

PATRYCJA GILEWICZ, BARBARA TAL-FIGIEL, WIESŁAW FIGIEL,
MAGDALENA KWIECIEŃ*

NOWOCZESNE ROZWIĄZANIA W ZAKRESIE WYTWARZANIA I KONTROLI JAKOŚCI EMULSJI

MODERN SOLUTIONS WITHIN THE SCOPE OF THE PREPARATION AND QUALITY CONTROL OF EMULSIONS SYSTEMS

Streszczenie

W celu określenia stabilności i jakości układów emulsyjnych stosuje się badania reologiczne. W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości reologicznych emulsji kosmetycznych. Emulsje te wytworzono z pomocą nowoczesnego miksera recepturowego Unguator 2100. Do otrzymania emulsji kosmetycznych w procesie „na zimno” wykorzystano złożone układy wosków.

Słowa kluczowe: reologia, emulsja, stabilność

Abstract

Rheological studies are applied to determine the stability and the quality of emulsion systems. In this paper work research of rheological properties are shown. Emulsions were prepared by using a modern mixer Unguator 2100. In preparation of cosmetic emulsions in cold process, complex waxes systems were used.

Keywords: emulsion, stability

* Inż. Patrycja Gilewicz, dr hab. inż. Barbara Tal-Figiel, prof. PK, dr inż. Wiesław Figiel, mgr inż. Magdalena Kwiecień, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Większość wyrobów kosmetycznych to układy dyspersyjne. Zazwyczaj występują one w formie emulsji stanowiącej mieszaninę dwóch wzajemnie nierozpuszczalnych cieczy. Stabilność tych układów uwarunkowana jest wieloma czynnikami. Emulsje kosmetyczne wykazują między innymi działanie: oczyszczające, ochronne, nawilżające, a dodatkowo mają zapewniać odpowiedni wygląd skóry, powinny również charakteryzować się dobrą aplikacją na skórze. W ciągu ostatnich lat układy emulsyjne poddawane są wielu badaniom laboratoryjnym. Zazwyczaj badania te trwają zbyt długo. Reologia stwarza możliwość szybkiego badania i przewidywania właściwości emulsji. Postęp nauki, zwłaszcza nowych technologii umożliwia powstawanie coraz trwalszych, bogatych w składniki odżywcze emulsji kosmetycznych. Producenci kosmetyków dążą do uzyskania produktów, które sprostają stale wzrastającym potrzebom konsumentów. Powstają produkty innowacyjne, dzięki którym obniżane są koszty produkcji oraz skróceniu ulega czas ich wytwarzania. Rozwojowi podlega także aparatura, stosowana do otrzymywania emulsji, zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej. Znane są procesy emulgowania za pomocą energii ultradźwięków, inwersji faz, mieszania mechanicznego, emulgowania wysokociśnieniowego.

Podstawowym celem artykułu była analiza literaturowa nowoczesnych metod otrzymywania emulsji kosmetycznych w skali przemysłowej oraz laboratoryjnej. Dokonano przeglądu aparatury, stosowanej do produkcji emulsji kosmetycznych. W niniejszym artykule zawarto krótki opis i zestawienie informacji, dotyczących metod otrzymywania układów emulsyjnych. Zebrano wiadomości, które mogą okazać się przydatne firmom kosmetycznym, wdrażającym nowe technologie. Zakres pracy obejmował wytwarzanie emulsji kosmetycznych za pomocą nowoczesnego miksera recepturowego (Unguator® 2100 firmy GAKO), dobór odpowiedniego programu mieszania w zależności od rodzaju sporządzanej emulsji. Przeprowadzono badania charakterystyk reologicznych sporządzanych emulsji. Wykazano wpływ różnych czynników oraz procedur pomiarowych na właściwości reologiczne preparatów oraz sprawdzano ich trwałość. Pokazano wpływ metody sporządzania emulsji na ich podstawowe właściwości reologiczne. Podjęto badania laboratoryjne w celu uznania właściwości reologicznych jako głównego kryterium oceny jakości emulsji kosmetycznych.

