

Felületaktív polimerek és speciális viaszok a kozmetikában

Tárgyszavak: polimer; felületaktív anyag; blokk-kopolimer; szolubilizálás; szintézis; intelligens anyagok; szilikonviaszok; krémek; rúzsok; naptejek.

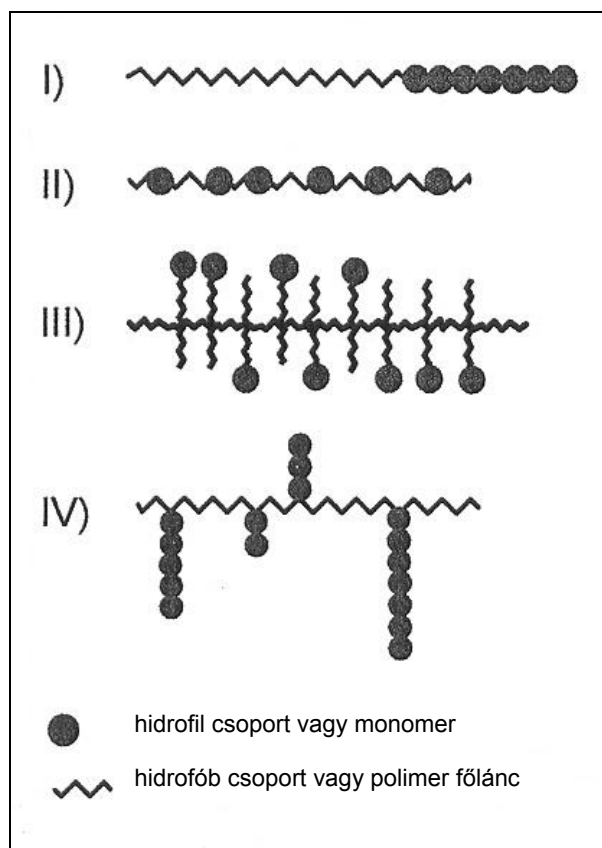
A polimer felületaktív anyagok

A polimer felületaktív anyagok a kismolekulás analógokhoz hasonlóan hidrofil és hidrofób molekularészleteket tartalmaznak, és többnyire (bár nem mindig) vízben oldható anyagok. Felületaktív anyagokat már régóta használnak tulajdonságmódosító adalékként, pl. reológiai módosító anyagként, szeparációs segédanyagként, kicsapódást meggátló anyagként, antisztatikumként vagy detergensként. Ezek többsége azonban vagy kismolekulájú anyag, vagy legfeljebb oligomer volt – az utóbbi időben azonban megnőtt a polimer felületaktív anyagok iránti érdeklődés. *A polimerek tervezhető szerkezete rendkívül sokféle megoldást tesz lehetővé viszonylag egyszerű építőkövek alkalmazásával. A hidrofób/hidrofil arány folyamatosan változtatható. Az eddigi polimer felületaktív anyagok többsége blokk-kopolimer volt, azon belül is poli(etilén-oxid)/poli(propilén-oxid) (PEO/PPO) egységekkel (pl. Pluronics). Az újabb és újabb polimerizációs technológiák ma már ennél sokkal bonyolultabb, ugyanakkor szabályozott szerkezetek előállítását teszik lehetővé. A tervezett szerkezetek az alkalmazás feltételeihez alkalmazkodnak, nem csak a topológia, hanem a multifunkcionalitás révén is. Végül, de nem utolsósorban van egy biztonsági szempont is: a polimer felületaktív anyagok rendszerint inertebbek, kevésbé veszélyesek, mint kismolekulájú társaik.*

