

Хмельницький національний університет

Факультет технологій і дизайну

Кафедра хімії та хімічної інженерії

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

Розробка композиційних систем твердих шампунів з удосконаленими
піноутворювальними та структурними характеристиками

Рівень вищої освіти другий магістерський


Галузь знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

Освітня програма Хімічні технології та інженерія

Шифр КвРХТІ.024133.24.06.00


Виконала здобувачка 2 курсу група ХТІм-24-1  Зоряна ЧЕРЕШНЯ

Керівник кандидат техн. наук, доцент  Тетяна ІВАНІШЕНА

Нормоконтролер  Олександр СТРЕМЕЦЬКИЙ

До захисту допускаю:

Завідувач кафедри хімії та хімічної
інженерії

 Ольга ПАРАСКА

19.12.2025

Хмельницький 2025

РЕФЕРАТ

Розробка композиційних систем твердих шампунів з удосконаленими піноутворювальними та структурними характеристиками

Авторка роботи – здобувачка освіти групи ХТІм-24-1 Зоряна ЧЕРЕШНЯ

Керівник роботи – кандидат технічних наук, доцент Тетяна ІВАНІШЕНА

Обсяг пояснювальної записки 76 сторінок, рисунків – 13, таблиць – 21, джерел посилання – 38, графічної частини – 13 слайдів презентації.

Ключові слова: ТВЕРДИЙ ШАМПУНЬ, КОМПОЗИЦІЙНІ СИСТЕМИ, ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ, ПІНОУТВОРЕННЯ, СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ, ЕКОЛОГІЧНІСТЬ, ОПТИМІЗАЦІЯ РЕЦЕПТУРИ.

У кваліфікаційній роботі проведено комплексне дослідження, спрямоване на розробку ефективних композиційних систем твердих шампунів. На основі аналізу сучасного ринку та сировинної бази обґрунтовано вибір компонентів, зокрема комбінації аніонних та амфотерних поверхнево-активних речовин, а також структуроутворювачів. Застосовано метод дробового факторного експерименту для оптимізації трьох ключових чинників рецептури, для виготовлення 9 модельних зразків. Виконано всебічну оцінку фізико-хімічних властивостей отриманих продуктів, включаючи вимірювання піноутворювальної здатності, стійкості піни, твердості, часу розчинення та рН. Результати експерименту піддано статистичній обробці методами дисперсійного аналізу та функції бажаності Гаррінгтона, що дозволило визначити оптимальний склад шампуню, який поєднує високі споживчі характеристики з технологічною стабільністю та екологічною безпекою.

Здобувачка групи ХТІм-24-1

Зоряна ЧЕРЕШНЯ

Дата подання роботи до захисту __.12.25

ЗМІСТ

С.

Вступ.....	3
1 Аналіз сучасного стану розробки та виробництва твердих шампунів.....	6
1.1 Характеристика ринку твердих шампунів та тенденції його розвитку.....	6
1.2 Склад та класифікація твердих шампунів.....	10
1.3 Основні піноутворювальні компоненти: властивості, механізми дії...	16
1.4 Структурутворювальні речовини та допоміжні компоненти.....	21
2 Об'єкти та методи дослідження.....	24
2.1 Об'єкти дослідження.....	24
2.2 Методика розробки композицій твердих шампунів.....	31
2.3 Фізико-хімічні методи дослідження зразків.....	33
2.4 Методи оптимізації експерименту та статистичної обробки результатів.....	37
3 Розробка та дослідження композицій твердих шампунів.....	41
3.1 Розробка базових рецептур твердих шампунів.....	41
3.2 Дослідження впливу складу на піноутворення.....	44
3.3 Вивчення структурних характеристик зразків.....	46
3.4 Оптимізація складу композиційної системи.....	50
3.5 Оцінка ефективності розроблених композицій.....	59
Висновки.....	67
Перелік джерел посилання.....	69
Додаток А	73

ВСТУП

Ринок косметично-доглядових засобів постійно росте та змінюється. У сучасному суспільстві, де зростає усвідомленість екологічної шкоди від щоденного використання хімічних засобів по догляду за волоссям та шкірою, споживачі все частіше надають перевагу органічним продуктам. Саме тому надзвичайно важливо розширювати їх асортимент, доступність та властивості. Це матиме суттєвий позитивний вплив на здоров'я людей, а також сприятиме формуванню більш екологічно відповідальної та сталої економіки.

В Україні, останні роки ринок косметично-доглядових засобів по догляду за волоссям стрімко наповнюється альтернативною конвенційним рідким шампуням – твердим шампунем. Зовні твердий шампунь майже не відрізняється від мила – це такий самий охайний, привабливий сухий брусок. Його колір і текстура можуть варіюватися через різноманітну природу складу поверхнево-активних речовин та додаванню різноманітних доглядових та косметичних інгредієнтів, наприклад активних компонентів, рослинних екстрактів, витяжок, барвників.

Поява такого продукту пов'язана з розвитком еко-тренду, що набув великої популярності у світі. Відсутність пластикової упаковки та натуральний склад роблять твердий шампунь не лише зручним у використанні, а й екологічно відповідальним вибором.

Ринок твердих шампунів все ще не є перенасиченим, і багато брендів лише починають вводити їх у свої лінійки. Це створює сприятливі умови для розробки нових, вдосконалених, ефективних та естетично привабливих композитних формул, що можуть мати конкурентні переваги та завоювати довіру споживачів, які шукають безпечний, ефективний та екологічно чистий засіб для догляду за волоссям.

Розробка композитних систем твердих шампунів є надзвичайно актуальною, оскільки ця сфера знаходиться на перетині глобальних тенденцій сталості та інновацій у косметичних технологіях. Шампунь у твердому вигляді є альтернативною косметичною формою, яка, на відміну від звичайного шампуню

(рідкого), не містить воду як основний інгредієнт у своєму складі, що робить його більш екологічним [1]. Окрім низького вмісту води, очікується, що продукт потребуватиме меншої концентрації речовин з консервуючим ефектом, що матиме позитивний вплив на навколишнє середовище, оскільки деякі молекули, такі як парабени, можуть накопичуватися в морських і прісноводних тваринах [2]. Зменшення потреби в консервуючих інгредієнтах знижує здатність продукту викликати алергічні реакції. Тверді шампуні, як правило, потребують менше пакувальних матеріалів, часто використовують легку, придатну до вторинної переробки упаковку без пластику, таку як папір, що полегшує транспортування та знижує його вартість [3].

Метою кваліфікаційної роботи є розробка композиційних систем твердих шампунів з удосконаленими піноутворювальними та структурними характеристиками та оцінка ефективності розроблених зразків.

Об'єктом дослідження є композиційні системи твердих шампунів.

Предметом дослідження є піноутворювальні та структурні характеристики композицій твердих шампунів.

Завдання кваліфікаційної роботи включають в себе:

- аналіз ринку твердих шампунів та тенденцій його розвитку;
- аналіз сировинних матеріалів, що використовуються при виробництві твердих шампунів та їх властивостей;
- розробка базових рецептур твердих шампунів;
- проведення дослідження на стабільність та піноутворення розроблених композитних систем;
- оцінка ефективності композитних систем твердих шампунів.

Практичне обґрунтування основних проектних рішень базується на необхідності створення ресурсоефективного та дерматологічно безпечного косметичного засобу, що відповідає сучасним екологічним вимогам. Вибір безводної (твердої) форми продукту зумовлений потребою мінімізації пластикового пакування та консервантів, а також підвищення економічності використання. Формування композиційної основи ґрунтується на пошуку

синергетичного балансу між високим піноутворенням та збереженням фізіологічного рівня рН, що є критичним для здоров'я шкіри голови. Застосування математичного планування експерименту як ключового напрямку досліджень дозволило відмовитися від методу емпіричного перебору, скоротити витрати дороговартісної сировини та точно визначити зону компромісного оптимуму, де досягається максимальна структурна міцність бруска без втрати сенсорних характеристик піни.

Практичне значення роботи полягає у розробці науково обґрунтованої рецептури твердого шампуню з прогнозованими споживчими властивостями, а саме, що дозволяє оптимізувати витрати сировини та отримувати продукт із заданими характеристиками, а також розширити асортимент екологічної продукції, створюючи безпечний та ефективний миючий засіб з фізіологічним рівнем рН та високою економічністю.

Кваліфікаційна робота є самостійним науковим дослідженням, виконаним на основі теоретичних узагальнень, проведених особисто лабораторних експериментів та обробки експериментальних даних.

Кваліфікаційна робота магістра складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку А. Повний обсяг роботи – 76 сторінок. Кваліфікаційна робота містить 21 таблицю, 13 рисунків та 1 додаток. Список використаних джерел складається з 38 найменувань.

1 АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ РОЗРОБКИ ТА ВИРОБНИЦТВА ТВЕРДИХ ШАМПУНІВ

1.1 Характеристика ринку твердих шампунів та тенденції його розвитку

У сучасному суспільстві, де зростає екологічна свідомість щодо шкоди, завданої щоденним використанням хімічних речовин у засобах для догляду за шкірою та волоссям, змінюється і споживча поведінка – люди все частіше віддають перевагу органічній продукції. Розширення асортименту таких продуктів має вирішальне значення, оскільки це не лише позитивно впливає на здоров'я людини, але й сприяє побудові більш сталої економіки.

Шампуні – це продукти, призначені в першу чергу для очищення волосся та шкіри голови (видалення жиру, частинок шкіри, лупи, бруду, забруднюючих речовин та інших забруднюючих частинок). Однак, окрім основних властивостей, формула продукту повинна гарантувати поліпшення зовнішнього вигляду волосся та такі параметри, як легкість розчісування та механічну стійкість [4].

Споживачі часто купують засоби, які можуть спричинити сухість, пошкодження або постійне погіршення стану волосся. Такі продукти зазвичай містять інгредієнти, шкідливі для людини та навколишнього середовища. До них належать нафтопохідні полімери, силікони, пластик і агресивні синтетичні хімічні речовини, а саме сульфати, які можуть бути занадто агресивними для шкіри голови та волосся.

Традиційні шампуні можна вважати менш бажаними через низку екологічних проблем. Основну роль у ефективності роботи шампунів відіграють поверхнево-активні речовини (ПАР) або сурфактанти, оскільки вони виконують основні функції очищення та догляду. Знижуючи поверхневий натяг води, сурфактанти полегшують ретельне змочування та проникнення, забезпечуючи доступ очищувальних агентів до всіх ділянок шкіри голови. Утворення міцел дозволяє інкапсулювати та видаляти жирні залишки, тоді як густа піна сприяє

рівномірному розподілу та приємним сенсорним відчуттям. Крім того, сурфактанти діють як емульгатори, що дає змогу змішувати жирові домішки з водою для легкого змивання. У деяких випадках катіонні сурфактанти забезпечують кондиціонуючий ефект, зменшуючи статичну електрику та покращуючи слухняність волосся [5].

Ринок твердих шампунів зростає, оскільки ці продукти є екологічнішою та зручнішою альтернативою традиційним рідким засобам, що містять менше води та не потребують консервантів. Вони стають популярними завдяки своїй екологічності, зручності, а також натуральному складу, що робить їх привабливими для споживачів, які прагнуть до зменшення використання пластику та хімічних речовин.

Ринок твердих шампунів в Україні є частиною загальної ніші косметики та товарів повсякденного попиту і демонструє стійке, хоча й нішове, зростання, особливо на тлі загального тренду до екологічності та свідомого споживання.

Екологічність та свідоме споживання є головним рушієм зростання. Споживачі все частіше шукають продукти без пластикової упаковки (Zero Waste), які є компактними та мають більш натуральний чи органічний склад. Тверді шампуні, як правило, мають економніше використання та довші терміни придатності, ніж їхні рідкі аналоги, оскільки вони не містять води. Це приваблює споживачів з погляду економічної доцільності та вищої концентрації активних компонентів. Також важливою частиною є попит на продукти, що не містять агресивних хімікатів. Тверді шампуні часто позиціонуються як засоби з м'якшими ПАВ, натуральними оліями та трав'яними екстрактами.

Органічна косметика з'явилася в Європі та США приблизно 15-20 років тому, тоді як в Україні вона почала активно набирати популярність лише у 2014-2015 роках. Натомість натуральна косметика з'явилася на українських полицях ще на початку 2000-х [6].

Основні чинники зростання інтересу до органічної та натуральної косметики такі: відновлення та поступове зростання косметичного ринку;

зростання попиту на більш безпечні та екологічні продукти; активний розвиток інтернет-магазинів і збільшення доступу інтернету.

Споживачі дедалі більше уваги приділяють складу косметичних засобів – вони хочуть чітко розуміти, що саме використовують для догляду за своїм тілом. Завдяки мобільним технологіям люди можуть легко отримати повну інформацію про інгредієнти продукту та робити усвідомлений, обґрунтований вибір.

За даними Data Horizzon Research [7] ринок твердих шампунів, який у 2023 році оцінювався в 13,7 млрд доларів США, за прогнозами зросте до 27,4 млрд доларів США до 2033 року, демонструючи середньорічний темп зростання 7,3% у період 2024 – 2033 років.

Ринок також зазнає значних інновацій у сфері формул та упаковки: бренди все більше зосереджуються на біорозкладних матеріалах і мінімалістичних дизайнах, щоб зменшити негативний вплив на довкілля. Оскільки сталість залишається ключовим трендом у сфері краси та догляду, очікується, що попит на тверді шампуні й надалі зростатиме, підживлюваний як зростаючою обізнаністю споживачів, так і регуляторною підтримкою щодо зменшення пластикових відходів.

Європа вирізняється як зрілий ринок твердих шампунів, який характеризується суворими регуляціями щодо засобів особистої гігієни та високим рівнем екологічної свідомості споживачів. Такі країни, як Великобританія, Німеччина та Франція, є лідерами у впровадженні сталих практик у б'юті-індустрії, що стимулює попит на тверді шампуні, виготовлені з натуральних інгредієнтів та упаковані в екологічно безпечні матеріали.

Європейські споживачі віддають перевагу продуктам з органічними сертифікатами та обирають бренди, які демонструють відповідальність у сфері етичного походження сировини та сталих рішень у пакуванні. Конкурентне середовище регіону включає як великі міжнародні корпорації, так і нішевих виробників, які змагаються між собою через інновації, унікальність продуктів і маркетингові стратегії, що відповідають очікуванням екологічно свідомих покупців [7].

Ринок твердих шампунів в Україні сегментований між трьома основними групами – українські еко-бренди та крафтове виробництво і міжнародні бренди. На сайті інтернет-магазину косметики Make Up, за запитом «твердий шампунь» було доступно більше 400 різноманітних одиниць товару відповідних опису (рис. 1.1).



Рисунок 1.1 – Приклади твердих шампунів на ринку України

1.2 Склад та класифікація твердих шампунів

Тверді шампуні являють собою швидкозростаючу категорію засобів для догляду за волоссям, що характеризується твердою, концентрованою формою та мінімальним вмістом води. Вони вважаються більш стійкою та екологічною альтернативою традиційним рідким шампуням, адже потребують мінімальної упаковки й не вимагають використання пластикових флаконів. Крім того, завдяки значному прогресу у сфері екологічно безпечних формул, у таких продуктах все частіше застосовують нові інгредієнти та сучасні технології створення твердих засобів для очищення.

Будучи безводними композиційними системами, у яких активні та функціональні компоненти об'єднані у компактну тверду форму, склад твердих шампунів базується на комплексі поверхнево-активних речовин, також відомих як сурфактантів, структуроутворювальних і кондиціонувальних компонентів, а також функціональних добавок, що забезпечують очищувальні, доглядові та стабілізаційні властивості.

Класифікувати тверді шампуні можна базуючись на їхньому хімічному складі, функціональному призначенні та цільовому типу волосся. Основні класифікаційні осі включають тип поверхнево-активних речовин (ПАР), функціям активних добавок(захист, ріст, відновлення) та призначення для конкретних типів волосся (жирне, сухе, нормальне) [8].

Косметичні інгредієнти умовно поділяють на кілька основних груп: функціональні, активні, натуральні та синтетичні. Функціональні компоненти забезпечують правильну роботу формули – це емульгатори, загусники, консерванти та інші речовини, що відповідають за текстуру, стабільність і збереження продукту. Емульгатори, зокрема, створюють стабільну межу між водною та жировою фазами. Ефективні або активні інгредієнти надають засобу його основні властивості – зволоження, антивіковий ефект, відновлення чи захист від ультрафіолетового випромінювання. До таких компонентів належать гідратанти, оклюзиви та емоменти. Натуральні інгредієнти походять з природних

джерел – рослин, мінералів чи продуктів тваринного походження. Їх часто вважають більш безпечними та екологічними, хоча вони можуть бути менш стабільними й мати вищий ризик забруднення або викликання алергічних реакцій. Наукові дані свідчать як про їхню ефективність, так і про можливі ризики. Синтетичні інгредієнти, навпаки, забезпечують стабільність, передбачуваність і доступність формул, проте інколи сприймаються як менш «натуральні» або екологічні, навіть попри високу якість і безпеку багатьох із них [9].

Найважливішими частинами складу твердого шампуню є основи для очищення, що складаються з сумішей різних поверхнево-активних речовин і становлять близько 60-80% маси готового виробу. Загалом суміш інгредієнтів твердого шампуню зводиться до головних очищувальних компонентів, структуроутворювачів та активних доглядових компонентів (див. таблицю 1.1) [3].

Таблиця 1.1 – Склад твердого шампуню

№	Складова	Вміст, %
1	Головний ПАР	40-60
2	Вторинні ПАР	10-15
3	Структуроутворювачі	0-15
4	Емульгатори, кондиціонуючі речовини	0-12
5	Активні речовини	0-10
6	Регулятори рН	0-2
7	Барвник/Запашка	0-1
8	Консервант	0-1

Основним викликом для виробників стало заміщення традиційних ПАР новими екологічними сурфактантами або біосурфактантами, які мають забезпечувати не лише ефективність очищення, а й очікувані косметичні

властивості – насамперед гарне піноутворення, що є ключовим для таких продуктів.

Поверхнево-активні речовини класифікуються на чотири основні групи на основі електричного заряду їхньої полярної «голови», що визначає їхню основну функцію у складі засобу (див. таб.1.2) [8].