2. Analiza literaturowa

2.1. Standardowe metody otrzymywania emulsji

Emulsje najczęściej wytwarza się poprzez intensywne mieszanie dwóch cieczy z użyciem emulgatora. Emulsje można otrzymać metodą dyspersyjną, która polega na energicznym mieszanii dwóch wzajemnie nierozpuszczalnych cieczy, co prowadzi do powstania układu, w którym kropla jednej fazy jest rozproszona w drugiej. W trakcie mieszania dochodzi do rozpadu kroleł na mniejsze. Emulsję można sporządzać za pomocą móżdżerza i pistla, w zlewce używając mieszadła elektrycznego oraz przez wytrząsanie. Wielkość kroleł fazy wewnętrznej emulsji osiąga rozmiary 1–50 μm [1].

Możliwe są różne sposoby dodawania składników emulsji:

- dodawanie fazy wewnętrznej do fazy zewnętrznej;
- dodawanie fazy zewnętrznej do fazy wewnętrznej;
- dodawanie obu faz na przemian [2].

Stosuje się następujące sposoby łączenia składników emulsji:

- metoda zimno na zimno – emulgowanie fazy olejowej i wodnej w temperaturze pokojowej;
- metoda gorąco na gorąco – emulgowanie fazy olejowej i wodnej przy początkowym dostarczeniu energii cieplnej;
- metoda gorąco na zimno – emulgowanie fazy wodnej o temperaturze 16°C wraz z podgrzaną do 80°C fazą olejową;
- metoda gorąco na gorąco na zimno – fazę olejową, podgrzaną do 70°C, łączy się z 2/3 fazy wodnej o temperaturze, wynoszącej 20°C, resztę wody dodaje się do powstałego układu [3].

2.2. Emulsje kosmetyczne

Emulsje kosmetyczne są to układy, do których należą między innymi balsamy, mleczka, kremy. Oprócz fazy wodnej i olejowej mogą w nich występować:

- emulgatory,
- zagęstniki,
- środki zapachowe,
- wyciągi ziołowe,
- barwniki,
- emolienty, czyli składniki fazy olejowej, odpowiedzialne za wygładzanie i zmiękczenie naskórka, tworzenie filmu okluzyjnego, rozpraszanie emulsji [4].

Większość kremów, stosowanych w codziennej pielęgnacji to układy emulsyjne. Układy te mają konsystencję od półpłynnej do półstałej. W emulsjach W/O, do uzyskania odpowiedniej konsystencji stosuje się: wosk pszczeli, wazelinę, siarczan magnezu, parafinę itd., a w emulsjach O/W między innymi stearynę, żywice naturalne, polimery syntetyczne.

Emulsje O/W szybko wnikają w skórę, są mniej tłuste, tworzą na skórze film ochronny. Stosowane są one w preparatyce kremów nawilżających. Przechowuje się je w temperaturze 25–30°C. Przykładem emulsji O/W są:

- a) balsamy pielęgnacyjne, ochronne,
- b) kremy nawilżające, ochronne, odżywczo-regenerujące,
- c) mleczka zmywające i pielęgnacyjne.

Emulsje W/O są stabilne w temperaturze 30–35°C, dobrze wnikają w skórę, ale pozostawiają na niej tłustszą warstwę. Stosuje się je w preparatach, przeznaczonych do pielęgnacji skóry suchej oraz skóry niemowlęcej i starszej. Można wyróżnić:

- a) kremy ochronne,
- b) kremy na noc,
- c) kremy półtłuste [3, 4, 5].

Jednym ze składników emulsji kosmetycznych mogą być konserwanty, czyli substancje hamujące rozwój grzybów i bakterii. Dodawane są one w celu przedłużenia trwałości produktu. Na podstawie kryterium rozpuszczalności dobierane są konserwanty. Muszą one

być rozpuszczalne w wodzie, aby chronić fazę wodną, ale muszą także rozpuszczać się w tłuszczach, aby zwalczać mikroorganizmy. Dlatego stosuje się mieszaninę konserwantów hydrofilowych i lipofilowych.