A polimer felületaktív anyagok különleges jellemzői

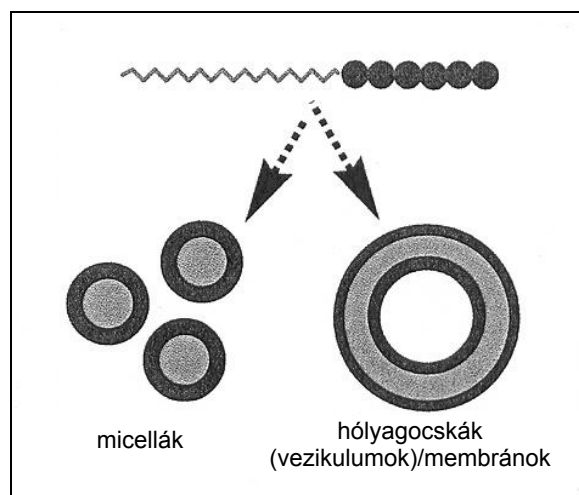
Az 1. ábrán látható néhány polimer felületaktív anyag vázlatos molekulászerkezete. Felmerül a kérdés, hogy mitől különlegesek ezek a molekulák? *A különböző molekuláris jellemzőket (ionos/nem-ionos; hidrofil/hidrofób) úgy lehet kombinálni egyetlen molekulán belül, hogy a legkülönbözőbb poláris/apoláris gradienst hozzák létre. Egyéb jellemzőik:*

- a kritikus micellakoncentráció (CMC) nagyon alacsony, vagy nem is létezik,
- a micellák és aggregátumok nagy hígításnál is stabilak,
- az aggregációs számot tudatosan befolyásolni lehet a makromolekula felépítésével,
- az olyan jellemzőket, amelyek a kismolekulájú felületaktív anyagokban szükségszerűen összekapcsolódnak [pl. a felületaktív jelleg és az oldódást segítő (szolubilizáló) hajlam], külön is optimalizálni lehet,
- egyéb tulajdonságok (pl. a habzás vagy a viszkozitásnövelő hajlam) széles tartományban változtathatók,
- a hidrofób polimerblokk polaritása beállítható, kompatibilitása és szolubilizáló hajlama hozzáigazítható az adott feloldandó anyag jellemzőihez,
- a hatékonyság javításával csökkenteni lehet az adott hatás eléréséhez szükséges felületaktív anyag mennyiségét,
- a felületaktív hatás külső tényezőkkel (pl. hőmérséklet, pH) befolyásolható és tudatosan vezérelhető.



1. ábra Néhány példa a polimer felületaktív anyagok lehetséges szerkezeteire. I) blokk-kopolimer, II) ionén felületaktív anyag, III) „poliszappan”, IV) amfilil ojtott kopolimer