Таблиця 1.2 – Класифікація ПАР

Тип ПАР	Заряд	Основна роль та характеристики
Аніонні	Негативний	Основні очищувальні агенти; утворюють значну кількість піни.
Катіонні	Позитивний	Часто використовуються як кондиціонуючі агенти; можуть руйнувати клітинні мембрани бактерій, що надає їм антисептичних властивостей.
Амфотерні	Обидва	Амфотерні ПАР використовуються як вторинні (допоміжні) ПАР для покращення м'якості, оптимізації ефективності та зменшення подразнення від аніонних ПАР.
Неіоногенні	Відсутній	М'які ПАР, що комбінуються з іншими для підвищення стабільності та зменшення подразнення.

Загалом, у галузі активно розробляють інноваційні технології швидкого змивання та безводні формули, які потребують мінімуму води або взагалі не потребують її під час використання, що робить засоби для очищення волосся ще більш екологічними та ресурсоефективними [10].

Поверхнево-активні речовини, або сурфактанти – це сполуки, які знижують поверхневий натяг між двома незмішуваними речовинами, наприклад водою та олією. Вони мають гідрофільну та ліпофільну частини, що дає їм змогу взаємодіяти як з полярними, так і з неполярними речовинами [11].

Для досягнення міцності та бажаної текстури твердого шампуню необхідно використовувати затверджувальні компоненти. Жирні кислоти та жирні спирти забезпечують твердий стан бруска. Крім того, воски рослинного походження також можуть застосовуватися як затверджувачі, оскільки вони є складними сумішами спиртів, жирних кислот і естерів, стійких до вологи, окиснення та мікробного розкладання. Вони підвищують стабільність формули, збільшують в'язкість і покращують консистенцію продукту.

Кондиціонуючі компоненти покращують м'якість і блиск волосся, а також полегшують розчісування, що особливо важливо для сухого та пошкодженого волосся. В твердих шампунях такими інгредієнтами найчастіше є рослинні олії та натуральні масла. Вони компенсують знежирювальну дію поверхнево-активних речовин, запобігаючи пересушуванню волосся. Проте їх потрібно додавати в чітко визначених кількостях: достатніх для живлення волосся, але таких, що не зменшують твердість бруска.

Залежно від призначення шампуню до формули можуть додаватися різні види компонентів. Вони підбираються відповідно до потреб певного типу волосся: жирного, сухого, схильного до лупи, чутливого або нормального. До таких інгредієнтів можуть належати: гумектанти, емоменти, протеїни, глини, рослинні екстракти та інші спеціалізовані добавки. Ефірні олії використовують для надання шампуню приємного натурального аромату. Крім запаху, ефірні олії створюють тривалий освіжаючий ефект, надають волоссю блиск і допомагають у кондиціонуванні [3].

Тверді шампуні є альтернативною формою косметичного засобу, яка, на відміну від традиційних рідких шампунів, не містить воду як основний інгредієнт, що робить їх значно більш екологічними. Завдяки низькому вмісту води такі продукти зазвичай потребують меншої кількості консервантів. Це позитивно впливає на довкілля, адже деякі консервувальні речовини, зокрема парабени, здатні накопичуватися у морських та прісноводних організмах [2].

Зменшення потреби у консервантах також є перевагою з точки зору здоров'я людини, оскільки знижує ризик контактного дерматиту та інших алергічних реакцій, які можуть провокувати певні консерванти.

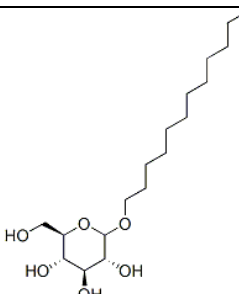
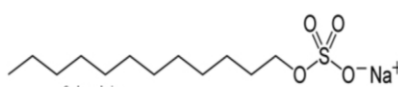
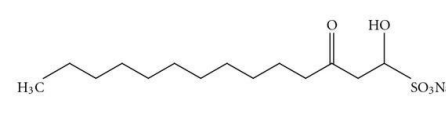
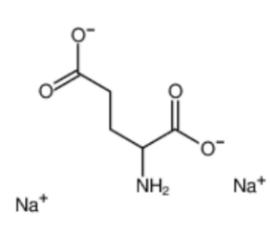
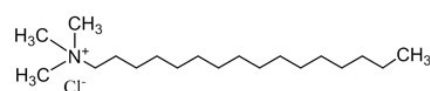
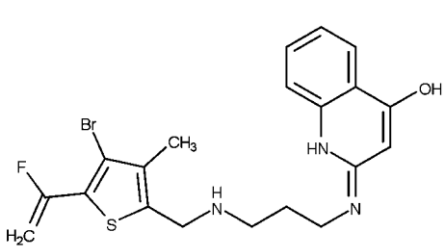
Тверді шампуні усувають потребу у пластиковій упаковці (пляшках), що значно зменшує утворення відходів. Паперова упаковка є кращою за пластикову, оскільки вона походить із відновлюваного ресурсу і легко переробляється. У даних звіту оцінки життєвого циклу інгредієнтів шампунів від Європейської Комісії – коефіцієнт переробки паперової упаковки становить 81% порівняно з пластиковою [12].

Для подальшого дослідження було зібрано та систематизовано інгредієнтний склад найпоширеніших твердих шампунів, представлених на ринку. Аналіз цих формул дозволяє визначити ключові групи компонентів, що найчастіше застосовуються у виробництві, виявити тенденції щодо використання натуральних та синтетичних речовин, а також оцінити рівень екологічності та безпечності продуктів. Представлена нижче таблиця слугує основою для порівняльного аналізу поширених інгредієнтів і подальших висновків щодо формуляційних особливостей сучасних твердих шампунів. Отримана інформація зазначена у Додатку А.

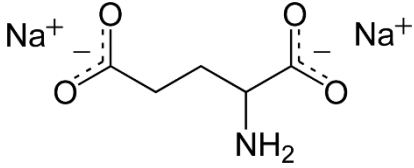
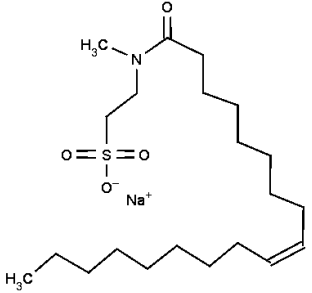
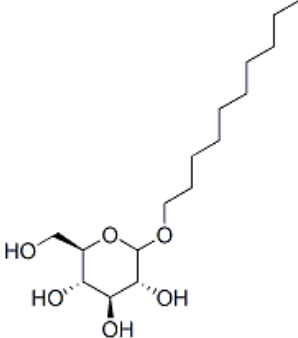
1.3 Основні піноутворювальні компоненти: властивості, механізми дії

Керуючись CosIng [13] – інформаційною базою даних косметичних інгредієнтів Європейського Союзу було проаналізовано склади твердих шампунів та виділено з формулювань сурфактанти, що найчастіше використовуються для виготовлення твердих шампунів. Їх наведено в таблиці 1.3. Зважаючи на проведений аналіз основою рецептур виступають аніонні ПАР у твердій формі, які комбінуються з катіонними та амфотерними ПАР для досягнення балансу між очищувальною здатністю та дерматологічною м'якістю.

Таблиця 1.3 – Поверхнево-активні речовини та їх повторюваність у складі.

ПАР (INCI)	Формула	Тип	Кількість згадувань
Натрій кокріл ізетіонат (Sodium Cocosyl Isethionate)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	Аніонний	13
Кокамідопропілбетаїн (Cocamidopropyl Betaine)	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \parallel \qquad \qquad \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	Амфотерний	7
Коко глюкозид (Coco Glucoside)		Неіоногенний	4
Натрій коко-сульфат (Sodium Coco Sulfate)		Аніонний	4
Динатрій лаурил сульфоцианат (Disodium Lauryl Sulfosuccinate)		Аніонний	3
Натрій кокоїл глутамат (Sodium Cocosyl Glutamate)		Аніонний	2
Цетримоніум хлорид (Cetrimonium Chloride)		Катіонний	2
Полігліцерил-4 лаурат (Polyglyceryl-4 Laurate)		Неіоногенний	2

Продовження Таблиці 1.3

Динатрій кокоїл глутамат (Disodium Cocomyl Glutamate)		Аніонний	1
Натрій метил олеоїл таурат (Sodium Methyl Oleoyl Taurate)		Аніонний	1
Децил глюкозид (Decyl Glucoside)		Неіоноге- нний	1

Ключові ПАР, які найчастіше використовуються у складах шампунів:

Кокоїл ізетіонат натрію (НКИ, Sodium Cocomyl Isethionate, SCI) – аніонний ПАР, ключовий компонент більшості рецептур. Це складний ефір, утворений реакцією жирних кислот кокосової олії з ізетіонатом натрію.

Кокамідопропілбетаїн (Cocamidopropyl Betaine, CAPB) – амфотерний ПАР, що вводиться для зниження подразнювального потенціалу аніонних ПАР та стабілізації піни.

Коко Глюкозид (Coco Glucoside) – є неіонною поверхнево-активною речовиною, яку можна використовувати в якості піноутворюючого, очищаючого, кондиціонуючого і підвищуючого в'язкість агента для рідких миючих засобів та шампунів.

Натрій Коко Сульфат (НКС, Sodium Coco Sulfate, SCS) – аніонний ПАР, використовується як ко-ПАР. Забезпечує структурну цілісність бруска та високу піноутворюючу здатність.

Натрій Лаурил Сульфоацетат (Sodium Lauryl Sulfoacetate, SLSA)(див. Рис.5) – аніонний ПАР, безпечний аналог сульфатів. Має велику молекулу, тому не проникає в шкіру і не дратує її, але чудово піниться.

Механізм дії поверхнево-активних речовин базується на їхній унікальній амфіфільній структурі, яка дозволяє їм взаємодіяти як з водним, так і з жировим середовищем, виконуючи функції очищення, піноутворення, емульгування та антимікробного захисту. Він реалізується через утворення міцел – сферичних структур, де гідрофобні "хвости" ПАР оточують частинки жиру та бруду, а гідрофільні "голови" залишаються назовні, контактуючи з водою (див. рис. 1.2). Це дозволяє інкапсулювати та емульгувати жирові забруднення, які потім легко змиваються водою. Крім того, ПАР сприяють утворенню піни, що забезпечує рівномірний розподіл продукту та приємні сенсорні відчуття для споживача, хоча сама по собі піна не є гарантією очищення [3].

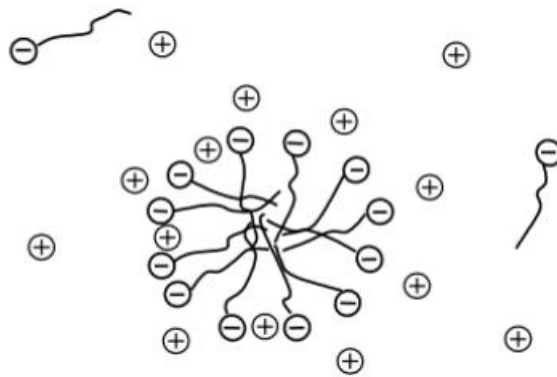


Рисунок 1.2 – Структура сферичної міцели ПАР у воді

Цей механізм залежить від кінетики адсорбції міцел на поверхні волосся, перенесення ліпідів у міцелу та, зрештою, відриву заповненої міцели назад в об'єм розчину. Міцелярний механізм є єдиним, який дозволяє легко пояснити

вибіркове видалення жирових забруднень, оскільки він забезпечує їх видалення на молекулярному, а не на макроскопічному рівні.

Загально визнано, що видалення залишків клітин шкіри та твердих забруднювачів повітря з волосся за допомогою мийних засобів відбувається завдяки силам розтікання поверхнево-активних речовин. Ці сили заганяють воду на межу поділу фаз забруднення/вода, а також сприяють утворенню стійких дисперсій, які запобігають повторному осадженню (ресорбції) забруднень після їх видалення.

Аніонні ПАР збільшують негативний потенціал подвійного електричного шару на частинках бруду та волоссі, тим самим посилюючи сили відштовхування між поверхнями. Це сприяє стабілізації дисперсії під час миття та запобігає повторному осадженню частинок бруду.

Катіонні ПАР є значно менш ефективними для видалення твердих забруднень, ніж аніонні, оскільки вони спричиняють так звану інверсію мийної дії.

Гідродинамічні сили є дуже важливими для видалення твердих частинок бруду. Вони найбільш ефективні для усунення великих частинок. Однак, оскільки швидкість потоку рідини зменшується при наближенні до поверхні волосини, настає момент, коли сили притягання Ван дер Ваальса між частинками бруду та поверхнею волосини починають переважати над витісняючими силами води [36].

Механізми, за допомогою яких шампуні видаляють залишки косметичних засобів з волосся, визначені недостатньо чітко; також, судячи з усього, не існує жодних правил, що регулювали б вибір поверхнево-активних речовин для цього процесу.

Хоча очищення є основною функцією поверхнево-активних речовин у шампуні, споживачі найчастіше звертають увагу саме на піноутворюючі властивості. Піна є важливим індикатором якості продукту, але з технічної точки зору піна не обов'язково пов'язана з мийною здатністю продукту.

ПАР сприяють утворенню піни завдяки своїй здатності концентруватися на межі поділу фаз повітря/вода та знижувати поверхневий натяг. Утворення піни пов'язують з різною полярністю частин молекули ПАР. Аерація розчину ПАР призводить до орієнтації молекул на межі «газ-рідина», гідрофобні «хвости» спрямовуються всередину повітряної бульбашки, а гідрофільні «голови» залишаються у водному середовищі. Виносячи ці молекули на поверхню, бульбашки утворюють систему подвійних шарів, які й складають структуру піни (див. рис. 1.3).

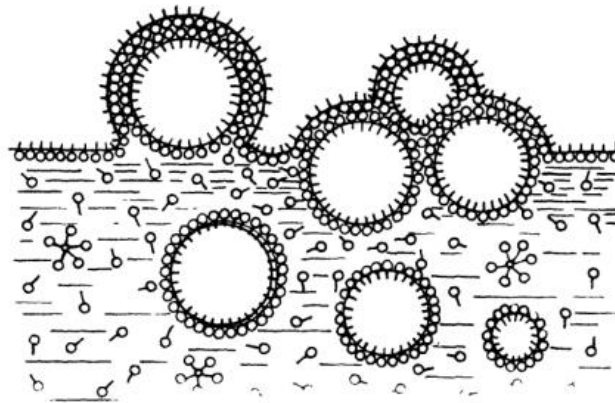


Рисунок 1.3 – Схема утворення піни

Під час миття волосся утворюються маленькі бульбашки повітря, кожна з яких оточена рідиною. Ці бульбашки розтягують площу поверхні межі поділу повітря/вода. Без присутності ПАР сильний поверхневий натяг води швидко змусив би бульбашки лопнути. Однак за наявності ПАР бульбашки стабілізуються і зберігаються довше.

Повністю сформована піна складається зі стінок бульбашок (або ламелей) та потрійних стиків бульбашок (або каналів плато). Ламелі стабілізуються поверхнево-активними речовинами, сконцентрованими на межі поділу фаз повітря/вода. Піна руйнується або внаслідок стікання рідкої фази, або через розрив ламелей [36].

Зв'язок між структурою ПАР, утворенням піни та її стійкістю є складним. Загальновідомо, що більшість ПАР з низькою критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ) добре піняться. Однак неіонні ПАР (які мають низьку ККМ), як правило, піняться гірше, оскільки мають труднощі з щільним бічним пакуванням молекул на межі поділу повітря/вода.

Загалом, дуже чисті ПАР, навіть якщо вони мають ідеальну структуру, не утворюють якісної піни. Найкраща піна утворюється при використанні сумішей ПАР та при введенні підсилювачів піни. Окрім цих досить загальних спостережень, схоже, не існує жодних детальних правил для прогнозування того, які саме ПАР або їх суміші забезпечують найкраще піноутворення [36].

1.4. Структуроутворювальні речовини та допоміжні компоненти

Успішний твердий шампунь – це складна система, яка базується на синергетичній суміші інгредієнтів для досягнення як структурної цілісності, так і високої ефективності. Формула повинна ретельно збалансувати очищувальну силу з кондиціонуючими властивостями, а також твердість бруска з легкістю нанесення та використання. Кожен компонент виконує певну функцію, від створення твердої основи та утворення піни до затвердіння бруска та зволоження волосся, і їх вибір безпосередньо впливає на кінцеву ефективність продукту. Для створення міцного, але приємного на дотик бруска використовується комбінація твердих і м'яких структурних агентів. Основна мета структуроутворювальних компонентів – досягти високої твердості та структурної еластичності, не роблячи продукт крихким або важким у застосуванні.

Для надання необхідної твердості, консистенції та запобігання розтріскуванню твердих брусків використовуються жирні кислоти та спирти.

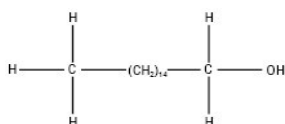
Основними структуроутворювачами виступають:

Стеаринова кислота (Stearic Acid) $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$ використовується як структуроутворювальний агент, що підвищує твердість бруска та стабілізує емульсії.

Хімічно чиста стеаринова кислота має вигляд безбарвних кристалів. Вона нерозчинна у воді, але розчиняється в ефірі [17]. Стеаринова кислота міститься в оліях, маслах і навіть у м'язах людського тіла. Завдяки своїм згущувальним властивостям вона часто використовується в косметичних продуктах, де необхідне інтенсивне затвердіння. Незважаючи на те, що вона не є емульгатором, вона має здатність стабілізувати емульсії, що є досить сприятливим для рецептури [3].

Дослідження показують, що недостатня кількість структуроутворювачів призводить до низької твердості та швидкого розмокання продукту, тому стеаринову кислоту часто комбінують з іншими компонентами для підвищення стійкості до зламів.

Цетиловий спирт (Cetyl Alcohol) є сумішшю твердих аліфатичних спиртів. Існує багато видів цетилового спирту. Найчастіше у вигляді суміші цетилового спирту (60–70%) і стеарилового спирту (20–30%), решта – споріднені спирти. Діє як загусник та емомент, зволожуючи шкіру та надаючи твердість продукту [18].