Emulsje wielokrotne stosuje się jako podłoże kremu, gdy substancje czynne są wrażliwe na działanie czynników zewnętrznych. Emulsje złożone stwarzają możliwość wprowadzania substancji, które przedłużają działanie nawilżające kosmetyku. Emulsje podwójne typu W/O/W, mimo dużej zawartości fazy olejowej, pozostawiają na skórze wrażenie lekkości i świeżości. Dzięki tym układom możliwe stało się połączenie witaminy C i witaminy A w jednym preparacie [5–8].

2.3. Reologia emulsji kosmetycznych

Konsystencja emulsji jest to jeden z parametrów, mający wpływ na właściwości aplikacyjne kosmetyków. Zachowanie emulsji kosmetycznych pod wpływem sił ścinania jest często parametrem pomijanym. Jednakże wiedza ta jest ważna, gdyż w trakcie produkcji kosmetyków poddawane są one wysokim siłom ścinania. W rezultacie mogą one doprowadzić do zmian właściwości produktu, które nie będą zgodne z oczekiwaniami. Z tych powodów prowadzi się pomiary reologiczne układów emulsyjnych. Mogą one znacznie skrócić czas badań, dotyczących stabilności, trwałości i jakości preparatów [4, 9].

2.4. Nowoczesne metody otrzymywania emulsji kosmetycznych

Przemysł kosmetyczny jest to jeden z najszybciej rozwijających się sektorów przemysłu. Rosnące potrzeby konsumentów wymagają produktów jednorodnych o wysokiej jakości i dużej trwałości. Producenci kosmetyków stają się prekursorami w odkrywaniu nowych produktów, wprowadzaniu technologii innowacyjnych. Od produktów kosmetycznych oczekuje się dużej wytrzymałości na trudne warunki, występujące podczas transportu, składowania w magazynach i sklepach, odporności na wysokie i niskie temperatury, mieszanie, potrząsanie. Do porównania metod emulgowania stosowanych współcześnie w przemyśle, może posłużyć poniższa tabela [10, 11].

Tabela 1

Charakterystyka urządzeń, służących do procesu emulgowania

Typ	Rodzaj procesu	Wydajność energetyczna	Minimalna wielkość kropli
Mieszadło wysokoobrotowe	okresowy	niska	2 [μm]
Młyn koloidalny	ciągły	średnia	1 [μm]
Homogenizator wysokociśnieniowy	ciągły	wysoka	0,1 [μm]
Homogenizator ultradźwiękowy strumieniowy	ciągły	wysoka	1 [μm]
Sonda ultradźwiękowa	okresowy	niska	0,1 [μm]

2.4.1. Emulgowanie ultradźwiękami

Zakres fal między 16 kHz a 10^9 Hz nazywa się ultradźwiękami. Są to fale sprężyste o częstotliwościach większych od słyszalnych. Jako czynne zastosowanie tych fal wymienia się koagulację i dyspergowanie ultradźwiękowe, kawitację, wywoływanie reakcji chemicznych, ekstrakcję i inne. Za pomocą ultradźwięków o dużym natężeniu można dokonywać procesu koagulacji lub dyspergowania. Aby doszło do koagulacji, stosowane są pola akustyczne, dostosowane do rozmiarów cząstek o częstotliwościach do 20 kHz. Największe znaczenie mają tutaj siły ponderometryczne, dzięki którym cząstki łączą się w aglomeraty. Siły ponderometryczne to siły hydriodynamiczne, które pochodzą od przepływu ośrodka, ciśnienia promieniowania oraz ciśnienia akustycznego promieniowania. Zastosowanie większych częstotliwości tych sił prowadzi do rozdrabniania dużych cząstek na mniejsze. Do koagulacji ultradźwiękowej dochodzi dzięki powstawaniu w polu akustycznym sił, które zbliżają cząstki do siebie. Cząstki te łączą się ze sobą i po uzyskaniu większych rozmiarów, pod wpływem sił ciężkości zaczynają opadać. Dyspergowanie ultradźwiękowe narzuca konieczność użycia natężeń powyżej progu kawitacji. Podczas kawitacyjnej erozji pęcherze zapadają się na powierzchniach granicznych cząstek stałych, zawieszonych lub kropeł cieczy. Proces ten zależy też od ciśnienia zewnętrznego, statycznego i wraz z nim wzrasta. Jako urządzenia emulgujące stosuje się emulgatory ultradźwiękowe, dezintegratory oraz dyspergatory [12].