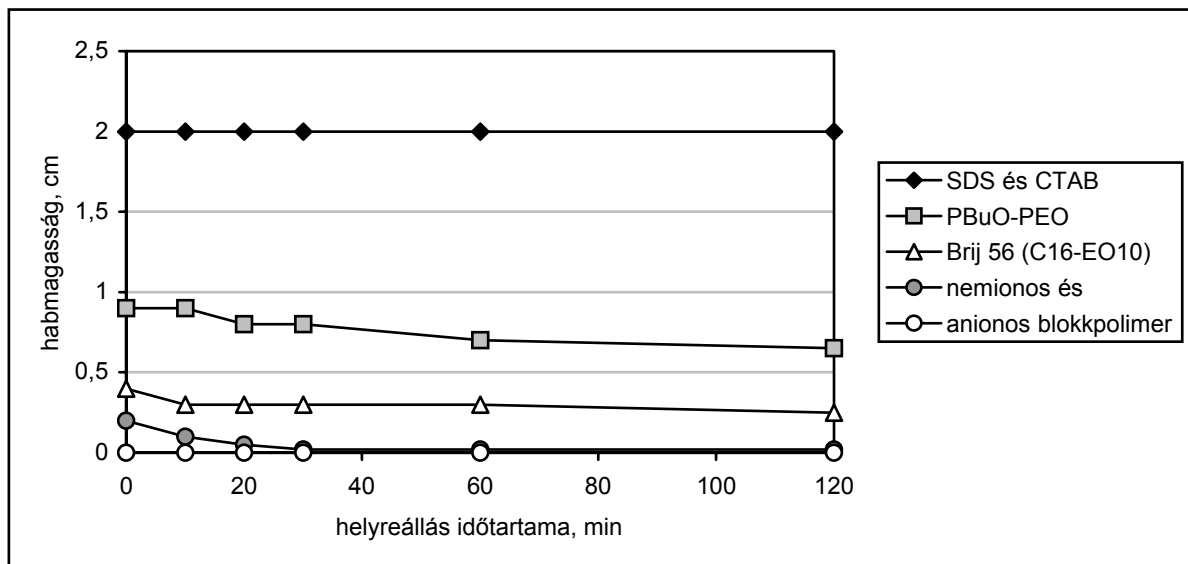
A polimer felületaktív anyagok kismolekulájú társaikhoz képest mennyiségileg és minőségileg is többet kínálnak. A mennyiségi szintre példa a sokkal kisebb szükséges mennyiség, a minőségre pl. a mikroemulziókban elérhető jóval nagyobb stabilitás. A megfelelően tervezett polimer felületaktív anyagokkal vízben nem oldható anyagok (pl. perfluorozott felületaktív anyagok) is szolubilizálhatók. Ha pl. nátrium-perfluoro-dekanoát szuszpenzióhoz megfelelően tervezett makro-felületaktív anyagot, [poli(akril-oxietil–trimetil-ammónium–klorid)-*blokk*-poli[(etilénglikol-metilészter-akrilát)]-ot adnak, a szuszpenzió kitisztul. Olyan stabil komplexek alakulnak ki, amelyek még a dialízis hatásának is ellenállnak. Különösen nagy érdeklődés övezi az amfifil blokk-kopolimerek asszociációs hajlamát vizes oldatokban (2. ábra). Az asszociáció a hidrofíl/hidrofób egyensúlytól (HLB), a polimerek dinamikájától és kinetikájától függ. Megfelelő kinetikai kontroll esetén vagy micellák vagy vezikulumok képződnek, amelyeket duzzasztással többszörös emulzióvá lehet alakítani. Ezt a képességet lehet felhasználni a nanokapszulázásban vagy pl. illatanyagok, gyógyászati hatóanyagok stb. bevitelében. A lassú cseresebesség miatt a hidrofób részbe zárt anyag „befagyottnak” tekinthető. A polimer felületaktív anyagok megfelelő tervezéssel úgy alakíthatók, hogy oldataik viszkozitása nyíró igénybevétel hatására nőjön vagy csökkenjen. Ez nagyon hasznos tulajdonság olyankor, ha a feldolgozás során reverzibilis viszkozitásváltozásra van szükség. Sok esetben (pl. szivattyúval végzett továbbítás során) habzásmentes felületaktív anyagokat igényelnek (a habzás túl sok levegőt visz be a rendszerbe, ami zavaró lehet). A habzást a megfelelő felületaktív anyag megválasztásával szinte nullára lehet csökkenteni (3. ábra).



2. ábra Amfifil blokk-kopolimerek asszociációja oldatban

Polimer felületaktív anyagok tervezési stratégiái

Ahhoz, hogy műszakilag és gazdaságilag is vonzó tulajdonságú felületaktív anyagokat alakítsanak ki, új szintetizáló technikákra van szükség. Használhatnak olyan bevált eljárásokat is, mint pl. az anionos vagy kationos polimerizáció, de ezek a monomerek viszonylag szűk körére korlátozódnak. A gyökös polimerizációban elért legújabb eredmények ma már lehetővé teszik, hogy a kereskedelemben kapható hidrofil és hidrofób monomerek széles körét használják kiindulási anyagként. A kulcsszó a RAFT (reversible addition fragmentation chain transfer), ami ellenőrzött, reverzibilis láncátadásnak felel meg, és nitroxilgyök által közvetített polimerizáció (NMP, nitroxyl mediated polymerisation). Egy másik lehetséges eljárás a könnyen elérhető polimerek kémiai módosítása.



