyższym stopniu polimeryzacji (PVP14400, rys. 4c). W tym wypadku obserwuje się zdecydowany wpływ stężenia poliwinylpirolidonu na pianotwórczość (rys. 4c). Zdecydowanie większą zdolność pianotwórczą wykazują roztwory PVP14400 o stężeniu 0,10 mmol/dm³. Już w warunkach stężenia SDS 0,001 mmol/dm³ objętość wytworzonej piany wynosi 340 cm³, a gdy stężenie SDS jest maksymalne (10 mmol/dm³) objętość wytworzonej piany jest równa 612 cm³. Podobne zależności można zaobserwować w wypadku trwałości piany (rys. 5).

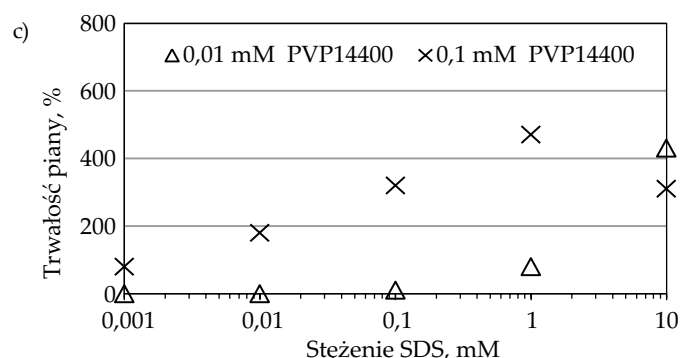
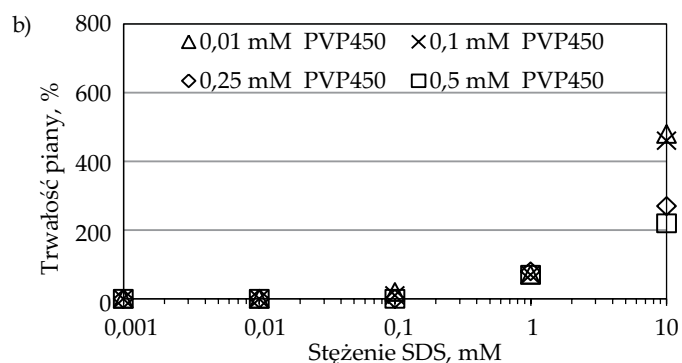
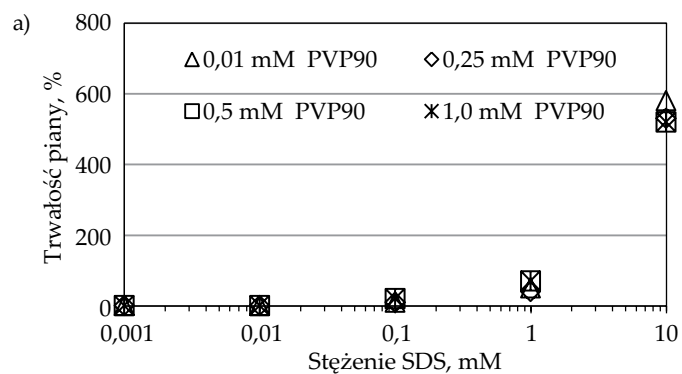


Rys. 4. Zależność objętości wytworzonej piany od stężenia dodecylosiarczuanu sodu (SDS) w wodnych roztworach poliwinylpirolidonu o stopniu polimeryzacji: a) 90, b) 450, c) 14 400

Fig. 4. Dependence of foamability on sodium dodecyl sulfate (SDS) concentration in aqueous solutions of polyvinylpyrrolidone with degree of polymerization of: a) 90, b) 450, c) 14 400

Trwałość piany wytworzonej w roztworach PVP90 i PVP450 zwiększa się, gdy stężenie SDS w układzie osiąga wartość 1 mmol/dm³ (rys. 5a i 5b). W wypadku roztworów PVP14400 istotny wpływ ma stężenie polimeru (rys. 5c). Trwałość piany roztworów PVP14400 o stężeniu 0,1 mmol/dm³ zwiększa się już w przedziale stężenia SDS 0,001–1 mmol/dm³, a następnie spada. Trwałość piany roztworów PVP14400 o stężeniu 0,01 mmol/dm³ zwiększa się natomiast dopiero wówczas, gdy stężenie SDS jest równe 1 mmol/dm³.