Dzięki ultradźwiękom otrzymuje się bardzo dobrze rozdrobnione emulsje, rozmiary cząstek fazy rozproszonej osiągają rzędy mikrometrów, czy ułamki mikrometrów. Wraz ze wzrostem czasu trwania procesu oraz wzrostem użytej mocy ultradźwięków, objętość fazy rozproszonej wzrasta, a krople tej fazy ulegają zmniejszeniu [13].

Badania wykazują, że emulsje typu W/O, powstałe przy użyciu energii ultradźwięków, w porównaniu z emulsjami, wytworzonymi za pomocą mieszania mechanicznego w tych samych warunkach, posiadają krople o rozmiarach mniejszych, dzięki czemu są bardziej stabilne. Obniżona zostaje także wymagana ilość surfaktantów [14].

Emulgowanie za pomocą ultradźwięków staje się coraz bardziej popularne ze względu na znacznie krótszy czas procesu niż przy użyciu metod tradycyjnych. Jednak do tej pory metoda ta stosowana jest najczęściej w skali laboratoryjnej, gdyż przeniesienie tego procesu do skali przemysłowej jest kosztowne i wymaga rozwiązań nowoczesnych [15].

2.4.1.1. Homogenizatory ultradźwiękowe

Homogenizatory ultradźwiękowe firmy Bandelin Sonopuls HD 3100 i HD 3200 są to homogenizatory nowej generacji, o częstotliwości 20 kHz. Posiadają one panel cyfrowy, czujnik temperatury oraz końcówki, wykonane z tytanu o różnej średnicy [16].

Parametry tych urządzeń przedstawiono w tabeli 2.

2.4.2. Mieszanie mechaniczne

Mieszalniki składają się z mieszadła, dyspergatora, homogenizatora, który stanowi szybkoobrotowe mieszadło turbinowe lub młyn koloidalny, oraz płaszcz wodnego. Minimalna pojemność robocza to około 30% roboczej pojemności mieszalnika. Przy mniejszych jej wartościach może zachodzić zjawisko kawitacji hydraulicznej. Stosuje się mieszadła kotwiczne, wyposażone w zgarniacze ze statycznymi łamaczami fal oraz blachy kierunkowe lub mieszadła dwuramiennie. Przy projektowaniu mieszalników należy zwrócić szczególną uwagę na występowanie stref martwych, zwłaszcza w okolicach wału mieszadła, dlatego stosuje

się dyspergator szybkoobrotowy, który dodatkowo umożliwia wprowadzanie substancji nierozpuszczających się w fazie wodnej i olejowej, czyli pigmentów, barwników, filtrów UV. Mieszalnik powinien gwarantować emulgowanie bez względu na gęstość i lepkość produktu w różnych temperaturach. Homogenizatory powinny być montowane pionowo w dennicy zbiornika, a napęd powinien być przekazany z wału silnika. Płaszcz wodny służy podgrzewaniu lub chłodzeniu masy płynu. Tworzenie stabilnej emulsji powinien zapewnić homogenizator pracujący przy prędkości liniowej, wynoszącej około 30 m/s. Do wytworzenia stabilnej emulsji wielofazowej używany jest homogenizator czterogrzbietowy [11, 17, 18].