3. ábra Különböző rázott oldatokban mérhető habmagasság az idő és a polimer felületaktív anyag függvényében

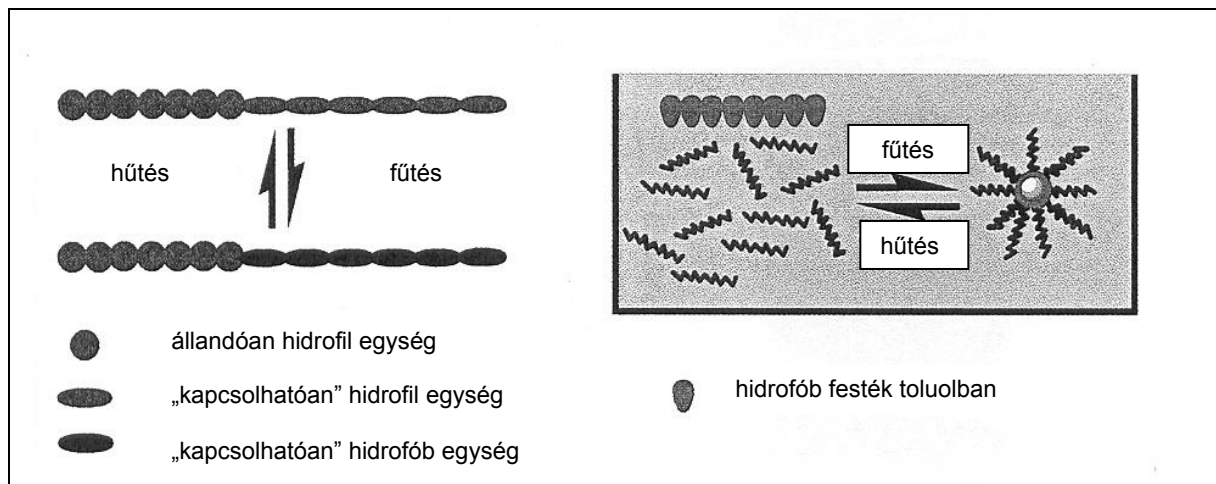
[SDS = nátrium-dodecil-szulfát, CTAB = cetil-trimetil-ammonium-bromid, PBU-PEO = poli(allilalkohol-1,2-butoxilát)-ko-poli(etilén-oxid), Brij 56, nemionos = Pluronic és anionos = poli(butil-akrilát)-blokk-poli(2-akrilamido-2-metil propánszulfonát)]

A biokompatibilis és biodegradálható felületaktív anyagok iránti igény növekedése szélesíti a polipeptidekből és poliszacharidokból nyerhető felületaktív anyagok alkalmazási körét. A poliszacharidok általában nem allergének, és széles választékban állnak rendelkezésre (cellulóz, kitozán, dextrán, pullulán, inulin, hialuronsav, kondroitin-szulfát, keményítő). A keményítő megfelelő rea-

gensekkel jól módosítható. A hidrofobizált pullulán proteinszolubilizáló hatását pl. már vizsgálták. A polipeptidekkel analóg poliaszpartátot biodegradálható, biokompatibilis, környezetbarát polimerként ismerik. Mosószerekben és kozmetikumokban is sikerrel alkalmazták. A hidrofób csoportokkal módosított poliaszpartátokat vizsgálták vízabszorbensként is pl. pelenkákban és egyéb higiéniai eszközökben.