Stwierdzono, że obecność surfaktantów w roztworach PVP korzystnie wpływa na wielkości charakteryzujące ich pianotwórczość. W przewidywanych zastosowaniach (szampony) jest to ważna cecha wpływająca na ocenę tego rodzaju kosmetyków. W opinii konsumentów szampony powinny tworzyć obfitą i trwałą pianą.



Rys. 5. Zależność trwałości piany wytworzonej w wodnych roztworach poliwinylpirolidonu o stopniu polimeryzacji: a) 90, b) 450, c) 14 400 od stężenia dodecylosiarczuanu sodu (SDS)

Fig. 5. Dependence of foam stability on sodium dodecyl sulfate (SDS) concentration in aqueous solutions of polyvinylpyrrolidone with degree of polymerization of: a) 90, b) 450, c) 14 400

Potencjał drażniący

Podany skład szamponu oryginalnego (S2) opracowano na podstawie doświadczeń własnych. Zoptymalizowano skład ilościowy bazy myjącej. Wybrane wyniki badań szamponów zawierających PVP o różnym stopniu polimeryzacji przedstawiono w tabeli 2.

Z naukowego i aplikacyjnego punktu widzenia interesująca jest interakcja PVP z anionowymi surfaktantami (np. SDS) prowadząca do obniżenia potencjału drażniącego środków powierzchniowo czynnych (SPC). Wyznaczono liczbę zeinową wodnych roztworów PVP z udziałem SDS o różnym udziale procentowym składników (tabela 3). Uzyskane wyniki porównano z wartością LZ odpowiadającą 10% roztworowi dodecylosiarczuanu sodu

T a b e l a 2. Wyniki badań szamponów zawierających poliwinylpyrrolidon o różnym stopniu polimeryzacji**T a b l e 2.** Test results for shampoos containing polyvinylpyrrolidone with different degree of polymerization

Cecha	PVP90/SDS	PVP450/SDS	PVP14400/SDS
Konsystencja	Jednorodna	Jednorodna, opalizująca	Zbyt gęsta, rozwarstwa się
Lepkość w 25 °C, mPa · s	5450	6428	12 000
pH 1 % roztworu wodnego	5,5	6,0	6,2
Zdolność pianotwórcza, cm ³	510	470	320

T a b e l a 3. Liczba zeinowa (LZ) roztworów PVP i SDS oraz szamponów oryginalnego, odniesienia i rynkowego**T a b l e 3.** Zein number (ZN) of PVP and SDS solutions and shampoos original, reference and commercial

Badany roztwór	Względny udział	Liczba zeinowa mg N/100 cm ³
SDS	10 %	589
SDS	1 %	221
PVP90	10 %	0
PVP450	10 %	0
PVP14400	10 %	0
10 % SDS : 10 % PVP90	10 : 1	465
10 % SDS : 10 % PVP450	10 : 1	477
10 % SDS : 10 % PVP14400	10 : 1	465
1 % SDS : 1 % PVP90	10 : 1	163
1 % SDS : 1 % PVP450	10 : 1	165
1 % SDS : 1 % PVP14400	10 : 1	165
Szampon odniesienia S1	10 % SDS	412
Szampon odniesienia S1	1 % SDS	143
Szampon oryginalny S2	10 % SDS : 10 % PVP90 10 : 1	325
Szampon oryginalny S2	1 % SDS : 1 % PVP90 10 : 1	111
Szampon rynkowy S3	Zawartość SPC – brak danych producenta	493

T a b e l a 4. Korelacja między liczbą zeinową a działaniem drażniącym związku**T a b l e 4.** Relationship between zein number and irritating action of the compounds

Liczba zeinowa mg N/100 cm ³	Ocena badanego związku
< 200	Niedrażniący
200–400	Umiarkowanie drażniący
> 400	Silnie drażniący

(ze względu na udział w recepturze ramowej) oraz 1 % roztworowi SDS (ze względu na przewidywane stężenie aplikacyjne).

Potwierdzono, że obecność PVP w roztworach SDS zdecydowanie zmniejsza ich potencjał drażniący.