Tabela 2

Parametry homogenizatorów HD 3100 i HD 3200 [31]

Pparametry	HD 3100	HD 3200
Częstotliwość [kHz]	20	20
Moc [W]	100	200
Objętość próbki [ml]	1–200	2–1000
Średnica końcówki [mm]	2, 3, 6, 13	2, 3, 6, 13, 19, 25
Wymiary generatora [mm]	250 × 256 × 154	250 × 256 × 170
Ciężar [kg]	2,0	2,7

W młynie koloidalnym, pod wpływem siły odśrodkowej i wprowadzenia elementów obrotowych w dużą prędkość, płynne oraz półpłynne materiały zostają skutecznie zemulgowane, zhomogenizowane, rozproszone oraz wymieszane. Coraz większy nakład energii jest wymagany wraz ze wzrostem dyspersji kropeł fazy rozproszonej emulsji.

Firma URLIŃSKI posiada w swojej ofercie mieszalniki homogenizujące MZUTL, które stanowią połączenie wysokowydajnych homogenizatorów z mieszalnikami, wyposażonymi w oprzyrządowanie podnoszenia pokrywy o pojemności roboczej od 30 do 1000 litrów. Urządzenia te wykorzystywane są przy produkcji maści, kremów, zawiesin, żeli. Posiadają one zbiornik cylindryczny ze stali kwasoodpornej, otoczone są płaszczem grzewczo-chłodzącym oraz izolacyjnym, homogenizator umiejscowiony centralnie w dnie mieszalnika, mieszadło kotwicowe z łamaczami fal oraz kierunkowymi blachami mieszającymi, które zapewniają brak stref martwych, głowice myjące lub rotujące, zgarniacze produktu ze ścianek. Dodatkowo sterowanie odbywa się za pomocą panelu operacyjnego, gdzie istnieje możliwość wizualizacji procesu [17, 19].

Mieszalniki z homogenizatorami MZUTS posiadają pokrywę skręconą ze zbiornikiem o pojemności roboczej od 300 do 5000 litrów. Wykorzystywane są one do wytwarzania produktów farmaceutycznych i kosmetycznych, które wymagają intensywnego procesu mieszania [19].

Homogenizatory Ultra-Turrax, firmy IKA® T 65 D to urządzenia o dużej mocy. Działają one w oparciu o technologię rotor–stator, która polega na zasysaniu cieczy przez końcówkę homogenizatora, co spowodowane jest wysoką prędkością obrotową rotora. Dochodzi

do przeciskania cieczy przez szczeliny układu rotor–stator, gdzie substancje poddawane są działaniu sił tnących. Znajdują one zastosowanie w skali przemysłowej oraz laboratoryjnej. W tych urządzeniach istnieje możliwość elektronicznej kontroli prędkości [16].

2.4.2.1. Homogenizatory wysokociśnieniowe

Urządzenia do emulgowania wysokociśnieniowego składają się z zaworu homogenizującego oraz wysokociśnieniowej pompy tłokowej. Proces ten polega na przetłaczaniu pod ciśnieniem substancji przez szczelinę zaworu. Stosowane ciśnienia zależą od pożądanych efektów, zazwyczaj mieszczą się w zakresie 70–2 000 barów. Podczas emulgowania występuje szereg zjawisk, takich jak: działanie sił ścinających podczas przeciskania płynu, zderzenia cząstek, wibracje wysokiej częstotliwości, efekt kawitacji hydraulicznej. Emulgowanie tego typu sprzyja powstawaniu drobnych cząstek fazy rozproszonej o równomiernym rozkładzie ich wielkości, co daje jednorodny i stabilny układ, który jest łatwo wchłaniany przez skórę. Zwiększeniu ulega także lepkość produktu [11, 17].

Firma GEA Process Engineering Sp. z o.o. proponuje wysokociśnieniowe homogenizatory laboratoryjne GEA Niro, Soavi, które są urządzeniami wolnostojącymi, pozwalającymi na prowadzenie badań emulgowania przy różnych ciśnieniach, z użyciem małych ilości produktów. Urządzenia te wyposażone są w dwustopniowe zawory homogenizacyjne, umożliwiające osiągnięcie równowagi energii ciśnieniowej oraz porównanie różnych typów zaworów homogenizacyjnych [20].