Intelligens felületaktív anyagok

Megfelelően tervezett polimerek alkalmazásával elérhető, hogy a felületaktív hatás csak a megfelelő helyen (pl. a vizes vagy az olajos fázisban) alakuljon ki. A visszanyerési szempontok miatt igény van arra is, hogy a felületaktív hatás csak adott pontokon vagy adott időben alakuljon ki. Ezt hívják „igény szerint kialakított” (SOD) felületaktív anyagnak, ahol a hatás valamilyen külső „ingerre” jön létre vagy szűnik meg. Ez a „kapcsolható” jelleg úgy hozható létre, ha egy hidrofil szegmenst hidrofóbbá tudnak tenni, vagy fordítva (4. ábra).



4. ábra Egy „intelligens” felületaktív anyag sematikus ábrázolása. Szobahőmérsékleten a kopolimer mindkét blokkja hidrofil, nem mutat felületaktív hatást. A hőmérséklet változtatásával az egyik blokk hidrofóbbá változik, létrejön a makro-felületaktív anyag. A folyamat reverzibilis

A poli(nátrium-sztirol-szulfonát) *blokk*-poli(N-akrilóil-pirrolidin) alsó kritikus oldódási hőmérséklete (LCST) alatt pl. kettősen hidrofil kopolimer. LCST (48 °C) fölé hevítve azonban a hidrofil poli(N-akrilóil-pirrolidin) blokk hidrofóbbá válik, kollapszus lép fel, és a létrejövő micellás szerkezet képes lesz szolubilizálni a hidrofób festék/toluol elegyet. Hűtéskor leadja a keverék/toluol elegyet, két külön fázis alakul ki. Ilyen rendszerekkel egyszerűen érhető el költ-

ségmegtakarítás és környezetkímélő megoldás. Ez tipikusan olyan viselkedés, amely kismolekulájú felületaktív anyagokkal alig vagy csak nagyon nehezen érhető el, polimer felületaktív anyagokkal azonban közepes nehézséggel. A kiváltó hatás lehet kémiai vagy fizikai jellegű (pl. hőmérséklet, pH, ionkoncentráció stb.).

Alkilcsoporttal módosított szilikonviasz adalékok kozmetikumokban

A bőrápoló termékekben használnak egy speciális adalékcsoporthoz, az alkilezett szilikonokat, amelyek módosítják a termék reológiáját, a paraffinokhoz hasonlóan alkalmasak nedvességbevitelre, de alkalmazásuk esetén a bőrnek nincs zsíros tapintása. Ezek az adalékok lipofil jellegűek, de ezen belül olyan különleges képességekkel rendelkeznek, amilyenekkel a normál paraffinok nem.

A fésűpolimer jellegű alkilezett szilikonokat platínával katalizált hidroszililezési reakcióval állítják elő, amelynek során az olefin alfa-helyzetben kapcsolódik a szilikonlánchoz. A szilikonviaszok olvadási és oldódási jellemzőit széles tartományban hozzá lehet igazítani az igényekhez a következő paraméterek megfelelő megválasztásával:

- a szilikon főlánc hossza,
- az alkil oldalláncok sűrűsége,
- az alkil oldalláncok hossza.

Az alkil lánc sűrűségének és hosszának változtatásával a viasz olvadáspontja a 35–80 °C tartományban változtatható. A hidrofób jelleg növelhető a 6–45 atomos szénláncok, alkoxi vagy fluorozott alkoxi és alkil láncok bevitelével. Ha viszont PEO/PPO oldalláncokat visznek fel a főláncra, növelhető a hidrofíli jelleg. Bevihetők természetesen egyéb csoportok is (pl. amino- vagy arilcsoportok).

Alkalmazás különböző kozmetikai receptekben

A szilikonkémia és a szerves kémia kombinált használata egy molekulán belül azt eredményezi, hogy lágy, nem zsíros bőrfelület alakul ki, és az adalék jó kompatibilitást mutat olyan szerves adalékokkal, mint az ásványi vagy észteres olajok. Ez teszi lehetővé, hogy változatos recepteket állítsanak össze.