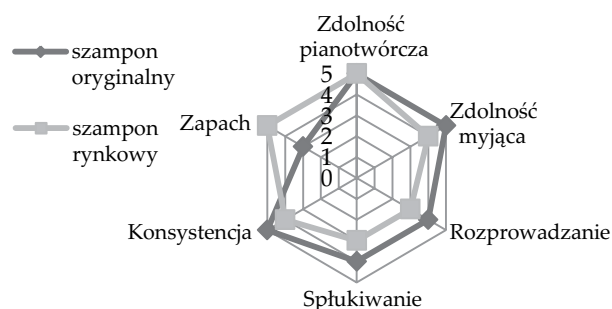
Wprowadzenie 10 % wodnego roztworu PVP do 10 % wodnego roztworu SDS w stosunku 1 : 10 spowodowało zmniejszenie liczby zeinowej o 21 % w wypadku PVP90, 19 % – PVP450 oraz 21 % – PVP14400. To korzystne obniżenie potencjału drażniącego jest efektem tworzenia kompleksów PVP z SDS w roztworach wodnych.

Oznaczona liczba zeinowa szamponu rynkowego (S3), według deklaracji producenta łagodnego dla skóry głowy, wynosiła 493 mg N/100 cm³. Liczba zeinowa opracowanego wg własnej receptury, oryginalnego szamponu (S2) wynosiła 325 mg N/100 cm³, tj. o 21 % mniej niż LZ szamponu odniesienia (S1). Wartość LZ szamponu S2 w stężeniu aplikacyjnym wynosiła 111 mg N/100 cm³, można więc zaliczyć go do preparatów niedrażniących. Zależność między liczbą zeinową a właściwościami drażniącymi anionowych związków powierzchniowo czynnych zestawiono w tabeli 4 [27].

Badania aplikacyjne

Do badań aplikacyjnych wybrano, jako najbardziej korzystny, szampon z udziałem PVP90, wykazujący stabilność formy, względnie niski potencjał drażniący, dobrą pianotwórczość i niewielkie pH. Metodą profilowania sensorycznego przeprowadzono analizę sensoryczną, umożliwiającą ilościowe określenie jakości szamponów. Ocenie poddano ich następujące cechy: zapach, konsystencję, łatwość rozprowadzania, zdolność pianotwórczą, zdolność myjącą, łatwość spłukiwania. Ocenie przypisano następującą skalę punktową:

Nota	1	2	3	4	5
Poziom jakości	zły	niedostateczny	dostateczny	dobry	bardzo dobry



Rys. 6. Profilogramy szamponów oryginalnego i rynkowego
Fig. 6. Sensory profile of original and commercial shampoos

Wyniki oceny szamponu oryginalnego i rynkowego przedstawiono na rys. 6.

Na podstawie przedstawionego profilogramu (rys. 6) można stwierdzić, że szampon oryginalny i szampon rynkowy mają porównywalne cechy sensoryczne.

PODSUMOWANIE

Kosmetyki dopuszczone do obrotu handlowego są bezpieczne w stosowaniu, jednak szczególnie u osób o wrażliwej skórze mogą powodować podrażnienia. Często działanie drażniące przypisuje się surfaktantom jonowym, np. alkilosiarczanom, które są powszechnie stosowanymi, efektywnymi składnikami kosmetyków myjących.

W celu zmniejszenia efektu nadmiernego wysuszenia skóry, a w konsekwencji zmniejszenia drażniącego działania kosmetyków, do receptur wprowadza się składniki reatłuszczające. Wynik takiego działania nie jest jednak jednoznaczny, ponieważ wysuszające skórę surfaktanty są antagonistami składników reatłuszczających. W niniejszej pracy działanie drażniące dodecylosiarczanu sodu (SDS) ograniczano za pomocą dodatku wodnych roztworów poliwinylpirolidonu (PVP) o różnym stopniu polimeryzacji (PVP90, PVP450, PVP14400), tworzącego kompleksy z SDS. Na podstawie zmniejszonej liczby zainowej stwierdzono korzystny wpływ poliwinylpirolidonu na potencjał drażniący roztworów dodecylosiarczanów. Roztwory poliwinylpirolidonu z SDS wykazywały stabilność, względnie niskie napięcie powierzchniowe, tworzyły obfitą i trwałą pianę.