Цетиловий спирт отримують шляхом естерифікації та гідрогенлізу жирних кислот або методом каталітичної гідрогенізації тригліцеридів, виділених із кокосової олії чи жирів. Продукт додатково очищують за допомогою кристалізації або дистиляції.

Речовина має вигляд білих воскоподібних пластівців, гранул або шматків. Має слабкий характерний запах та смак [18].

Карнаубський віск (Carnauba Wax) використовується як рослинна альтернатива бджолиному воску. Він є найтвердішим природним воском, підвищує температуру плавлення суміші, забезпечує стабільність та запобігає жирному відчуттю на шкірі [3].

Олія Каріте/ Ши (Karite/Shea Butter) та масло какао (Cocoa Butter) є багатими на жирні кислоти (олеїнову, стеаринову) та неомиловані фракції. Вони діють як емоменти, що живлять волосся а також покращують структуру твердих шампунів [3].

Хімічний склад олії ши базується переважно на тригліцеридах жирних кислот, серед яких переважають: олеїнова (40-55 %), стеаринова (35-45 %), пальмітинова (3-7 %), лінолева (3-8 %) та ліноленова (близько 1 %).

Характерною особливістю олії ши є високий вміст неомильних речовин – у середньому 8 %, але може сягати 17 % (для порівняння, в олії какао їх значно менше). Неомильна фракція складається з фенолів, токоферолів, тритерпенів (альфа-амірину, лупеолу, бутироспермолу, паркеолу), стероїдів (кампестеролу, стигмастерину, бета-ситостерину, альфа-спінастеролу, дельта-7-авенастеролу) та вуглеводнів (2-3 %). Також до складу входять терпенові спирти [19].

Допоміжні речовини, такі як кондиціонуючі агенти, необхідні для відновлення природної гідрофобності волосся, зменшення тертя між волокнами волосся, запобігання ламкості та надання м'якості і блиску.

Для забезпечення комплексного догляду за волоссям базову рецептуру збагачують доглядовими компонентами. Зокрема, рідкі олії (арганова, жожоба, оливкова, рицинова) відповідають за зволоження, надання блиску та захист кінчиків від посічення. Їхню дію підсилюють гумектанти: гліцерин, який гігроскопічно притягує вологу, та Д-пантенол (провітамін В5), що підвищує еластичність, зменшує трансепідермальну втрату води та заспокоює шкіру [3, 16].

Залежно від типу волосся, до складу вводять спеціалізовані активи. Для жирного типу використовують адсорбенти – активоване вугілля або глини, які поглинають надлишок шкірного жиру. Відновлення структури забезпечують гідролізовані протеїни пшениці, що проникають у стрижень волосини, утворюючи захисну плівку, а рослинні екстракти можуть додавати антиоксидантних властивостей [3].

Завершують формулу технічні компоненти. Лимонна або молочна кислоти регулюють рН до фізіологічного рівня (4.5–6.0), закриваючи кутикулу. Для збереження продукту використовують антиоксиданти, що запобігають окисленню олій. Незважаючи на те, що відсутність води у твердому шампуні

зменшує потребу в додаванні консервантів, проте, залежно від вмісту води у засобі можливе їх додавання [16, 12].

Проведений аналіз ринку косметичних засобів свідчить про стійку тенденцію до зростання сегмента твердих шампунів, що зумовлено глобальним трендом на екологічність, «Zero Waste» споживання та попитом на продукти з натуральним складом. Встановлено, що тверді шампуні є перспективною альтернативою традиційним рідким засобам завдяки своїй економічності, відсутності консервантів у значних кількостях та зменшенню вуглецевого сліду.

Визначено, що тверді шампуні є складними безводними композиційними системами, основу яких становлять поверхнево-активні речовини. Розгляд фізико-хімічних основ мийної дії показав, що ефективність очищення базується на міцелярному механізмі, зниженні поверхневого натягу та стабілізації піни. З'ясовано, що оптимальні рецептури базуються на комбінації м'яких аніонних ПАР (зокрема похідних кокосової олії, таких як натрій кокоїл ізетіонат) з амфотерними та неіоногенними ПАР для зменшення подразнювального впливу та покращення піноутворення.

Критично важливу роль у формуванні споживчих властивостей відіграють структуроутворювальні компоненти (жирні спирти, кислоти, воски) та функціональні добавки (олії, гідролізати, екстракти). Саме баланс між очищувальними агентами та ліпідною фракцією визначає твердість бруска, його стабільність та кондиціонуючий ефект.

Систематизація даних щодо властивостей інгредієнтів та механізмів їхньої взаємодії створює теоретичне підґрунтя для розробки власної рецептури. Це зумовлює доцільність переходу до наступного етапу роботи – обґрунтування вибору компонентів та експериментального підбору оптимального складу твердого шампуню.

2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

На основі аналізу ринкових аналогів та порівняльної характеристики сировини, для розробки рецептури твердого шампуню було відібрано інгредієнти з оптимальними піноутворювальними, структурними та кондиціонувальними властивостями. При виборі також враховувалися фактори екологічної безпеки та економічної доцільності.

Після проведення аналізу було обрано наступні інгредієнти, які зазначені у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Компоненти та їх роль у створенні композитних систем шампунів

Компонент(INCI)	Роль
Натрій кокоїл ізетіонат	Основний ПАР, аніонний
Натрій коко-сульфат	Основний ПАР, аніонний
Кокамідопропілбетаїн	Вторинний ПАР, амфотерний
Цетиловий спирт	Структуроутворювач
Олія Каріте(Ши)	Структуроутворювач
Децил глюкозид	Допоміжний ПАР
Натрій лауроїл вівсяних амінокислот	Допоміжний, доглядовий ПАР
Гліцерин	Кондиціонуючий агент
Пантенол	Кондиціонуючий агент
Гідролізований білок пшениці	Активний компонент
Ефірна олія лаванди	Запашка
«Germall Plus»	Консервант

Основними об'єктами дослідження є поверхнево-активні речовини, а саме аніонні – натрій кокоїл ізетіонат та натрій косо-сульфат, амфотерний – кокамідопропілбетаїн та структуроутворювачі – цетиловий спирт та олія каріте.

Натрій кокоїл ізетіонат є натрієвою сіллю ефіру кокосової жирної кислоти та ізетіонової кислоти. Це аніонна поверхнево-активна речовина, яку отримують з кокосової олії, і вона широко використовується у твердих та непрозорих рідких очищувальних засобах завдяки своїм м'яким властивостям. Через високу температуру плавлення, для введення у рецептуру його часто попередньо змішують з рідкими ПАР (наприклад, кокамідопропілбетаїном) при нагріванні [16].

Важливою характеристикою кокоїл ізетіонату є його дерматологічна м'якість. Дослідження показують, що його міцели мають радіус ($33,5 \pm 1 \text{ \AA}$), який перевищує розмір водних пор у роговому шарі шкіри ($29 \pm 5 \text{ \AA}$), що запобігає їх проникненню вглиб шкіри та зменшує порушення шкірного бар'єра, на відміну від агресивніших сульфатних ПАР, таких як лаурилсульфат натрію (SLS). Забезпечує ефективне видалення себуму (85–95%), утворює густу та стабільну піну, а також демонструє стабільність у діапазоні рН 6–8 [34].

Результати досліджень поведінки в навколишньому середовищі показують, що кокоїл ізетіонат натрію легко біологічно розкладається і має дуже низьку схильність до біоаккумуляції. Для більшості токсичних ефектів у ссавців на ізетіонат доступні добре задокументовані дослідження. Ці дані свідчать про те, що ізетіонат не є гостро токсичним, викликає легке до помірного подразнення шкіри та очей, не викликає значної системної токсичності при багаторазовому введенні через шкіру або ротову порожнину і не є мутагенним [14].

Кокоїл ізетіонат натрію – біла, мілко дисперсна пудра з характерним запахом. Фізико-хімічні властивості наведено в таблиці 2.2. Основний ПАР в композиції з найбільшим вмістом в складі. Завдяки своїй формі сприяє структурним властивостям композиції [20].

Таблиця 2.2 – Фізико-хімічні властивості кокоїл ізетіонату натрію

Властивість	Значення
pH	6,0 – 8,0
Розчинність	У воді
Температура плавлення	191 – 194°C

Натрій косо-сульфат є аніонною ПАР, що також отримується з кокосової олії і являє собою суміш сульфатованих жирних кислот [12]. У рецептурах твердих шампунів натрій косо-сульфат часто використовується у комбінації з іншими ПАР, такими як натрій кокоїл ізетіонат, для забезпечення високої очищувальної здатності та піноутворення. Подібно до інших сульфатних ПАР, він ефективно видаляє забруднення, але його комбінування з м'якшими ПАР та ліпідами дозволяє знизити потенціал подразнення [16].

Натрій коко-сульфат описується в джерелах як аніонна поверхнево-активна речовина, що вирізняється високою очищувальною здатністю та ефективним піноутворенням. Він активно використовується при розробці твердих шампунів, де його концентрацію часто варіюють у поєднанні з іншими ПАР для оптимізації властивостей продукту. При цьому дослідження показали, що формули з нижчим вмістом коко сульфату демонстрували кращу стабільність у різних умовах зберігання. Щодо впливу на шкіру, натрій коко сульфат є предметом порівняльних досліджень безпеки: встановлено, що він впливає на метаболізм кератиноцитів людини [16, 12, 9].

Натрій коко-сульфат – білі розсипчасті гранули. Також основний аніонний ПАР в композиції. Фізико-хімічні властивості наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Фізико-хімічні властивості натрій коко-сульфату

Властивість	Значення
pH	9 – 11,0
Розчинність	У воді
Температура плавлення	206°C

Кокамідопропілбетаїн – це амфотерна поверхнево-активна речовина, яку отримують з жирних кислот кокосової олії. Широко застосовується як вторинний ПАР у комбінації з аніонними речовинами для покращення сумісності зі шкірою та волоссям. Здатний зменшувати подразнювальну дію аніонних ПАР, стабілізувати піну та підвищувати в'язкість системи. Також має антисептичні властивості. Вказується, що у поєднанні з кокоїл ізетіонатом натрію він допомагає досягти балансу між очищенням та м'якістю у безсульфатних формулах [3].

Він діє як ПАР, піноутворювач, загусник, емульгатор та кондиціонер. У кислому середовищі він поводить себе як катіонна ПАР, а в лужному – як аніонна (амфотерність).

Хоча кокамідопропілбетаїн вважається м'яким засобом, він визначений як поширений алерген у шампунях. Однак дослідження показують, що шкірна сенсibilізація та алергічні реакції часто викликані не самим бетаїном, а домішками, що залишаються після синтезу, такими як 3-диметиламінопропіламін та амідоамін [15].

У звітах щодо оцінки життєвого циклу (ОЖЦ) косметичних інгредієнтів зазначається, що кокамідопропілбетаїн є одним з найбільш використовуваних інгредієнтів у рідких милах та шампунях. Дослідження ризиків показали, що кокамідопропілбетаїн становить незначний ризик або взагалі не становить ризику для водного середовища [12].

У рецептурах твердих шампунів відіграє важливу технологічну роль: його використовують для змочування та попереднього розчинення твердих аніонних ПАР під час нагрівання, що полегшує створення гомогенної пасти перед додаванням інших інгредієнтів. Завдяки своїй амфотерній природі, він проявляє антистатичні властивості та покращує кондиціонування волосся [16].

Кокамідопропілбетаїн – прозора в'язкувата рідина з жовтуватим відтінком. Фізико-хімічні властивості наведено в таблиці 2.4. Виступає вторинним ПАР в композиції, будучи амфотерним, пом'якшує піну, а також забезпечує антистатичні та кондиціонуючі властивості [22].

Таблиця 2.4 – Фізико-хімічні властивості кокамідопропілбетаїну

Властивість	Значення
pH	5,0 – 7,0
Розчинність	У воді
Температура кипіння	>100°C
В'язкість	<100 сП при 30°C

Цетиловий спирт (або цетеариловий спирт, який є сумішшю цетилового та стеарилового спиртів) – білі круглі восковисті гранули. Належить до жирних спиртів і використовується як загусник та структуроутворювач, що забезпечує твердість бруска. Він є емоментом, який допомагає зволожувати волосся та шкіру голови, запобігаючи їх пересиханню. Використання цетилового спирту дозволяє стабілізувати емульсії та покращити текстуру кінцевого продукту [3].

Фізико-хімічні властивості наведено в таблиці 2.5. Виступає структурним компонентом, а також зв'язує інгредієнти між собою і запобігає їх розшаруванню. Крім того, він має зволожуючі властивості і не є комедогенним [23].

Таблиця 2.5 – Фізико-хімічні властивості цетилового спирту

Властивість	Значення
pH	6,0 – 7,0
Розчинність	Не розчинний у воді
Температура плавлення	49,3°C
В'язкість	53 сП

Олія каріте/ши – це рослинний жир, що складається з тригліцеридів жирних кислот (олеїнової, стеаринової, лінолевої та пальмітинової) та неомилюваних речовин. У складі твердого шампуню вона виконує роль кондиціонувального агента та емоленга, який покриває волоссяний стрижень тонким шаром жиру, утримуючи вологу та пом'якшуючи волосся. Також діє як зв'язувальний агент, що допомагає сформувати стійкий брусок та зменшити його

крихкість, хоча надмірна кількість олій може зменшувати піноутворення. Високий вміст неомилюваних речовин надає їй протизапальних та антиоксидантних властивостей [3].

Тверда та крихка масляниста паста з жовтуватим відтінком. Фізико-хімічні властивості наведено в таблиці 2.6. Є природним зволожуючим засобом, який широко використовується в косметичці, та засобах для догляду за волоссям [24].

Таблиця 2.6 – Фізико-хімічні властивості олії каріте

Властивість	Значення
pH	6,5
Розчинність	Не розчинний воді
Температура плавлення	32 – 45°C

Децил глюкозид – прозора мутнувата рідина. Є неіонною поверхнево-активною речовиною, яка використовується як піноутворювач, очищувач, кондиціонер або емульгатор. Може використовуватися як основна поверхнево-активна речовина або допоміжна поверхнево-активна речовина в миючих засобах. Має чудові піноутворювальні властивості та хорошу дерматологічну сумісність. Як і інші алкілполіглюкозидні ПАР, децил глюкозид отримують із 100% відновлюваних рослинних джерел [25].

Натрій лауроіл вівсяних амінокислот – прозора в'язкувата рідина. М'який ПАР, отриманий з амінокислот вівса. Забезпечує дбайливе очищення, захищає та відновлює природний шкірний бар'єр. Має також антистатичні та кондиціонуючі властивості [26].

Гліцерин – прозора в'язкувата рідина. Є одним з найбільш часто використовуваних інгредієнтів у косметичній промисловості. Причиною цього є його ефективність і універсальність. Гліцерин, також відомий як гліцерол, є безбарвною рідиною без запаху, яка залишається нетоксичною і неалергенною. Він добре підходить для косметичних засобів, оскільки є зволожувачем, тобто він

вбирає вологу з повітря і глибших шарів шкіри, що робить його чудовим зволожувачем [27].

Пантенол – безбарвна рідина без запаху, прозора, з високою в'язкістю при кімнатній температурі. Є спиртовим аналогом пантотенової кислоти (вітаміну B5), а тому і провітаміном B5. Використовується як зволожувач і зволожуюча речовина в косметичі та засобах особистої гігієни. Пантенол існує у двох енантіомерах: D і L. Біологічно активним є тільки D-пантенол (декпантенол) [28].

Гідролізований білок пшениці – бурштинова рідина. Є по суті невеликими молекулами білка, які легко всмоктуються шкірою та волоссям, надаючи їм численні переваги та поживні речовини. Молекули білка зазвичай мають великий розмір, тому їх розщеплюють, щоб полегшити всмоктування [29].

Ефірна олія лаванди – рухлива безбарвна рідина, що володіє запахом свіжих квітів лаванди. Додається в композицію для надання їй приємних органолептичних властивостей.

Консервант «Germall Plus» – безбарвна в'язка рідина без запаху. В складі має наступні речовини: пропілен гліколь, діазолідинілсечовина, йодопропінілбутилкарбамат. Не зважаючи на безводне формулювання твердих шампунів, додавання консерванту напевне запобігає та пригнічує ріст грампозитивних і грамнегативних бактерій, дріжджів та цвілі [30].

Пропорції цих компонентів у композитних системах твердих шампунів прямо впливають на вихідний продукт. Суміш натрій кокоїл ізетіонату та натрій косо-сульфату може створювати гарні піноутворювальні властивості у твердому шампуні, а високий вміст кокамідопропілбетаїну може впливати на структуротворні властивості бруска, через свою рідку форму. Кількість структуроутворювачів також може прямо впливати на твердість чи м'якість готового виробу.

2.2 Методика розробки композицій твердих шампунів

Технологічний процес виготовлення твердих шампунів суттєво відрізняється від виробництва традиційного натрієвого мила, оскільки він не включає реакцію омилення жирів лугом. Натомість, процес базується на фізичному змішуванні поверхнево-активних речовин, структуроутворювачів та активних добавок з використанням температурної обробки для досягнення гомогенності та подальшого формування бруска.

Процес виготовлення складається з послідовних стадій (рис. 2.1), які забезпечують поступове введення компонентів залежно від їхньої термічної стійкості та розчинності. Загальна технологічна схема включає наступні етапи [3]:

Етап 1: Підготовка сировини (Зважування та подрібнення). Всі компоненти зважуються згідно з розробленою рецептурою. Тверді ПАР (такі як кокоїл ізетіонат натрію та натрій коко-сульфат), попередньо подрібнюються у ступці до порошкоподібного стану для полегшення плавлення та забезпечення однорідності текстури.

Етап 2: Приготування фази А (Ліпідна фаза). У термостійку ємність завантажують компоненти фази А: структуроутворювачі (цетиловий спирт, тверді олії). Ємність поміщають на водяну баню чи термостат. Нагрівання проводять до температури 50–60 °С при постійному помірному перемішуванні.

Етап 3: Приготування та введення фази Б (Рідка фаза). В окремій ємності змішують рідкі ПАР (кокамідопропілбетаїн, децил глюкозид), воду (за наявності), гідролізати протеїнів, гліцерин та водорозчинні активи. Фазу Б нагрівають до температури, близької до температури фази А (приблизно 50 °С), щоб уникнути температурного шоку та кристалізації при змішуванні. Нагріту фазу Б вводять у розплавлену фазу А при постійному перемішуванні до утворення однорідної маси.