Ismert, hogy az olajok nagyon fontos alkotórészei a kozmetikumoknak. Ezek eloszthatósága határozza meg, hogy milyen könnyen vihetők fel a bőrre. Minél jobban eloszlik az olaj a kozmetikumban, annál könnyebben felvihető az emulzió. Vannak olyan olajok, amelyek könnyen eloszthatók és jól beszívódnak, vannak azonban olyanok is, amelyeket nehéz eloszlatni, és szinte egyáltalán nem szívódnak be a bőrbe. Az olajok összetételének megválasztásával a recept összeállítója meghatározhatja, milyen tapintású legyen a bőr.

Szilikonviaszok alkalmazásával az alapanyagok szélesebb köre használható, és könnyebbé válik a receptek összeállítása. Különösen jó minőségű emulziókat lehet készíteni olyan szilikonviaszokkal, amelyekben hosszú alkiláncok vannak jelen, de a lehető legkisebb mennyiségben.

Magas és alacsony olvadáspontú szilikonviaszok

A szilikonviaszokat alacsony és magas olvadáspontú kategóriákba sorolják, amelyek más és más területen alkalmazhatók. Az *alacsony* (24–45 °C) *olvadáspontú viaszok javítják az olajok bőrön való eloszthatóságát*, és kellemesebb érzetet biztosítanak a bőrön. A hidrofób (alkil) és „szuperhidrofób” (szilikon) alkotók kombinációja egyfajta felületaktív jelleget kölcsönöz ezeknek az anyagoknak. Az olajok csökkenő felületi feszültsége hozzájárul a könnyebb eloszthatósághoz. A *magas* (50–80 °C) *olvadáspontú viaszokat elsősorban rúzsokban használják*, ahol növelik a termék szilárdságát és egyenletességét, ugyanakkor elősegítik a bőrön való eloszthatóságot és javítják a bőrérzetet. A vizsgálatok azt is kimutatták, hogy ezek a rúzsok tartósabbak, nehezebben törődnek le a bőrről.

A szilikonviaszok alkalmazása javítja a konzisztenciát (a rúzs szilárdságát). A magas olvadáspontú szilikonviaszok önmagukban rontanak a diszpergálhatóságot és a bőrérzetet, ezért együtt kell használni őket az alacsony olvadáspontú típusokkal, egyedileg megállapítva az optimális összetételt. A két típust általában összemérhető mennyiségben kombinálva kapják a legjobb eredményeket.

A szilikonviaszok alkalmazása naptejekben

Az utóbbi időben egyre fontosabbá válik az UV-védelem a napozás során. A természet ugyancsak kifejlesztette a maga védelmi mechanizmusát, pl. vékony viaszrétegeket a növények levelein. Ennek fényében logikus megvizsgálni, milyen hatással vannak a szilikonviaszok az UV-abszorberek hatékonyságára és viselkedésére. *Víz-az-olajban (W/O) típusú emulziókat alkalmazó naptejek vízállóságát és napvédő hatékonyságát vizsgálva azt találták, hogy ezek a jellemzők javíthatók magas olvadáspontú szilikonviaszok hozzáadásával. A vízállóság ugyanolyan jó, mint méhviasz alkalmazásakor, csak a bőrérzet kellemesebb, ha szilikonviaszt használnak.*

A **Wacker Silicone** cég *Belsil* márkanévű szilikonviaszai széles körben változtatható paramétereikkel lehetővé teszik a fenti előnyök kiaknázását.

Dr. Bánhegyi György

Storsberg, J.; Laschewsky, A.: Polymer surfactants – novel active agents with exceptional properties. = SÖFW Journal, 130. k. 12. sz. 2004. p. 14–18.

Schwarzwälder, C.; Scheppler, P.; Estermaier, V.: Alkyl-modified silicone waxes as customized additives for cosmetics. = SÖFW Journal, 130. k. 12. sz. 2004. p. 70–76.