Na podstawie wyników badań opracowano recepturę szamponu (szampon oryginalny), a jego wybrane właściwości porównano z właściwościami szamponu rynkowego ze średniej półki cenowej, przeznaczonego dla wrażliwej skóry głowy. Ocena charakterystyk fizykochemicznych i sensorycznych wskazuje, że oba szampony mają porównywalne właściwości użytkowe, przy czym potencjał drażniący szamponu oryginalnego jest znacznie mniejszy.

LITERATURA

- [1] Bühler V.: "Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals", Springer, Berlin, Heidelberg, New York 2005, str. 1.
- [2] Sobczak M., Olędzka E., Kołodziejski W.L., Kuźmicz R.: *Polimery* **2007**, 52, 411.
- [3] "Hairy's Cosmetology" 8th edition (red. Rieger M.M.), ISBN 0-8206-03-72-4.
- [4] Mintel Report – Body care products, UK 2009.
- [5] Butt H.J., Graf K., Kappl M.: "Physics and Chemistry of Interfaces; Surfactants, Micelles, Emulsions and Foams", Wiley-VCH, 2006, str. 246.
- [6] Hilgers T., Ophüls A., Bohnen J.: *Tenside Surfactants Detergents* **2007**, 44, 6.
<http://dx.doi.org/10.3139/113.100322>
- [7] Takagi Y., Shimizu M., Morokuma Y. i in.: *International Journal of Cosmetic Science* **2014**, 36, 305.
<http://dx.doi.org/10.1111/ics.12127>
- [8] Patel A.R., Joshi V.Y.: *Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists* **2008**, 9, 583.
<http://dx.doi.org/10.1208/s12249-008-9093-1>
- [9] Ananthapadmanabhan K.P., Yang L., Vincent C.: *Cosmetic Dermatology* **2009**, 22, 307.
- [10] Kamide R., Misery L., Perez-Cullell N. i in.: *Journal of Dermatology* **2013**, 40, 177.
<http://dx.doi.org/10.1111/1346-8138.12027>
- [11] Corazza M., Lauriola M.M., Zappaterra M. i in.: *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology* **2010**, 24, 1.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1468-3083.2009.03349>
- [12] Gnatowski A., Suberlak O., Koszkuł J.: *Composites PTMK* **2006**, 4, 66.
- [13] Chari K., Lenhart W.C.: *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, 137, 204.
- [14] Shinyashiki N., Imoto D., Yagihara S.: *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 2181.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp065414e>
- [15] Fechner M., Koetz J.: *Langmuir* **2013**, 29, 7600.
<http://dx.doi.org/10.1021/la401576q>
- [16] Bell C.G., Breward C.J.W., Howell P.D. i in.: *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 350, 486.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.020>
- [17] Suci A.N., Iwatsubo T., Matsuda M., Nishino T.: *JSME International Journal Series C* **2004**, 47, 199.
<http://dx.doi.org/10.1299/jsmec.47.199>
- [18] Dan A., Chakraborty I., Ghosh S. i in.: *Langmuir* **2007**, 23, 7531. <http://dx.doi.org/10.1021/la700557m>
- [19] Prasad M., Palepu R., Moulik S.P.: *Colloid and Polymer Science* **2006**, 284, 871.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00396-005-1453-8>
- [20] Mangiapia G., Berti D., Baglioni P. i in.: *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 9772.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp0495388>
- [21] Tajik B., Sohrabi B., Amani R., Hashemianzadeh S.M.: *Colloids and Surfaces A* **2013**, 436, 890.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.07.026>
- [22] Staples E., Tucker I., Penfold J. i in.: *Langmuir* **2002**, 18, 5139.
<http://dx.doi.org/10.1021/la011863o>
- [23] Dan A., Ghosh S., Moulik S.P.: *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 3617.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp077733r>
- [24] Miyake M., Kakizawa Y.: *Journal of Cosmetic Science* **2010**, 61, 289.
- [25] Chatterjee S., Prajapati R., Bhattacharya A., Mukherjee T.K.: *Langmuir* **2014**, 30, 9859.
<http://dx.doi.org/10.1021/la5022615>
- [26] *Zgłosz. pat.* P-410 669 (19.12.2014).
- [27] Cohen L., Soto F., Malgarejo A., Roberts D.W.: *Journal of Surfactants and Detergents* **2008**, 11, 181.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11743-008-1069-3>