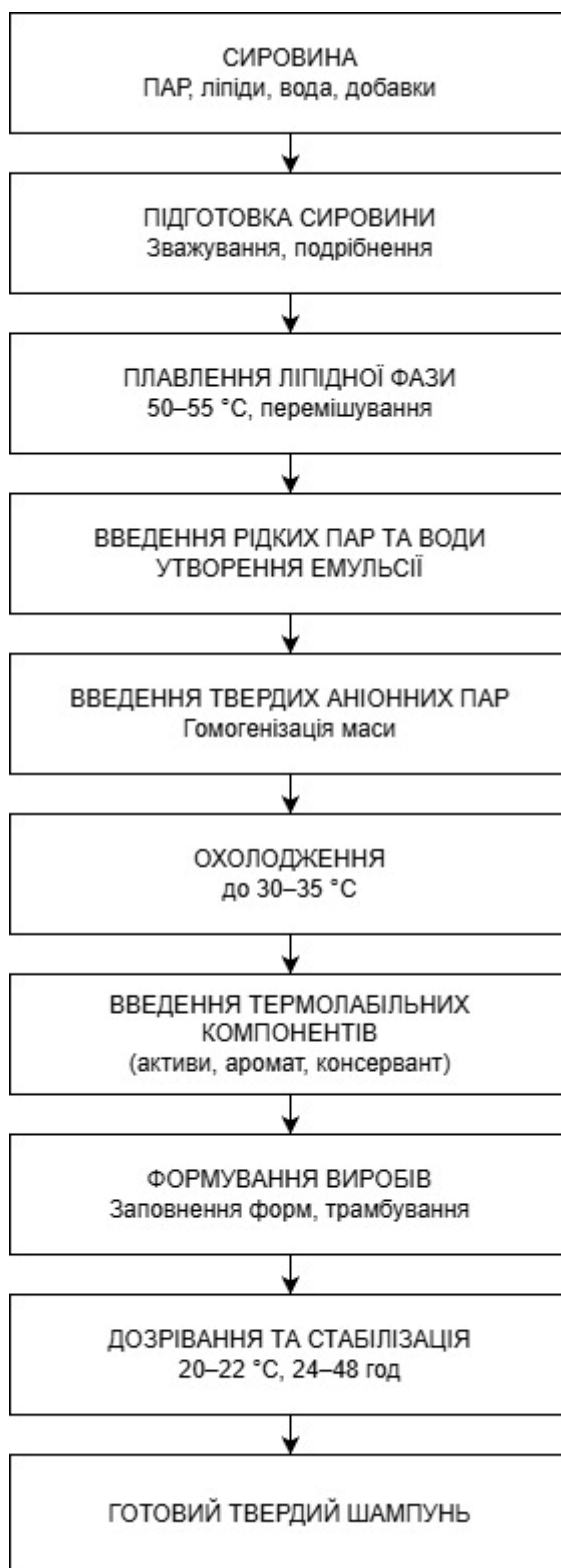


Рисунок 2.1 – Технологічна схема виготовлення твердого шампуню

Етап 4: Введення фази В (Сухі ПАР). До отриманої суміші структуроутворювачів та ПАР порційно додають сухі ПАР, ретельно перемішуючи суміш до утворення однорідної, гомогенної маси. Важливо:

Швидке та ретельне перемішування на цьому етапі є критичним, оскільки маса починає швидко густішати та тверднути при зниженні температури.

Етап 5: Формування та ущільнення. Готову теплу масу перекладають у форми. Оскільки маса має густу консистенцію, необхідно ретельно утрамбувати її, щоб запобігти утворенню повітряних порожнин всередині бруска. Для промислових масштабів на цьому етапі використовується екструзія або пресування, в лабораторних умовах – ручне формування або лиття під тиском.

Етап 6: Вистоювання та дозрівання. Заповнені форми залишають при кімнатній температурі (20–22 °C) на 24–48 годин для повного охолодження та затвердіння структури. Після виймання з форм шампуні піддають додатковому висушуванню протягом 24 годин для видалення залишків вологи та набуття остаточної твердості.

Етап 7: Контроль якості. Готові зразки перевіряють за органолептичними показниками (зовнішній вигляд, колір, запах, однорідність текстури) та фізико-хімічними параметрами.

Описана технологія гарячого змішування дозволяє отримати твердий шампунь із заданими фізико-хімічними властивостями. Ключовими параметрами процесу, що впливають на якість кінцевого продукту, є температурний режим плавлення, ретельність гомогенізації компонентів та швидкість введення добавок до моменту застигання маси. Дотримання технологічної послідовності забезпечує стабільність емульсійної системи та ефективність дії активних інгредієнтів.

2.3 Фізико-хімічні методи дослідження зразків

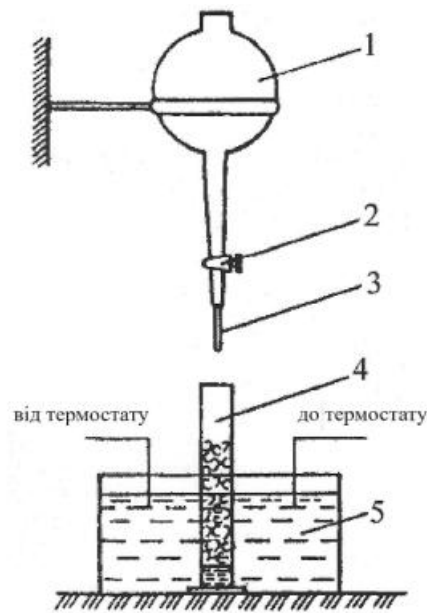
Комплексна оцінка якості розроблених зразків твердого косметичного засобу передбачає всебічний аналіз їхніх органолептичних, фізико-хімічних та споживчих властивостей. Вибір методів дослідження обумовлений необхідністю контролю стабільності рецептури, безпечності для споживача та відповідності нормативним вимогам (ISO, ДСТУ, ТУ).

Основними критеріями відбору зразків стали:

- рН розчину;
- піноутворення;
- твердість;
- час розчинення;
- органолептична оцінка;
- стабільність.

рН розчину твердого шампуню визначається за ДСТУ EN 1262:2007. Значення рН зразка розчину визначають потенціометричними вимірюваннями за допомогою спеціального електрода рН-метрів. Методика вимірювання передбачає підготовку 3 зразків 5% розчину зразка. За потреби його можна підігріти до температури не більше ніж 50 °С для забезпечення розчинності та охолодити до кімнатної температури. Після регулювання рН-метра, електрод промивається водою, потім занурюється в досліджуваний розчин та перемішує його. Зачекати стабільного значення. Повторити для всіх зразків. Визначити середнє значення на підставі значень рН із точністю до 0,1 од [31].

Піноутворення зразків визначається за ДСТУ ISO 696:2005 Речовини поверхнево-активні. Визначення піноутворювальної здатності модифікованим методом Росс-Майлса (ISO 696-1975) [32]. Схема апарату Росс-Майлса наведена на рисунку 2.2. Лійка 1 зафіксована так, що відстань між нижнім зрізом трубки 3 і вихідною поверхнею розчину в мірному циліндрі 4 дорівнює 450 мм. Мірний циліндр розміщений у водяній бані з двома виводами для з'єднання з термостатом. Внутрішній діаметр циліндра становить 65 мм. Калібрована трубка довжиною 70 мм виконана з нержавіючої сталі, її внутрішній діаметр дорівнює $1,9 \pm 0,02$ мм. Ємність 5, що виготовлена із прозорого матеріалу, призначена для термостатування мірного циліндру і його вмісту прокачуванням термостатуючої рідини. Прилад закріплюють на штативі.



1 – лійка, 2 – кран, 3 – трубка(піпетка), 4 – мірний циліндр, 5 – ємність

Рисунок 2.2 – Принципова схема приладу Росс-Майлса

Методика полягає у вільному падінні струменя рідини з певної висоти. У мірний циліндр, що вже містить 50 мл розчину ПАР, додати 200 мл того ж розчину. Відлік часу розпочинали одразу після витікання всього об'єму рідини. Піноутворювальну здатність оцінювали за початковою висотою стовпа піни. Кінетичну стійкість піни визначали, фіксуючи зміну висоти стовпа через 1, 3, 5 та 10 хвилин.

Твердість брука твердого шампуню перевіряється при стисканні чи зломі зразка.

Органолептична оцінку проводиться при температурі повітря $20 \pm 5^\circ\text{C}$ та відносній вологості 40-60% у добре освітленому приміщенні. Досліджувані зразки поміщають на білу чи чорну поверхню (папір або чашку Петрі) для контрасту.

Оцінка здійснюється за чотирма ключовими критеріями:

Зовнішній вигляд і форма: цілісність плитки, відсутність тріщин, деформацій, сколів. Правильність геометричної форми.

Колір: однорідність забарвлення по всій масі (якщо рецептура не передбачає вкрапленя), відповідність кольору введеним активним добавкам.

Запах: характер запаху, його інтенсивність, відсутність сторонніх нот (наприклад, запаху прогірклого жиру або надто різкого хімічного запаху ПАР).

Консистенція та текстура (на дотик): однорідність поверхні (гладка/шорстка), відсутність липкості, механічних включень (нерозчинених частинок ПАР), твердість при натисканні пальцем.

Для переведення якісних показників у кількісні дані використовується 5-бальна шкала наведена у таблиці 2.7.

Таблиця 2.7 – 5-бальна шкала органолептичної оцінки

Бали	Характеристика зразка
5 (Відмінно)	Поверхня гладка, однорідна, без тріщин та пор. Форма правильна, краї рівні. Колір рівномірний. Запах приємний, гармонійний, відповідає запашникам. Текстура тверда, не липка.
4 (Добре)	Незначні дефекти поверхні (мала шорсткість, поодинокі пори). Колір загалом однорідний, можливі незначні відхилення відтінку. Запах приємний, але слабкий або трохи різкуватий.
3 (Задовільно)	Помітна нерівність поверхні, наявність дрібних тріщин. Колір нерівномірний (плями). Запах слабовиражений або наявний легкий сторонній відтінок сировини. Плитка трохи липка або м'яка.
2 (Незадовільно)	Значні дефекти форми, глибокі тріщини, крихкість. Колір неоднорідний. Неприємний або різкий хімічний запах. Поверхня липка, масляниста або занадто м'яка ("пливе" в руках).
1 (Погано)	Зразок не тримає форму, розсипається або розтікається. Сторонній неприємний запах (прогірклість). Наявність сторонніх включень. Зразок непридатний до використання.

Час розчинення вимірюється розчиненням 1 г досліджуваного зразку в 100 мл деіонізованої води при температурі 25°C та 37°C.

Вимірювання стабільності та вмісту вологи готового продукту проводять за ДСТУ ISO 672:2004 [33]. Механізм визначення базується на випаровуванні вологи та летких речовин із наважки продукту за температури $103\pm 2^\circ\text{C}$ до встановлення постійної маси. Аналіз розпочинають із підготовки випарної чашки зі скляною паличкою (за необхідності – з додаванням піску), яку висушують і зважують, після чого до неї вносять близько 10 г досліджуваного зразка. Наважку витримують у сушильній шафі одну годину, потім охолоджують та розтирають до порошкоподібного стану для повного видалення вологи, після чого повторюють цикли висушування з годинним інтервалом доти, доки різниця між результатами двох послідовних зважувань не стане меншою за 0,01 г, що дозволяє розрахувати кінцевий вміст вологи.

2.4 Методи оптимізації експерименту та статистичної обробки результатів

Для визначення оптимального співвідношення компонентів твердого шампуню та прогнозування властивостей кінцевого продукту було застосовано метод математичного планування експерименту. На відміну від традиційного методу варіювання однієї змінної, факторний план дозволяє оцінити не лише вплив окремих інгредієнтів, а й ефекти їхньої взаємодії, що є критичним для багатокомпонентних косметичних систем.

З огляду на багатокомпонентність рецептури твердого косметичного засобу та необхідність аналізу нелінійного впливу інгредієнтів на якісні характеристики готового продукту, для проведення досліджень було обрано метод математичного планування експерименту. Традиційний повний факторний експеримент (ПФЕ) для трьох факторів на трьох рівнях 3^3 вимагає проведення 27 дослідів, що є ресурсномістким. З метою зменшення експериментальних витрат без суттєвої втрати інформативності, застосовано дробовий факторний план, типу 3^{3-1} , який дозволяє оцінити вплив кожного фактора, провівши лише 9 дослідів.

Зважаючи на складний, багатокomпонентний склад розроблюваного косметичного засобу, для пошуку оптимальної рецептури було застосовано метод системного факторного планування. Цей підхід дозволяє встановити вплив окремих інгредієнтів та їх концентрацій на кінцеві властивості продукту, мінімізуючи при цьому кількість необхідних дослідів [34].

В основу дослідження покладено план, що передбачає варіювання трьох ключових чинників (факторів) на трьох рівнях концентрації. Було визначено змінні фактори на кожен з компонентів, які матимуть вплив на комплексну систему. А саме:

– X_1 – співвідношення аніонних ПАР:

(Натрій кокоїл ізетіонат : Натрій коко-сульфат).

– X_2 – вміст амфотерної ПАР:

(Кокамідопропілбетаїн, %).

– X_3 – сумарний вміст структуроутворювачів:

(Цетиловий спирт + Олія ши, %).

Для кожного з факторів запропоновано три рівні, які представлено в таблиці 2.8. На основі цих трьох факторів було розроблено план експерименту, усі інші складники композиції додаються в незмінних пропорціях.

Таблиця 2.8 – Рівні факторів експерименту

Фактор	Позначення	Рівень –1	Рівень 0	Рівень +1	Крок
НКІ : НКС	X_1	20 : 40	40 : 20	60 : 0	20
Кокамідопропілбетаїн, %	X_2	5	10	15	5
Цетиловий спирт + Олія ши, %	X_3	4	6	8	2

Критерії оптимізації (функції відгуку):

- Y_1 – висота піни, см \rightarrow max
- Y_2 – стійкість піни, % \rightarrow max
- Y_3 – твердість, бали \rightarrow max
- Y_4 – час розчинення, хв \rightarrow max

З врахуванням факторів було розроблено матрицю дробового факторного плану (3^{3-1}) наведено в таблиці 2.9. План побудовано за принципом ортогональної латинської матриці, що забезпечує рівномірне покриття факторного простору.

Рівні варіювання факторів були обрані на основі аналізу літературних даних та попередніх пошукових дослідів. Схема експерименту передбачає виготовлення серії модельних зразків, що охоплюють увесь досліджуваний діапазон концентрацій.

Таблиця 2.9 – План експерименту

№ досліду	X ₁ (НКІ:НКС)	X ₂ , %	X ₃ , %
1	60 : 0	5	4
2	60 : 0	10	6
3	60 : 0	15	8
4	40 : 20	5	6
5	40 : 20	10	8
6	40 : 20	15	4
7	20 : 40	5	8
8	20 : 40	10	4
9	20 : 40	15	6

Для забезпечення достовірності отриманих результатів кожне вимірювання фізико-хімічних показників (механічної міцності, піноутворення, рН, часу розчинення) рекомендовано виконувати у 2–3 повтореннях.

Для забезпечення статистичної надійності результатів кожен дослід матриці дробового факторного плану виконувався у 2–3 паралельних повтореннях, що дозволило оцінити дисперсію відтворюваності та виключити грубі помилки експерименту. Обробка масиву даних здійснювалася методом дисперсійного аналізу (ANOVA), який було застосовано для розмежування варіації, викликані зміною рецептурних компонентів, та випадкової похибки вимірювань. На основі розрахованих значень критерію Фішера (F-критерію) при рівні значущості $p < 0.05$ проведено перевірку статистичної значущості факторів

(X_1 – X_3), що дозволило виокремити домінуючі фактори впливу та підтвердити адекватність обраної регресійної моделі першого порядку [37].

Для опису експериментальних даних використовується регресійна модель першого порядку з урахуванням головних ефектів:

$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3.$$

де, b_0 – середнє значення параметра відгуку;

b_1 , b_2 , b_3 – коефіцієнти, які показують силу впливу.

За необхідності модель може бути розширена до другого порядку після локалізації області оптимуму:

$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+ b_1X_1^2 + b_2X_2^2 + b_3X_3^2.$$

Процедура багатокритеріальної оптимізації рецептури здійснюється поетапно. На першому етапі проводиться побудова та аналіз окремих поверхонь відгуку для кожного з параметрів якості (Y_1 – Y_4), що дозволяє встановити характер залежності вихідних змінних від факторів впливу. Для забезпечення порівнянності різнорідних показників виконується нормалізація критеріїв шляхом їх перетворення у безрозмірну шкалу частинних бажаностей. Визначення області компромісного оптимуму реалізується через застосування узагальненої функції бажаності Гаррінгтона, яка інтегрує окремі відгуки в єдиний узагальнений показник ефективності [37].

У результаті реалізації дробового факторного плану очікується комплексне вирішення задачі параметричної ідентифікації та оптимізації досліджуваної системи. На основі статистичної обробки даних буде здійснено встановлення домінуючих факторів впливу, що дозволить ранжувати рецептурні компоненти за ступенем їхнього внеску у формування якісних характеристик продукту. Це стане базисом для другого етапу – визначення області компромісного оптимуму, тобто такої локалізації у факторному просторі, де забезпечується максимальне значення узагальненої функції бажаності при збалансованому поєднанні всіх часткових критеріїв ефективності.

3 РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙ ТВЕРДИХ ШАМПУНІВ

3.1 Розробка базових рецептур твердих шампунів

Після обрахунку ваги компонентів твердих шампунів, для кожної з формул у грамах (див. таблицю 3.1), було виготовлено експериментальні зразки шампунів.

Таблиця 3.1 – Формули для розробки твердого шампуню

Компонент	Зразок, г								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Натрій кокоїл ізетіонат	60	60	60	40	40	40	20	20	20
Натрій коко-сульфат	-	-	-	20	20	20	40	40	40
Кокамідопропілбетаїн	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Цетиловий спирт	2	3	4	3	4	2	4	3	2
Олія Каріте(Ши)	2	3	4	3	4	2	4	3	2
Децил глюкозид	5								
Натрій лауроїл віссяних амінокислот	3								
Гліцерин	4								
Пантенол	2								
Гідролізований білок пшениці	2								
Ефірна олія лаванди	0,2								
«Germall Plus»	0,2								
Вода	До 100								

Технологічний процес розробки включає наступні етапи:

- Підготовка сировини (зважування та подрібнення):

Тверді ПАР (кокоїл ізетіонат натрію у вигляді порошку, натрій коко-сульфат у гранулах) зважували на аналітичних вагах з точністю до 0,01 г. Компоненти ліпідної фази (цетиловий спирт, олія каріте) подрібнювали для прискорення плавлення.

- Плавлення ліпідної фази:

У термостійку ємність завантажували розраховану кількість цетилового спирту та олії каріте. Суміш нагрівали на магнітній мішалці зі швидкістю 250 об/хв для досягнення однорідної суміші при температурі 50-55°C. Контроль температури здійснювали лабораторним термометром. Метою стадії є отримання гомогенного розплаву та підготовка дисперсійного середовища для введення ПАР.

- Введення рідких ПАР та емульгування:

До розплавленої ліпідної фази поступово вводили рідкі ПАР (кокамідопропілбетаїн, децил глюкозид та натрій лауроїл вівсяних амінокислот) та воду (за рецептурою), ретельно перемішуючи до утворення емульсії. Після цього порційно додавали сухі аніонні ПАР (ізетіонат, коко-сульфат). Масу витримували на водяній бані при постійному перемішуванні до отримання однорідної пластичної пасти. На цьому етапі в зразки 6, 7 та 8 було додано барвник.

- Охолодження та введення термолабільних добавок:

Ємність знімали з мішалки та охолоджували масу при перемішуванні до температури 30–35°C. При цій температурі вводили активні компоненти, чутливі до нагрівання: ефірні олії, пантенол, гліцерол консерванти.

- Формування виробів:

Теплу пластичну масу закладали у спеціальні силіконові форми. Для видалення повітряних порожнин та забезпечення щільності структури проводили трамбування маси.

- Дозрівання та стабілізація:

Сформовані зразки витримували при кімнатній температурі (20 – 22°C) протягом 24 – 48 годин. У цей період відбуваються процеси кристалізації ліпідів та випаровування надлишкової вологи, що надає виробу кінцевої твердості.

Після дозрівання та стабілізації було отримано 9 зразків твердого шампуню (див. рис. 3.1).

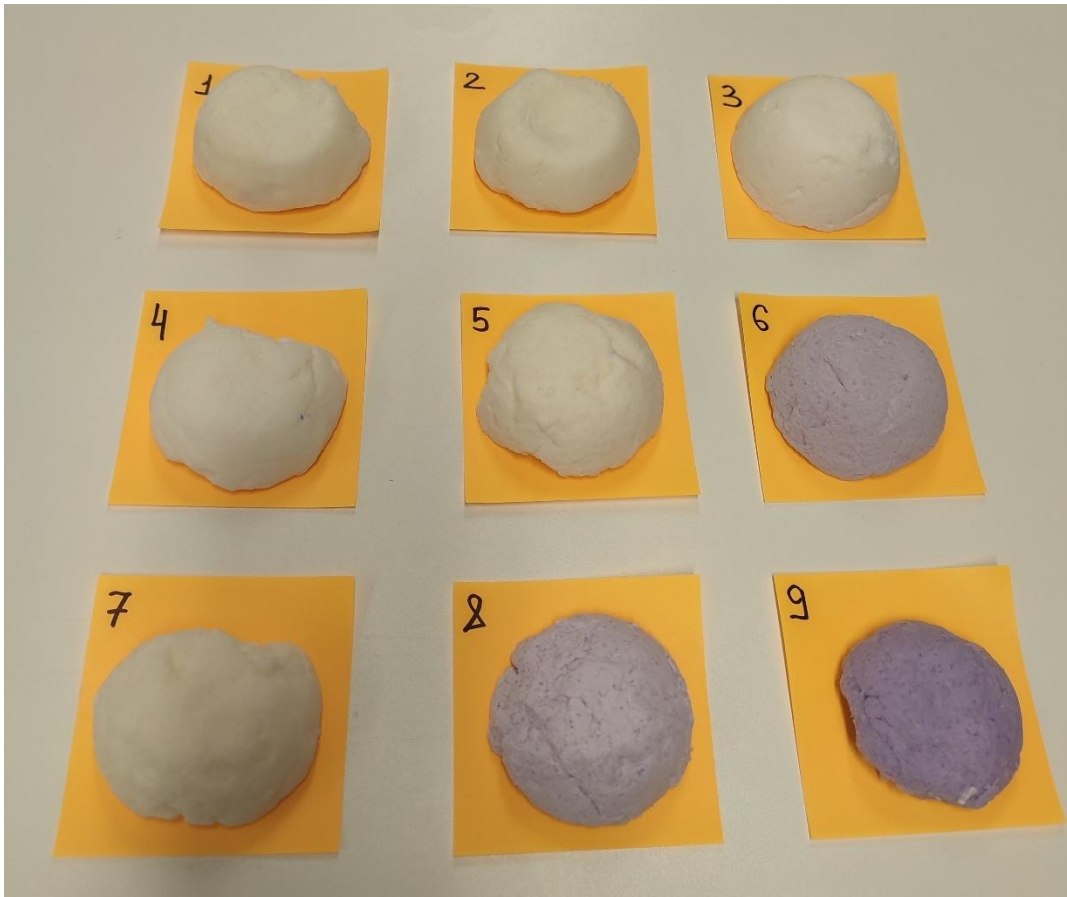


Рисунок 3.1 – Зразки твердого шампуню

3.2 Дослідження впливу складу на піноутворення

Після стабілізації зразків було проведено вимірювання піноутворювальної здатності та стабільності піни. Вимірювання проводилося згідно з ДСТУ ISO 696:2005 Речовини поверхнево-активні. Визначення піноутворювальної здатності модифікованим методом Росс-Майлса (ISO 696-1975) [32].

Показник стійкості піни, який характеризує кінетику її руйнування, розраховувався за формулою:

$$S = \frac{H_{10}}{H_1} \cdot 100\%$$

де H_{10} – висота піни через 10 хв, см;

H_1 – початкова висота піни, см.

Результати вимірювання наведено в таблиці 3.2

Таблиця 3.2 – Результати проведення вимірювання піноутворення

Час, хв	Висота піни, см				Стійкість піни, %
	1	3	5	10	
Зразок 1	7	6,5	6,3	5,8	82,9
Зразок 2	7,2	7	6,7	6,4	88,9
Зразок 3	6,7	6,3	5,9	5,8	86,6
Зразок 4	7,8	7,4	7	7	89,7
Зразок 5	7,5	6,9	6,6	6,1	81,3
Зразок 6	7,4	6,9	6,7	6,6	89,2
Зразок 7	8,1	7,5	6,6	6,4	79,0
Зразок 8	7,8	7,5	7,1	7,1	91,0
Зразок 9	7,2	7	6,6	6	83,3

Для кращої візуалізації результати вимірювання було оформлено у вигляді діаграми на рисунку 3.2.

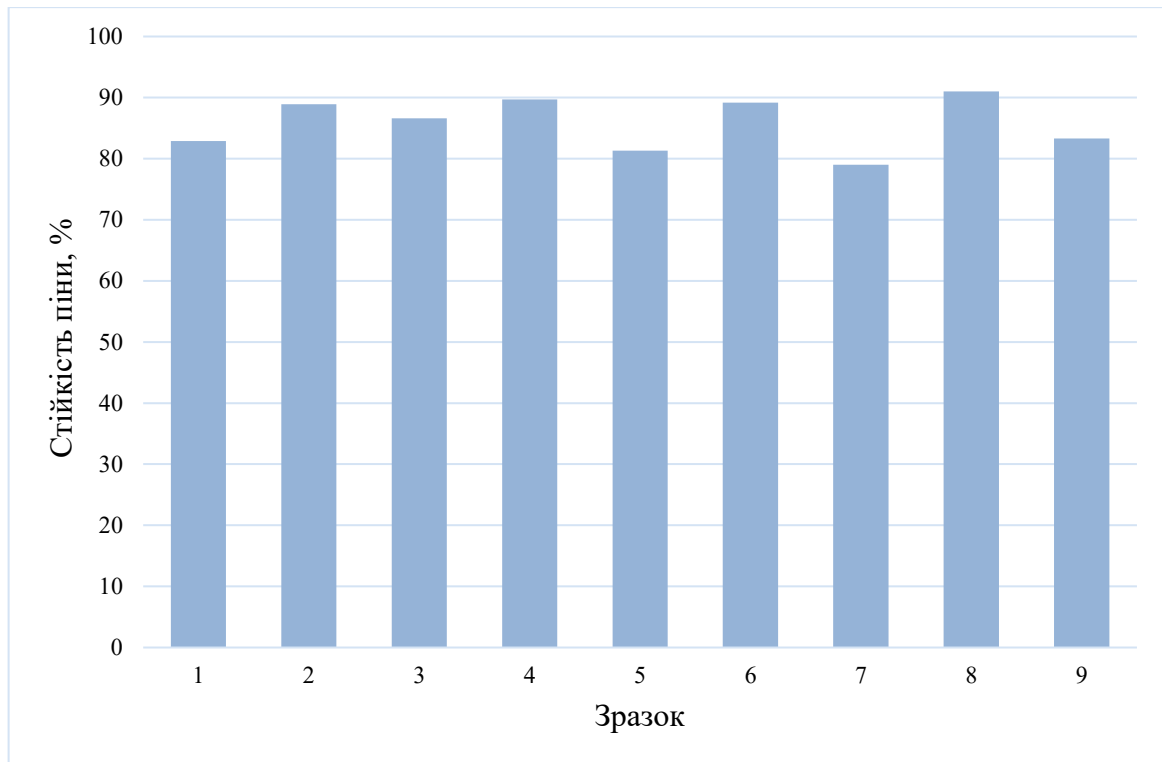


Рисунок 3.2 – Стійкість піни для зразків твердих шампунів

Аналіз отриманих даних дозволяє зробити наступні висновки щодо впливу компонентного складу на висоту та стійкість піни (Y_1 , Y_2):

Максимальний об'єм піни ($H_1 = 8,1$ см) продемонстрував зразок № 7. Згідно з планом експерименту, цей зразок містить підвищений вміст сульфатного ПАР у співвідношенні 20:40 (НКІ:НКС).

Максимальна стійкість піни ($S = 91,0$ %) зафіксована у зразка № 8. Висока стабільність (падіння лише на 0,7 см за 10 хв) пояснюється вдалим поєднанням високого вмісту НКС та середнього рівня кокамідопропілбетаїну (10%), який виступає ефективним стабілізатором піни, за умови низького вмісту ліпідів (4%).

Зразки з високим вмістом жирної фази (№ 3 та № 7, де ліпідів 8%) демонструють або низький початковий об'єм (зразок № 3 – 6,7 см), або стрімке руйнування піни (зразок № 7 – стійкість найнижча, 79%). Це узгоджується з теорією "піногасіння" оліями.

Збалансований результат: Зразок № 4 (7,8 см початкова висота та 89,7% стійкість) демонструє оптимальні показники. Це відповідає середньому рівню аніонних ПАР (40:20) та збалансованій кількості ліпідів (6%).

3.3 Вивчення структурних характеристик зразків

Важливим етапом розробки твердого шампуню є оцінка його споживчих властивостей, серед яких ключову роль відіграють органолептичні (зовнішній вигляд, колір, запах) та структурно-механічні показники (твердість, консистенція, однорідність).

Оцінювання структурно-механічних властивостей проводилося за 5-бальною шкалою на основі візуального огляду та тактильних відчуттів. Результати дослідження 9 експериментальних зразків зведено в таблицю 3.3.

Таблиця 3.3 – Органолептичні показники та оцінка структурно-механічних показників зразків

Зразок	Зовнішній вигляд	Колір	Запах	Консистенція	Оцінка структури
1	Цілісний твердий брусок, крихкий	Білий	Приємний лавандовий	Шорстка поверхня, не липне	4
2	Цілісний твердий брусок, мало крихкий	Білий	Приємний лавандовий	Гладка поверхня, не липне	5
3	Твердий, не кришиться, гарно сформований	Білий	Приємний лавандовий	Гладка, не липне, однорідна	5

Продовження Таблиці 3.3

4	Твердий, але легше гнеться	Білий	Приємний лавандовий	Гладкий, однорідний, не липне	4
5	Менш твердий, тримає форму	Білий	Приємний лавандовий	Гладкий, однорідний, помірно липне	4
6	Менш твердий, легко гнеться	Бузковий	Приємний лавандовий	Гладкий, липне, має помітні вкраплення коко-сульфату	3
7	М'який, легко мнеться	Білий	Приємний лавандовий	Гладкий, залишається на шкірі після контакту	2
8	М'який, легко мнеться	Бузковий	Приємний лавандовий	Гладкий, однорідний, залишається на шкірі після контакту	2
9	М'який, легко мнеться	Фіолетовий	Приємний лавандовий	Гладкий, однорідний, залишається на шкірі після контакту	2

Аналізуючи дані таблиці, можна виділити чітку залежність між компонентним складом (співвідношення ПАР та ліпідів) і структурними характеристиками готового продукту:

Група зразків з високими показниками (зразки № 2, № 3) – ці зразки отримали найвищу оцінку (5 балів). Вони характеризуються оптимальною твердістю, відсутністю крихкості та гладкою, однорідною поверхнею. Це свідчить про збалансоване співвідношення твердих та рідких фаз у рецептурі. Структура є стабільною, брусок добре тримає форму і не деформується при натисканні, що є критично важливим для зручності використання та транспортування.

Група зразків із задовільними показниками (зразки № 1, 4, 5) – Отримали оцінку 4 бали.

Зразок № 1 хоча і твердий, але має надмірну крихкість та шорстку поверхню, що може вказувати на недостатню кількість пластифікаторів (ліпідів) або неповну гомогенізацію маси.

Зразки № 4 та № 5 демонструють підвищену пластичність та появу липкості. Це є наслідком збільшення частки рідких компонентів або зменшення твердих структуроутворювачів.

Група зразків з незадовільними показниками (зразки № 6, 7, 8, 9) – отримали низькі бали (2–3 бали) і мають суттєві технологічні дефекти:

Гетерогенність: зразок № 6 має наявність "помітних вкраплень коко-сульфату". Це свідчить про те, що при даному співвідношенні компонентів (або температурному режимі) твердий ПАР не зміг повністю диспергуватися в основі.

Надмірна м'якість та масність: зразки № 7, 8, 9 описуються як "м'які, легко мнуться" та "залишаються на шкірі після контакту". Такий ефект виникає через надлишок олій або недостатню емульгуючу здатність системи. Подібна консистенція є неприйнятною для твердого шампуню, оскільки призведе до швидкого розмокання продукту та його неекономного витрачання.

На основі органолептичного аналізу встановлено, що найбільш перспективними для подальшої розробки є рецептури зразків № 2 та № 4. Вони поєднують у собі відмінні естетичні характеристики (білий колір, гладка поверхня) з необхідними фізико-механічними властивостями.

Зразки з високим вмістом ліпідної фази не забезпечують необхідної структурної цілісності, перетворюючи продукт на пластичну масу, що залишає сліди на шкірі.

Важливою характеристикою твердого шампуню є його стійкість до змилування, яка визначає економічність використання продукту. Для оцінки цього показника проводили вимірювання часу повного розчинення 1 г зразка у 100 г деіонізованої води. Отримані експериментальні дані щодо розчинення для дев'яти дослідних зразків наведено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Час розчинення зразків твердого шампуню

Зразок	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Час, хв	20	19	19	18	19	19	18	17	18

3.4 Оптимізація складу композиційної системи

Розробка рецептури твердого шампуню є задачею багатокритеріальної оптимізації, оскільки покращення одних показників часто призводить до погіршення інших. Зокрема, введення великої кількості ліпідів покращує кондиціонуючі властивості, але пригнічує піноутворення, а збільшення вмісту агресивних ПАР підвищує об'єм піни, але руйнує тверду структуру бруска.

З метою встановлення статистичної значущості впливу досліджуваних факторів на ключовий параметр ефективності – висоту піни через 1 хв (Y_1), було проведено дисперсійний аналіз отриманих експериментальних даних. Як інструмент аналізу використано F-критерій Фішера при рівні значущості $\alpha = 0,05$.

Розрахунок середнього значення:

$$\bar{Y} = \frac{7,0 + 7,2 + 6,7 + 7,8 + 7,5 + 7,4 + 8,1 + 7,8 + 7,2}{9} = 7,411 \text{ см}$$

Розрахунок загальної суми квадратів (SS_{Total}):

$$SS_{Total} = \sum (Y_i - \bar{Y})^2 = 1,549$$

де Y_i – досліджуваний фактор;

\bar{Y} – середнє значення.

Розрахунок факторіальних сум (SS_{Factor}):

Показують, яку частину розкиду пояснює конкретний фактор.

Наприклад, для X_1 ми порівнюємо середні значення при рівнях +1, 0, -1 з загальним середнім.

- $\bar{Y}_{X1=+1} = 6,97$
- $\bar{Y}_{X1=0} = 7,57$
- $\bar{Y}_{X1=-1} = 7,70$
-

$$SS_{X1} \approx 3 \cdot [(6,97 - 7,41)^2 + (7,57 - 7,41)^2 + (7,70 - 7,41)^2] \approx 0,807$$

Середні квадрати (MS) розраховуються діленням суми квадратів на кількість ступенів свободи (df).

df для лінійного ефекту кожного фактора = 1.

df для похибки = $N - 1 - df_{X1} - df_{X2} - df_{X3} = 9 - 4 = 5$.

$$MS_{X1} = 0,8067 / 1 = 0,8067$$

$$MS_{Похибки} = 0,3139 / 5 = 0,0628$$

Розрахунок критерію Фішера (F-критерій) – це відношення корисної варіації до похибки:

$$F = \frac{MS_K}{MS_{Похибки}}$$

де MS_K – середній квадрат корисної варіації;

$MS_{Похибки}$ – середній квадрат похибки.

P-значення (ймовірність похибки) визначається за таблицями розподілу Фішера для ступенів свободи (1,5).

Критичне значення $F_{крит}(1,5)$ при $\alpha = 0,05$ становить 6,61.

Оскільки $F_{X1} (12,85) > 6,61$, фактор X_1 є статистично значущим.

Оскільки $F_{X2} (6,80) > 6,61$, фактор X_2 також є статистично значущим.

Результати розрахунків представлено в таблиці 3.5:

Для оцінки того, наскільки добре отримане рівняння регресії ($Y_1 = 7,41 - 0,37 \cdot X_1 - 0,27 \cdot X_2$) описує реальний процес, використовуються коефіцієнт детермінації (R^2):

$$R^2 = \frac{SS_{Regression}}{SS_{Total}} = \frac{0,8067 + 0,4267}{1,549} = 0,796$$

Таблиця 3.5 – Результати дисперсійного аналізу показників висоти піни

Джерело варіації	Сума квадратів (SS)	Ступені свободи (df)	Середній квадрат (MS)	Критерій Фішера	P-значення (Значущість)
Фактор X_1	0,8067	1	0,8067	12,85	0,0158 (Значущий)
Фактор X_2	0,4267	1	0,4267	6,80	0,0478 (Значущий)
Фактор X_3	0,0017	1	0,0017	0,03	0,8769 (Незначущий)
Похибка	0,3139	5	0,0628	-	-
Всього	1,549	8	-	-	-

У висновку – модель пояснює 79,6% змін у висоті піни. Це хороший результат для технологічного експерименту. Решта – це вплив неврахованих факторів або похибка вимірювання.

Перевірка значущості моделі в цілому показує, що розраховане F-значення для моделі становить 6,56, а P-значення = 0,035.

Оскільки $0,035 < 0,05$, модель є адекватною з ймовірністю 95%.

Отже, фактор X_1 (НКІ:НКС), $P = 0,016$, має статистично значущий вплив. Це підтверджує, що заміна ізетіонату на коко-сульфат суттєво змінює висоту піни (у бік збільшення).

Фактор X_2 (Кокамідопропілбетаїн, %), $P = 0,048$, також має значущий вплив, але знаходиться на межі.

Фактор X_3 (Цетиловий спирт + Олія ши, %), $P = 0,88$, не має впливу на висоту піни (статистично дорівнює нулю).

Для показника стійкості піни було проведено дисперсійний аналіз з розширенням математичної моделі до другого порядку, результати якого наведені у таблиці 3.6.

На відміну від висоти піни, де вплив факторів був очевидним, для показника стійкості піни жоден з факторів не перетнув поріг значущості ($P < 0,05$).

Розраховані значення критерію Фішера для всіх лінійних та квадратичних ефектів є низькими (від 0,13 до 1,34) і не перевищують критичного значення. Це свідчить про те, що в рамках даного експерименту не вдалося виявити чіткої закономірності впливу концентрацій компонентів на стабільність піни, яка б переважала над експериментальним шумом.

Залишкова сума квадратів є дуже великою порівняно з ефектами факторів.

Коефіцієнт детермінації моделі $R^2 = 0,55$. Це означає, що більше половини змін у показнику стійкості піни пояснюється складом рецептури, тоді як 45% припадає на вплив випадкових факторів або похибку вимірювання.

Хоча вплив структуроутворювачів (X_3) статистично не підтверджено, він має найбільший внесок у варіацію ($SS = 43,74$).

Таблиця 3.6 – Результати дисперсійного аналізу показників стійкості піни

Джерело варіації	Сума квадратів (SS)	Ступені свободи (df)	Середній квадрат (MS)	Критерій Фішера	P-значення (Значущість)
Фактор X ₁	4,34	1	4,34	0,13	0,75 (Вплив відсутній)
Фактор X ₂	9,38	1	9,38	0,29	0,65 (Вплив відсутній)
Фактор X ₃	43,74	1	43,74	1,34	0,37 (Незначущий)
Фактор X ₁ ²	4,21	1	4,21	0,13	0,75 (Кривизна відсутня)
Фактор X ₂ ²	7,61	1	7,61	0,23	0,68 (Кривизна відсутня)
Фактор X ₃ ²	10,58	1	10,58	0,32	0,63 (Слабка кривизна)
Похибка	65,36	2	32,68	-	-
Всього	145,2	8	-	-	-

Рівняння регресії для показника стійкості піни матиме наступний вигляд:

$$Y_2 = 89,57 + 0,85 \cdot X_1 + 1,25 \cdot X_2 - 2,7 \cdot X_3 - 1,45 \cdot X_1^2 - 1,95 \cdot X_2^2 - 2,3 \cdot X_3^2$$

Отже, дисперсійний аналіз параметра стійкості піни показав, що в досліджуваному діапазоні концентрацій жоден з факторів не виявив статистично значущого впливу. Низький коефіцієнт детермінації моделі вказує на значну частку випадкової похибки у вимірюванні цього показника. Тим не менш, аналіз

внесків у дисперсію дозволяє виділити фактор X_3 (Цетиловий спирт + Олія ши, %) як найбільш вагомий, що пояснює близько 55% загальної варіації, з тенденцією до підвищення стійкості піни при збільшенні його концентрації.

Також було проведено дисперсійний аналіз показників твердості шампуню, оскільки цей параметр є визначальним для споживчих характеристик твердого шампуню, забезпечуючи збереження форми бруска під час використання та зберігання. Результати розрахунків дисперсійного аналізу наведено в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Результати дисперсійного аналізу показників твердості шампуню

Джерело варіації	Сума квадратів (SS)	Ступені свободи (df)	Середній квадрат (MS)	Критерій Фішера	Р-значення
Фактор X_1	10,67	1	10,67	43,64	0,0012 (Високо значущий)
Фактор X_2	0,17	1	0,17	0,68	0,45 (Незначущий)
Фактор X_3	0,17	1	0,17	0,68	0,45 (Незначущий)
Похибка	1,22	5	0,24	-	-
Всього	12,22	8	-	-	-

Отримане значення F-критерію для X_1 становить 43,64, що значно перевищує критичне значення ($F_{\text{крит}} = 6,61$). Р-значення (0,0012) свідчить про високу статистичну надійність результату. Твердість шампуню майже повністю визначається типом основного ПАР. Ізетіонат забезпечує кристалічну ґратку та твердість, тоді як високий вміст коко-сульфату робить продукт "пластиліновим" і м'яким.

Фактори X_2 та X_3 мають однаково низький вплив ($F=0,68$). Це означає, що додавання структуроутворювачів в діапазоні 4 - 8% не здатне компенсувати втрату твердості, якщо використовувати занадто багато м'якого ПАР.

Адекватність моделі визначається коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0,9$. Модель дуже точно описує експериментальні дані (90% точності). Це дозволяє надійно прогнозувати твердість майбутніх зразків.

Рівняння регресії для показника твердості:

$$Y_3 = 3,56 + 1,33 \cdot X_1$$

Щоб отримати твердий брусок, необхідно тримати фактор X_1 на рівні, близькому до +1.

Це означає, що ідеальна твердість досягається виключно при використанні чистого ізетіонату або з мінімальним додаванням коко-сульфату.

Також проведено дисперсійний аналіз за показником часу розчинення зразку. Результати розрахунків дисперсійного аналізу наведено в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8 – Результати дисперсійного аналізу показників часу розчинення

Джерело варіації	Сума квадратів (SS)	Ступені свободи (df)	Середній квадрат (MS)	Критерій Фішера	P-значення
Фактор X_1	4,18	1	4,17	15,02	0,012 (Високо значущий)
Фактор X_2	0,01	1	0,01	0,02	0,88 (Незначущий)
Фактор X_3	0,01	1	0,01	0,02	0,88 (Незначущий)
Похибка	1,39	5	0,28	-	-
Всього	5,56	8	-	-	-

Коефіцієнт детермінації моделі $R^2 = 0,75$, що є прийнятним для технологічних експериментів.

Рівняння регресії для часу розчинення (Y_4) має вигляд:

$$Y_4 = 18.56 + 0.83 \cdot X_1$$

Дисперсійний аналіз показника часу розчинення (Y_4) довів, що кінетика змилування твердого шампуню на 75% визначається співвідношенням аніонних ПАВ. Встановлено, що перехід від рецептури на основі натрій коко-сульфату до рецептури на основі натрій кокоїл ізетіонату дозволяє уповільнити розчинення продукту в середньому на 2–3 хвилини в умовах лабораторного тесту, що прогнозує вищу економічність використання для оптимізованого зразка. Вплив допоміжних компонентів на цей показник є статистично незначущим.

Наступним кроком обробки експериментальних даних є розрахунок оптимізації рецептури за методом узагальненої функції бажаності Гаррінгтона. Цей метод дозволяє перевести різнорідні показники (см, %, хвилини, бали) в єдину безрозмірну шкалу якості для вибору найкращого зразка.

Для розрахунків використано наступні шкали бажаності (d) відповідно до критеріїв:

1. Y_1 (Висота піни) → max: чим вище, тим краще.
2. Y_2 (Стійкість піни) → max: чим вище, тим краще.
3. Y_3 (Твердість): 5 балів = 1.0 (Ідеал), 4 бали = 0.63 (Задовільно), 2 бали = 0.0 (Неприйнятно).
4. Y_4 (Час розчинення) → max: чим більше, тим краще.

Для знаходження оптимального співвідношення компонентів проведено перерахунок фізичних показників у безрозмірну шкалу бажаності (d) та визначено узагальнений критерій якості (D) для кожного з 9 дослідних зразків.

Параметри перетворення:

- d_1 (Висота піни): максимум (8.1 см) = 1,0; мінімум (6.7 см) = 0,0.
- d_2 (Стійкість піни): максимум (91%) = 1,0; мінімум (79%) = 0,0.

- d_3 (Твердість): 5 балів = 1,0; 4 бали = 0,63; 2 бали = 0,0.
- d_4 (Час розчинення): мінімум. Час 20 хв = 1,0; час 17 хв = 0,2.

Розрахунок оцінки висоти та стійкості піни проводили методом лінійної інтерполяції, за формулою:

$$d_1 = \frac{Y_{\text{Потоц}} - Y_{\text{min}}}{Y_{\text{max}} - Y_{\text{min}}}$$

Для розрахунку узагальненого критерію (D) береться середнє геометричне всіх отриманих d_i :

$$D = \sqrt[4]{d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \cdot d_4}$$

Результати розрахунків було оформлено в таблицю 3.8.

Таблиця 3.8 – Розрахунки функції бажаності Гаррінгтона

№ Зразка	Висота піни (d_1)	Стійкість піни (d_2)	Твердість (d_3)	Розчинність (d_4)	Узагальнена (D)
2	0,36	0,83	1	0,67	0,67
4	0,79	0,89	0,67	0,33	0,63
6	0,50	0,85	0,33	0,67	0,55
5	0,57	0,19	0,67	0,67	0,47
1	0,21	0,33	0,67	1	0,46
3	0	0,63	1	0,67	0
7	1	0	0	0,33	0
8	0,79	1	0	0	0
9	0,36	0,36	0	0,33	0

Для опису залежності показників якості (Y) від варіювання факторів (X) було побудовано регресійні моделі першого порядку. Коефіцієнти розраховано методом найменших квадратів.

Отримані рівняння регресії:

1. Для висоти піни (Y_1 , см):

$$Y_1 = 7,41 - 0,37 \cdot X_1 - 0,27 \cdot X_2$$

Максимум функції досягається при мінімальних значеннях X_1 та X_2 . Тобто більше коко-сульфату та менше бетаїну дають вищу піну.

2. Для стійкості піни (Y_2 , %):

$$Y_2 = 89,57 + 0,85 \cdot X_1 + 1,25 \cdot X_2 - 2,7 \cdot X_3 - 1,45 \cdot X_1^2 - 1,95 \cdot X_2^2 - 2,3 \cdot X_3^2$$

3. Для твердості (Y_3 , бали):

$$Y_3 = 3,56 + 1,33 \cdot X_1$$

Домінуючий вплив має X_1 . Функція зростає лише при збільшенні X_1 .

4. Для часу розчинення (Y_4 , хв):

$$Y_4 = 18,56 + 0,83 \cdot X_1$$

Час розчинення прямо пропорційний вмісту НКІ.

Рівняння для стійкості піни Y_2 має низьку достовірність через значну похибку, тому для оптимізації використовуємо фіксоване значення структуроутворювача X_3 , який показав тенденцію до покращення стійкості.

Таким чином, в результаті експериментальних досліджень та оптимізації було обрано рецептуру зразка № 2. Хоча зразок № 4 має високий бал через кращу піну та розчинність, зразок № 2 є технологічно безпечнішим вибором для

твердого продукту, оскільки параметр "Твердість" є критичним для запобігання розмоканню. Цей склад забезпечує отримання твердого шампуню з високими споживчими властивостями, гарним піноутворенням та стабільною структурою, що не розмокає під час використання.

3.5 Оцінка ефективності розроблених композицій

Комплексна оцінка якості твердих шампунів передбачає аналіз фізико-хімічних параметрів, що визначають безпеку, ефективність очищення та стабільність продукту під час зберігання. Ключовими критеріями оцінювання були обрані: водневий показник (рН), змочувальна здатність, структурна стабільність та поведінка під час зберігання.

Для візуалізації сумісного впливу рецептурних факторів на якісні характеристики твердого шампуню було побудовано поверхні відгуку (рис. 3.3 - 3.6).

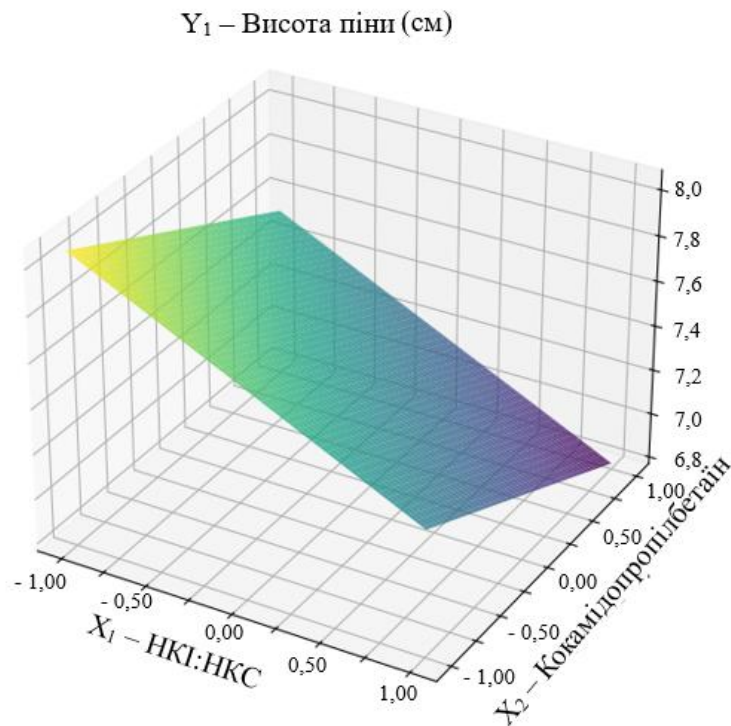


Рисунок 3.3 – Поверхня відгуку за показником висоти піни

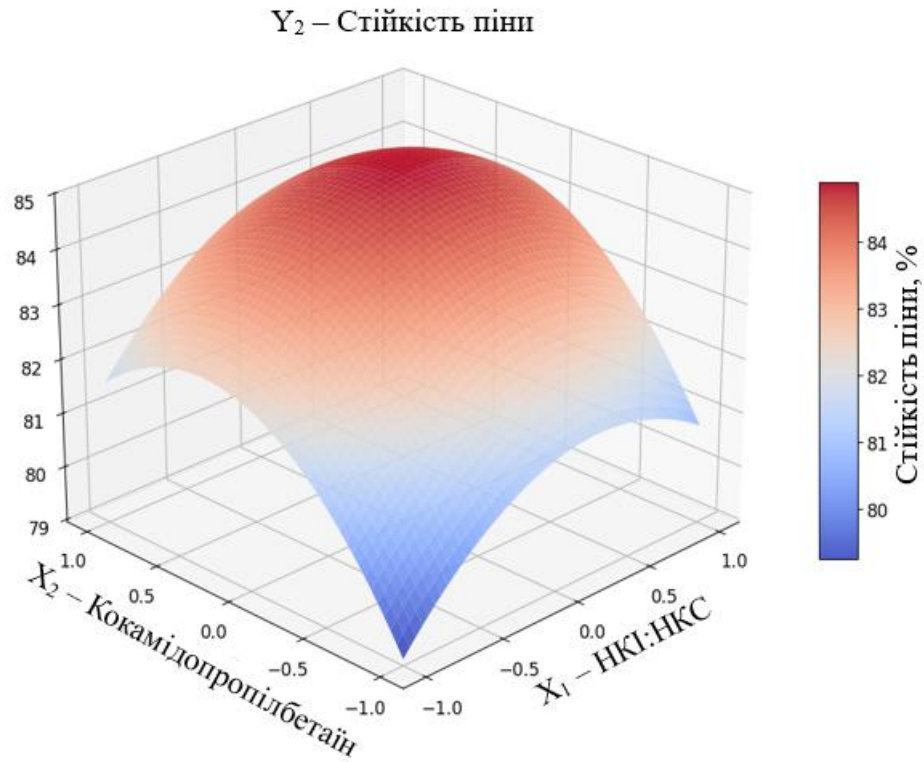


Рисунок 3.4 – Поверхня відгуку за показником стійкості піни

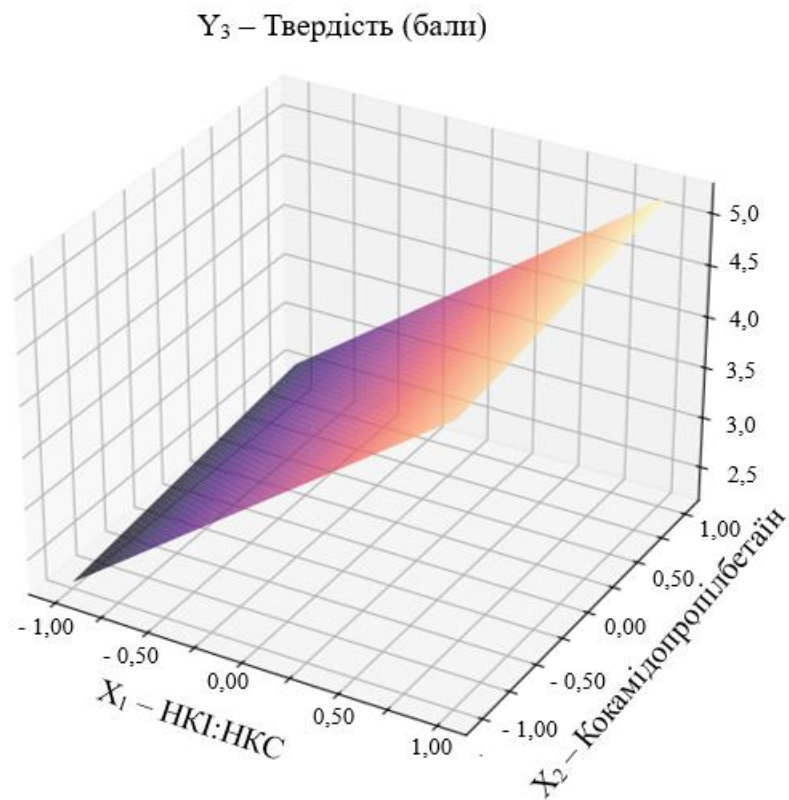


Рисунок 3.5 – Поверхня відгуку за показником твердості

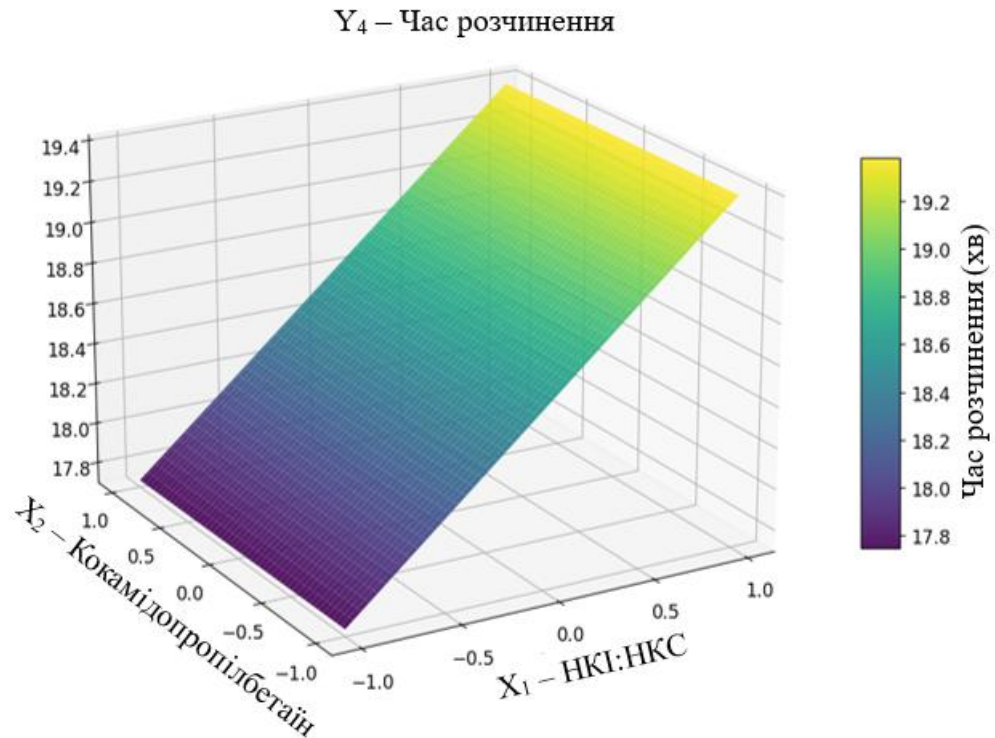


Рисунок 3.6 – Поверхня відгуку за показником часу розчинення

Аналіз отриманих графічних залежностей дозволив виявити наступні закономірності:

- Висота піни (Y₁):

Поверхня відгуку апроксимується похилою площиною зі спадним градієнтом у напрямку зростання частки м'якого ПАР. Максимальні значення показника (область піку) локалізуються в зоні $X_1 = -1$, що відповідає переважному вмісту натрій коко-сульфату. При зміщенні складу в бік чистого натрій кокоїл ізетіонату ($X_1 = +1$) спостерігається зниження висоти пінного стовпа. Незначний кут нахилу поверхні вздовж осі X_2 підтверджує, що концентрація бетаїну має суттєво менший вплив на піноутворення порівняно з балансом аніонних ПАР.

- Стійкість піни (Y₂):

Поверхня відгуку показує складний нелінійний характер залежності цього параметра від рецептурних факторів. Топологія поверхні має форму випуклого купола зі спадними схилами до периферії факторного простору, що візуально

підтверджує наявність квадратичних ефектів у рівнянні регресії. Максимальні значення стійкості піни локалізуються в центральній області діаграми (поблизу нульових рівнів факторів), що свідчить про наявність ефекту насичення. Це дозволяє стверджувати, що подальше збільшення концентрації кокамідопропілбетаїну понад 10% ($X_2 > 0$) або зміщення балансу ПАР до граничних значень не сприяє стабілізації піни, а навпаки, може призводити до зниження стійкості дисперсної системи. Таким чином, зона найвищої якості досягається при збалансованому поєднанні компонентів, що підтверджує їхню синергетичну дію в середніх концентраціях.

- Твердість (Y_3):

Топологія поверхні характеризується різким нелінійним зростанням. Зона $X_1 = -1$ формує область мінімуму («структурну яму») з критично низькими показниками твердості (2 бали), тоді як наближення до $X_1 = +1$ виводить функцію на стабільне «плато» з максимальною оцінкою 5 балів.

Порівняльний аналіз поверхонь Y_1 та Y_3 демонструє їхню дзеркальну протилежність, що вказує на конкурентний характер критеріїв: максимізація піни за рахунок коко-сульфат призводить до втрати структурної цілісності бруска.

- Час розчинення (Y_4):

Поверхня відгуку демонструє чітко виражену лінійну природу, апроксимуючись похилою площиною. Графічна залежність характеризується вираженим позитивним градієнтом виключно вздовж осі X_1 : перехід від рецептури з перевагою натрій коко-сульфату (рівень -1) до рецептури на основі натрій кокоїл ізетіонату (рівень +1) супроводжується лінійним зростанням часу змлювання бруска. Це явище пояснюється нижчою розчинністю та вищою щільністю пресування ізетіонату, що безпосередньо впливає на економічність використання продукту. Водночас, профіль поверхні залишається практично незмінним уздовж осі X_2 , що вказує на відсутність статистично значущого впливу концентрації рідкого амфотерного ПАР на швидкість розчинення твердої матриці шампуню в досліджуваному діапазоні.

Для вирішення задачі багатокритеріальної оптимізації та нівелювання виявленого конфлікту між піноутворюючою здатністю (Y_1) та структурною міцністю зразків (Y_3) було застосовано графічний метод накладання контурних діаграм (рис. 3.7).

Побудова області компромісу здійснювалася за умови фіксації вмісту структуроутворювача на рівні $X_3 = +1$ (8%), що забезпечує максимальну стійкість піни. Зона оптимуму формувалася як перетин допустимих областей для всіх критичних параметрів, обмежених наступними граничними умовами:

- Висота піни: $Y_1 \geq 7,1$ см (забезпечення миючої здатності);
- Стійкість піни: $Y_2 \geq 88\%$ (сенсорна характеристика якості);
- Твердість: $Y_3 \geq 4$ бали (забезпечення товарного вигляду та зручності використання);
- Час розчинення: $Y_4 \geq 18,5$ хв (забезпечення економічності витрачання).

Графічний аналіз отриманої 2D-діаграми дозволив встановити наступне:

Зона компромісу має вигляд вертикальної смуги, обмеженої зліва ізолінією твердості (критична межа переходу до пластичних деформацій при надлишку НКС), а справа – ізолінією піноутворення (межа зниження об'єму піни при надлишку НКІ).

Цільова область зміщена в правий квадрант координатної площини, що відповідає позитивним значенням кодованого фактора X_1 в інтервалі $+0,4 \dots +0,8$. Це свідчить про те, що технологічно обґрунтованим є домінування м'якого ПАР (натрій кокоїл ізетіонату) у співвідношенні до натрій коко-сульфату на рівні 50:10 або 55:5.

Вплив спів-ПАР: Протяжність оптимальної зони вздовж осі ординат (X_2) вказує на те, що варіація концентрації кокамідопропілбетаїну в межах 5–15% не виводить систему за межі допустимих фізико-механічних значень. Для стабілізації рецептури рекомендовано обрати центральний рівень фактора ($X_2=0$), що відповідає 10%.

На основі перетину всіх критеріїв визначено координати точки компромісного оптимуму M_{opt} ($X_1=+0,7$; $X_2=0$; $X_3=+1$), яка забезпечує отримання

твердого шампуню з прогнозованою твердістю 4,5 бали, висотою піни 7,15 см та фізіологічним рН, що повністю задовольняє мету дослідження.

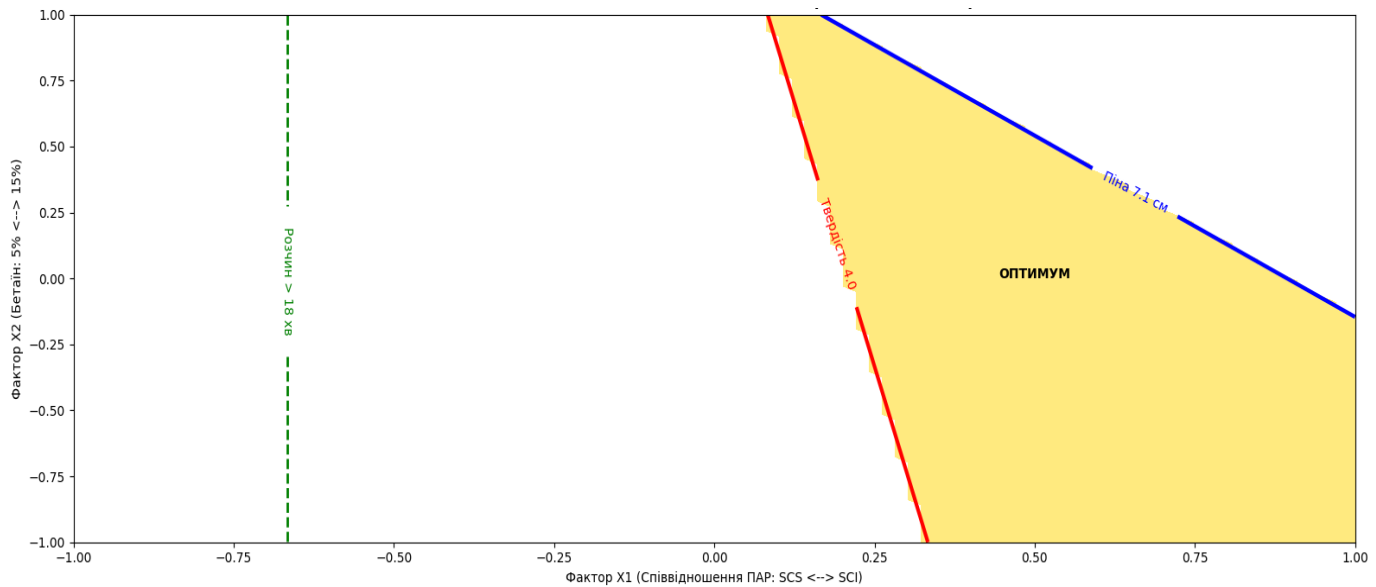


Рисунок 3.7 – Зона компромісного оптимуму рецептури твердого шампуню

Рівень рН є критичним параметром для мийних засобів, оскільки він впливає на стан кутикули волосини та мікробіом шкіри голови. Фізіологічно оптимальним для шампунів вважається діапазон рН 5,0–6,0 (слабокисле середовище), що сприяє закриттю лусочок кутикули та надає волоссю блиску.

Вимірювання проводили у 5% водних розчинах розроблених зразків у трьох повторях. Результати наведено в таблиці 3.9.

Група зразків 1–3 (на основі НКІ) продемонструвала найкращі показники (рН 5,90–5,99), що повністю відповідає фізіологічним нормам шкіри голови.

Група зразків 4–6 (суміш НКІ:НКС) має дещо вищий рН (6,55–6,60), що є допустимим, але може потребувати додаткового підкислення молочною кислотою у фінальній рецептурі.

Група зразків 7–9 (переважання НКС) показала зсув у слабколужну сторону (рН 7,26–7,39). Це може призводити до розпушування кутикули волосся та виникнення ефекту "плутання" після миття. Такий результат підтверджує меншу придатність високих концентрацій чистого коко-сульфату для "м'яких" рецептур без значної корекції кислотності.

Таблиця 3.9 – Результати вимірювання рН 5% розчину твердого шампуню

	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Середнє
Зразок 1	6	6	5,98	5,99
Зразок 2	5,9	5,91	5,94	5,92
Зразок 3	5,91	5,9	5,9	5,90
Зразок 4	6,56	6,54	6,55	6,55
Зразок 5	6,54	6,54	6,56	6,55
Зразок 6	6,62	6,6	6,59	6,60
Зразок 7	7,39	7,4	7,39	7,39
Зразок 8	7,25	7,27	7,26	7,26
Зразок 9	7,26	7,26	7,28	7,27

Результати таблиці 3.9 представлені у вигляді графіка на рисунку 3.3.

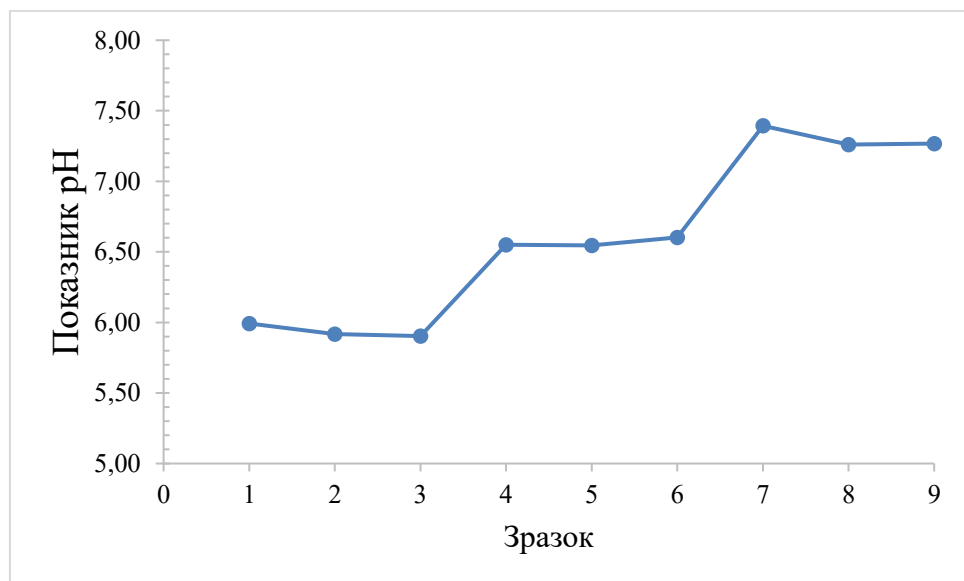


Рисунок 3.8 – Результат вимірювання рН розчинів твердого шампуню.

Для твердих шампунів поняття "в'язкість" трансформується в оцінку твердості, пластичності та стійкості до розмокання. Аналіз органолептичних даних дозволив оцінити стабільність зразків:

Висока стабільність (зразки № 2, № 3): Характеризуються як "цілісний твердий брусок", "не кришиться", "гладка поверхня, не липне". Це свідчить про

утворення міцної кристалічної структури, яка забезпечує тривале зберігання без деформації.

Задовільна стабільність (зразки № 1, 4, 5): зразок № 1 є крихким, а зразки №4-5 мають тенденцію до пластичної деформації.

Низька стабільність (зразки № 7, № 8, № 9): Описані як "м'які, легко мнуться" та "залишаються на шкірі після контакту". Це є ознакою недостатньої структуруючої здатності системи. У вологому середовищі ванної кімнати такі зразки схильні до швидкого набухання та втрати форми, що робить їх неекономічними у використанні.

Змочуваність корелює з піноутворюючою здатністю. Згідно з отриманими даними, всі зразки демонструють високу початкову висоту піни (від 6,7 до 8,1 см), що свідчить про відмінну поверхневу активність та здатність швидко змочувати забруднення на волоссі. Однак, зразки з високим вмістом ліпідів (наприклад, № 7, № 3) демонструють меншу висоту піни або її швидше осідання, що може інтерпретуватися як знижена очищувальна здатність для жирного типу волосся.

На основі сукупності факторів було визначено, що зразок № 2 є найбільш ефективним та стабільним. Його рН (5,92) ідеальний для шкіри, а висока твердість (5 балів) гарантує стійкість до розмокання та тривалий термін зберігання без зміни фізичних властивостей.

Зразки групи № 7–9 визнано нестабільними та непридатними до тривалого зберігання у вологих умовах через надмірну м'якість та липкість.

ВИСНОВКИ

У кваліфікаційній роботі вирішено актуальне науково-практичне завдання розробки композиційних систем твердих шампунів з покращеними споживчими характеристиками. Проведений аналіз ринку косметичних засобів засвідчив стійке зростання сегмента твердих очищувальних засобів, що зумовлено глобальними екологічними трендами «Zero Waste» та попитом на безводні продукти. Встановлено, що тверді шампуні є перспективною альтернативою традиційним рідким формам завдяки їхній економічності, ергономічності та можливості мінімізації пакувальних матеріалів. На основі теоретичного обґрунтування компонентної бази визначено, що ефективність засобу залежить від балансу між поверхнево-активними речовинами та структуроутворювачами, тому як базові компоненти було обрано систему м'яких аніонних ПАР (натрій кокоїл ізетіонат та натрій коко-сульфат), амфотерний кокамідопропілбетаїн та ліпідний комплекс для структуроутворення.

Для оптимізації рецептурного складу застосовано метод дробового факторного експерименту, що дозволило комплексно оцінити вплив варіювання співвідношення ПАР, вмісту бетаїну та ліпідної фази на якісні показники продукту. За результатами дисперсійного аналізу (ANOVA) здійснено перевірку статистичної значущості отриманих даних та адекватності математичних моделей, високі коефіцієнти детермінації яких підтверджують достовірність результатів. На основі аналізу F-критерію Фішера доведено домінуючий вплив фактора співвідношення аніонних ПАР на фізико-хімічні властивості системи. Статистично підтверджено, що хоча збільшення частки натрій коко-сульфату позитивно впливає на висоту піни, воно критично погіршує структурну міцність зразків та призводить до зміщення рН у лужний бік. Водночас встановлено, що концентрація бетаїну є значущою для регулювання піноутворення, а вміст структуроутворювача вносить найбільший вклад у забезпечення стійкості піни.

Результати оцінки структурно-механічних властивостей, підтверджені математичним моделюванням, виявили критичну залежність твердості бруска від

типу основного ПАР. Зразки з переважанням натрій коко-сульфату виявилися технологічно непридатними через надмірну м'якість, липкість та схильність до деформації, тоді як рецептури з домінуванням натрій кокоїл ізетіонату продемонстрували відмінну твердість та стабільність форми. Також виявлено, що водневий показник системи на 99% визначається співвідношенням основних ПАР, причому зразки на основі ізетіонату забезпечують фізіологічний рівень рН у межах 5,90–5,99, що не потребує додаткової корекції кислотами.

На основі багатокритеріальної оптимізації із застосуванням узагальненої функції бажаності Гаррінгтона та побудови 2D-діаграм компромісного оптимуму визначено найефективнішу композицію. Встановлено, що найкращий баланс споживчих властивостей забезпечує рецептура зі співвідношенням натрій кокоїл ізетіонату до коко-сульфату на рівні 60:0 (або 55:5), вмістом бетаїну 10% та структуроутворювачів 6–8%. Розроблена композиційна система твердого шампуню відповідає сучасним вимогам до екологічної безпеки, характеризується високою стійкістю піни, безпечним рН та відмінними сенсорними характеристиками, що дозволяє рекомендувати її для впровадження у виробництво.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Gubitosa J. Hair care cosmetics: from traditional shampoo to solid clay and herbal shampoo: a review/ Gubitosa J., Rizzi V., Fini P., Cosma P. // *Cosmetics*, 6, 13 – 2019. – P. 82-98.
2. Jeong Y. Tissue-specific accumulation and body burden of parabens and their metabolites in small cetaceans/ Jeong Y., Xue J., Park K. J., Kannan K., Moon H.-B. // *Environmental Science & Technology*. – 2019. – P. 475–481.
3. Brillhante I. V. Development of a solid organic shampoo formulation/ Brillhante I. V. – 2018. – 106 p.
4. Barel A. Handbook of Cosmetic Science and Technology/ Barel A., Paye M., Maibach H. – Boca Raton : CRC Press – 2014. – 903 p.
5. Sayeed S. Y. Eco-friendly biosurfactants in shampoo: green chemistry innovations for sustainable personal care/ Sayeed S. Y., Goyal A. // *Journal of Dermatologic Science and Cosmetic Technology*, Vol. 3, N 1 – 2025. – P. 100 - 105.
6. Nemchenko A. Analysis and main trends of the world and Ukrainian organic and natural cosmetics market / Nemchenko A., Mishchenko V., Nazarkina V., Sliptsova N., Mashtaler V. // *Pharmakeftiki*. - 2024.- Vol. 36(4). – P.48-58.
7. Shampoo bar market [Електронний ресурс]: Data Horizzon Research. – Режим доступу: <https://datahorizzonresearch.com/shampoo-bar-market-12044>
8. Gubitosa J. Hair care cosmetics: from traditional shampoo to solid clay and herbal shampoo: a review./ Gubitosa J., Rizzi V., Fini P., Cosma P. // *Cosmetics* – 2019. – P. 4–6.
9. Sharma S. / *The Art and Science of Cosmetics: Understanding the Ingredients* / Sharma S., Ahmad U., Akhtar J., Islam A., Khan M. M., Rizvi N. //– 2023. – 116 p.
10. Lukić M. Challenges and advances in waterless cosmetic product development – raising awareness of water sustainability / Lukić M., Krajišnik D. //

Department of Pharmaceutical Technology and Cosmetology, University of Belgrade – Faculty of Pharmacy – 2024. – P. 735-757.

11. Cserháti T. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants / Cserháti T., Forgács E., Oros G. // *Environment International*, Vol. 28, N. 5 – 2002. – P. 337-348.
12. Escamilla M. Preliminary results from the technical analysis revision of European Ecolabel criteria for soaps, shampoos and hair conditioners/ Escamilla M., Ferrer A., Fuentes N., Hidalgo C., Kaps R., Kougoulis J. S. – 2012. – 157 p.
13. CosIng – Cosmetic Ingredients Database [Электронный ресурс]: European Commission. – URL: <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/cosing/>
14. Keller and Heckman LLP. Assessment plan for fatty acids, coco, sulfoethyl esters, sodium salts (Sodium Cocoyl Isethionate; CAS № 61789-32-0). – 2006. – 28 p.
15. Dias M. F. R. G. Hair cosmetics: an overview // *International Journal of Trichology*. Vol. 7, N. 1. – 2015. – P. 2-15.
16. Silva de Lima L. Development and evaluation of the effectiveness of a solid shampoo bar / Silva de Lima L., Illiceto G. C., Velasco M. V. R., Dario M. F // *Biomedical and Biopharmaceutical Research* – Vol. 20 – 2023 – P. 1-15.
17. Стеаринова кислота [Электронный ресурс]: Вікіпедія. – Режим доступу: https://uk.wikipedia.org/wiki/Стеаринова_кислота
18. Цетиловий спирт [Электронный ресурс]: Фармацевтична енциклопедія. – URL: <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/611/spirt-cetilovij>
19. Олія дерева ши [Электронный ресурс]: Вікіпедія. – Режим доступу: https://uk.wikipedia.org/wiki/Олія_дерева_ши
20. Sodium Cocoyl Isethionate [Электронный ресурс]: SpecialChem. – Режим доступу: <https://www.specialchem.com/cosmetics/inci-ingredients/sodium-cocoyl-isethionate>
21. Sodium Coco-Sulfate [Электронный ресурс]: SpecialChem. – Режим доступу: <https://www.specialchem.com/cosmetics/inci-ingredients/sodium-coco-sulfate>

22. Cocamidopropyl Betaine [Електронний ресурс]: SpecialChem. – Режим доступу: <https://www.specialchem.com/cosmetics/inci-ingredients/cocamidopropyl-betaine>
23. Cetearyl Alcohol [Електронний ресурс]: SpecialChem. – Режим доступу: <https://www.specialchem.com/cosmetics/inci-ingredients/cetearyl-alcohol>
24. Butyrospermum Parkii Butter [Електронний ресурс]: SpecialChem. – Режим доступу: <https://www.specialchem.com/cosmetics/inci-ingredients/butyrospermum-parkii-butter>
25. Decyl Glucoside [Електронний ресурс]: SpecialChem. – Режим доступу: <https://www.specialchem.com/cosmetics/inci-ingredients/decyl-glucoside>
26. Proteol Oat (вівсяний ПАР) [Електронний ресурс]: Beurre. – Режим доступу: <https://beurre.ua/en/surfactant-proteol-oat>
27. Glycerin [Електронний ресурс]: SpecialChem. – Режим доступу: <https://www.specialchem.com/cosmetics/inci-ingredients/glycerin>
28. Panthenol [Електронний ресурс]: SpecialChem. – Режим доступу: <https://www.specialchem.com/cosmetics/inci-ingredients/panthenol>
29. Hydrolyzed Wheat Protein [Електронний ресурс]: SpecialChem. – Режим доступу: <https://www.specialchem.com/cosmetics/inci-ingredients/hydrolyzed-wheat-protein>
30. Консервант Germall Plus [Електронний ресурс]: Інтернет-магазин Beurre. – Режим доступу: <https://beurre.ua/ua/konservant-germall-plus-30-g>
31. ДСТУ EN 1262:2007. Речовини поверхнево-активні. Метод визначання рН розчинів чи дисперсій. (EN 1262:2004, IDT) – Київ : Держспоживстандарт України, 2011. – 10 с.
32. ДСТУ ISO 696:2005. Речовини поверхнево-активні. Визначення піноутворювальної здатності модифікованим методом Росс-Майлса. (ISO 696-1975, IDT) – Київ : Держспоживстандарт України, 2007. – 8 с.
33. ДСТУ ISO 672:2004. Мила. Визначення вмісту вологи та легких речовин. (ISO 672:1978, IDT) – Київ : Держспоживстандарт України, 2006. – 8 с.

34. Burnett C. L. Amended safety assessment of isethionate salts as used in cosmetics / Christina L. Burnett, Bart Heldreth, Wilma F. Bergfeld, Donald V. Belsito, Ronald A. Hill, Curtis D. Klaassen, Daniel C. Liebler, James G. Marks Jr, Ronald C. Shank, Thomas J. Slaga, Paul W. Snyder, and F. Alan Andersen // *International Journal of Toxicology*, Vol. 36, N. 1 – 2017. – P. 5S-16S.
35. Балтовський О. О. Основи математичного моделювання / О. О. Балтовський, Г. В. Форос, О. І. Сіфоров. – [Б. м. : б. в.], 2023. – 125 с.
36. Cornwell P. A. A review of shampoo surfactant technology: consumer benefits, raw materials and recent developments // *Int J Cosmet Sci*. Vol. 40, N. 1 – 2018 – P. 16-30.
37. Montgomery D. C. Design and analysis of experiments. – 8th ed. – 2013. – 757 p.
38. Кваліфікаційна робота магістра : методичні рекомендації щодо її підготовки та виконання здобувачами вищої освіти спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / уклад.: О.А. Параска, Т. В. Іванішена. Хмельницький : ХНУ, 2025. 43 с.

ДОДАТОК А

Таблиця А1 – Аналіз складів твердих шампунів на ринку

№	Бренд	Склад (INCI)	Країна виробник
1	Mixtura Minori Solid Bio Shampoo	Sodium Cocoyl Isethionate, Sodium Coco Sulfate, Zea Mays (Corn) Starch, Cocamidopropyl Betaine, Olea Europaea (Olive) Fruit Oil, Glycerin, D-Pantenol, Lactic Acid, Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin, Parfum	Україна
2	Botanioteka Solid Shampoo For Weak Hair	Sodium Cocoyl Isethionate, Alcohol Denat, Cocamidopropyl Betaine, Aqua, Cetearyl Alcohol, Cocos Nucifera (Coconut) Oil, Stearic Acid, Zea Mays (Corn) Germ Oil, Sorbitol, Coco Glucoside, Parfum, Amodimethicone, Cetrimonium Chloride, Trideceth-10, Triticum Vulgare (Wheat Germ) Protein, Glycerin, Lactic Acid, Glycine Soja Oil, Glycine Soja Extract, Tetrasodium Glutamate Diacetate, Food Colorant, Sodium Benzoate	Україна
3	"Rosmary", Vins	Sodium Cocoyl Isethionate, Water, Vegetable Glycerin, Aloe Vera Batter, Sodium Almond Olivamphoacetate, Sodium Almond Amphoacetate, Green Clay, Cetearyl Alcohol, Olivem-1000, Emulsifier Polysorbate-80, Rosemary Essential Oil, First-Press Unrefined Jojoba Oil, Castor Oil, Turnip Oil (Extract), Vitamin E, Guar, Nettle, Althea Roots, Chamomile, Organic Iodine Solution, Sea Salt, Citric Acid	Україна

Продовження Таблиці А1

4	Shenko Citrus Shampoo	Sodium Cocoyl Isethionate, Sodium Cocosulfate, Cocamidopropyl Betaine, Kaolin, Butyrospermum Parkii (Shea) Oil, Rosa Damascena Flower Water, Sodium Lauryl Sulfoacetate, Coco Glucoside, Phospholipids (And) Glycine Soja (Soybean) Oil (And) Glycolipids (And) Glycine Soja (Soybean) Sterols, Inulin, Panthenol, Tocopheryl Acetate, Sorbitol, Citrus Limon (Lemon) Peel Oil, Ricinus Communis Seed Oil, Glyceryl Rosinate, Glyceryl Oleate, Olea Europaea Oil Unsaponifiables, Hippophae Rhamnoides Seed Oil, Lactic Acid, Citrus Aurantium Dulcis (Orange) Oil, Curcuma Longa Root Powder	Україна
4	Lapush Frutti Solid Shampoo	Sodium Cocoyl Isethionate, Alcohol Denat, Cocamidopropyl Betaine, Sorbitol, Hydrolyzed Wheat Protein, Propylene Glycol, Cetearyl Alcohol, Cocos Nucifera (Coconut) Oil, Hydrolyzed Whey Protein Oil-Soluble, Argania Spinosa Kernel Oil, Coco Glucoside, Cyclopentasiloxane, Fragrance, Glycine, Lactic Acid, Food Colorant, Disodium EDTA	Україна
5	Ptashkin Sad Botanical Care "Delicate"	Sodium Cocoyl Isethionate, Disodium Lauryl Sulfosuccinate, Sodium Methyl Oleoyl Taurate, Sodium Cocoyl Glutamate, Sorbitol, Lauryl Glucoside, Betaine, Cetyl Alcohol, Cetearyl Alcohol, Coco-Betaine, Glyceryl Stearate Citrate, Cocos Nucifera Oil, Panthenol, Aqua, Hydrolyzed Chenopodium Quinoa Seed, Lauryl/Myristyl Polyricinoleate, Glycerine, Hibiscus Sabdariffa Flower Extract, Beta Vulgaris Root Extract, Fragrance, Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride, Sorbitan Caprylate, Propanediol, Benzoic Acid, Lactic Acid	Україна

Продовження Таблиці А1

7	Mr.Scrubber Solid Shampoo Bar Sunrise In Japan	Sodium Cocoyl Isethionate, Cetearyl Alcohol, Sodium Coco-Sulfate, Hydrogenated Vegetable Oil, Cetrimonium Chloride, Cocamidopropyl Betaine, Sodium C14-16 Olefin Sulfonate, Rosa Damascena Flower Water, Glycerin, Rice (Oryza Sativa) Oil, Chamomilla Recutita (Matricaria) Extract, Hippophae Rhamnoides Extract, Salvia Officinalis (Sage) Extract, Daucus Carota Extract, Coffea Arabica (Coffee) Seed Extract, Citric Acid, Sodium Benzoate, Parfum, CI 16255	Україна
8	Bogica Shampoo Bar	Sodium Cocoyl Isethionate, Sodium Coco-Sulfate, Sodium Cocoyl Glutamate, Disodium Cocoyl Glutamate, Lavandula Angustifolia Flower Water, Aqua, Argania Spinosa Kernel Oil, Cocos Nucifera Oil, Prunus Amygdalus Dulcis Oil, Musa Acuminata Extract, Kaolin, Cananga Odorata Flower Oil, Mentha Piperita Oil, Benzyl Benzoate, Linalool, Limonene	Україна
9	Lapush Solid Shampoo	Sodium Cocoyl Isethionate, Cetearyl Alcohol, Vitis Vinifera (Grape) Seed Oil, Hydrolyzed Keratin Oil-Soluble, Triticum Vulgare (Wheat) Germ Oil, Aqua, Cocamidopropyl Betaine, Sorbitol, Laminaria Digitata Extract, Propylene Glycol, Coco Glucoside, Cyclopentasiloxane, Glycine, Menthol, Polyquaternium 22, Juniper (Juniperus Communis) Essential Oil, Lactic Acid, CI 42090, Tetrasodium Glutamate Diacetate	Україна
10	Clarins Nourishing Shampoo Bar	Disodium Lauryl Sulfosuccinate, Sodium Cocoyl Isethionate, Stearic Acid, Aqua, Maltodextrin, Hydrogenated Castor Oil, Cetyl Alcohol, Sodium Stearate, Parfum, Argania Spinosa Kernel Oil, Camellia Oleifera Seed Oil, Dicaprylyl Ether, Decyl Glucoside, Glyceryl Oleate, Citric Acid, Benzoic Acid	Франція

Кінець Таблиці А1

11	Garnier Original Remedies Solid Shampoo	Sodium Cocoyl Isethionate, Hydrogenated Vegetable Oil, Aqua, Polyglyceryl-4 Laurate, Glycerin, Argania Spinosa (Argan) Kernel Oil, Parfum, Aloe Barbadensis Leaf Juice Powder, Cocos Nucifera Oil, Myristyl Lactate, Tetrasodium Glutamate Diacetate, Linalool, Coumarin, Limonene, Citronellol, Benzyl Alcohol	Франція
12	Foamie Kiss Me Argan Shampoo Bar	Sodium Cocoyl Isethionate, Hydrogenated Vegetable Oil, Aqua, Polyglyceryl-4, Laurate, Glycerin, Parfum, Ricinus Communis (Castor) Seed Oil, Argania Spinosa (Argan) Kernel Oil, Theobroma Cacao (Cocoa) Seed Butter, Cocos Nucifera (Coconut) Oil, Hexyl Cinnamal, Benzyl, Salicylate, Hydrolyzed Jojoba Esters, Coumarin, Tetrasodium Glutamate Diacetate, Hydrogenated Castor Oil, Linalool, Copernicia Cerifera (Carnauba) Wax, Hydroxycitronellal, Vanilla Planifolia Fruit Extract, Potassium Sorbate, Sodium Benzoate, CI 77492 (Iron Oxides), CI 77491 (Iron Oxides), CI 77499 (Iron Oxides)	Німеччина
13	Eleven Australia Gentle Cleanse Shampoo Bar	Disodium Lauroyl Sulfosuccinate, Sodium Cocoyl Isethionate, Zea Mays (Corn) Starch, Cetearyl Alcohol, Cocamidopropyl Betaine, Glycerin, Aqua, Ricinus Communis (Castor) Seed Oil, Tocopherol, Theobroma Cacao (Cocoa) Seed Butter, Olea Europaea (Olive) Fruit Oil, Cocos Nucifera (Coconut) Oil, Argania Spinosa Kernel Oil, Hydrolyzed Jojoba Esters, Polyquaternium-10, Ppg-10 Methyl Glucose Ether, Butylene Glycol, Behentrimonium Methosulfate, Citric Acid, Parfum, CI 77891 (Titanium Dioxide)	Австралія