Dodatkowo w swojej ofercie firma ta posiada zawór homogenizujący NanoValve™. Jest to urządzenie o wysokiej wydajności, pozwalające na dużo większą redukcję wielkości cząstek fazy rozproszonej. Zapewnia ona stabilizację produktu oraz bardziej efektywne zastosowanie dodatków dzięki optymalnemu zużyciu energii ciśnienia. Części zaworu wykonane są z wolframu i węgla, które zapewniają maksymalną elastyczność obróbki oraz możliwość długiej pracy [20].

2.4.3. Inne metody emulgowania

Emulgatory tradycyjne często mogą powodować podrażnienie i odwodnienie skóry. Dąży się do stosowania takich układów, gdzie stosowanie takich substancji powierzchniowo czynnych będzie pominięte. Przykładem jest Emulfree®P, który stanowi bezemulgatorowy system lipidowy. Jest on zdolny do żelowania fazy olejowej i w połączeniu z żelowaną fazą wodną tworzy tzw. „bi-żel”. Układ ten zapewnia tworzenie stabilnych kremów oraz mleczek kosmetycznych. Technologia ta została opatentowana, a jego podstawę stanowi połączenie etylocelulozy oraz dwóch estrowych emolientów (izostearynianu glikolu propylenowego oraz laurynianu glikolu propylenowego). Do zmieszania dwóch żelowanych faz wystarczające jest użycie mieszadła propellerowego w temperaturze pokojowej lub wyższej, gdy stosowane są woski. W celu uzyskania żelowanej fazy wodnej stosuje się karbomery zmieszane z gumą ksantanową. Emulfree®P jest kompatybilny z olejkami eterycznymi, pigmentami, filtrami UV oraz wszystkimi składnikami aktywnymi, stosowanymi w kosmetykach. „Bi-żel” różni się od tradycyjnej emulsji przede wszystkim występowaniem systemu sieciowania oraz lepszym rozproszeniem faz [21].

Firma Jeen International w swojej ofercie posiada specjalny układ wosków, występujący pod nazwą „Jeesperse”, który można stosować w procesie „na zimno”, czyli Cold Process Wax. Jest to możliwe do uzyskania dzięki mieszaninie poliakrylanu sodu i wosku.

Takie połączenie ułatwia technologię otrzymywania emulsji przez zmniejszenie kosztów wody, energii oraz oszczędności czasu. Przy przygotowaniu emulsji z użyciem tych wosków właściwości substancji wrażliwych na ciepło nie ulegną zmianie. Uzyskane emulsje posiadają postać i teksturę, jaka nie byłaby możliwa do uzyskania w sposób tradycyjny. Woski, które są zwykle substancjami niepolarnymi, przy związaniu z poliakrylanem sodu stają się polarne, dzięki czemu możliwe jest zmieszanie z wodą. Poliakrylan sodu dysocjuje w wodzie na kationy sodu i aniony poliakrylanu oraz w kontakcie z wodą wykazuje zdolność indukowania ładunku elektrostatycznego. Aniony poliakrylowe odpychają się i zyskują cechy polimeru, który zawiera strukturę hydrofilową. Polimer utrzymuje wodę, powodując powstanie hydrożelu. Dlatego możliwe staje się połączenie struktury hydrożelu z woskiem. Polielektrolit posiada lipofilowy szkielet z dużą ilością odgałęzień, nie tworzy tak jak klasyczny emulgatory miceli, a emulsję lamelarną. Zalecenia producenta, dotyczące stosowania JeesperseCPW, to: stężenie 5–10% mas. Produkt ten powinien być dodany podczas mieszania do wody i w miarę postępu dyspersji częstość obrotów powinna ulegać zwiększeniu. Dodatek około 1–4% mas. do gotowych produktów spowoduje wzrost lepkości preparatu i zmianę jego tekstury. Dodatkowym atutem Jeesperse®CPW jest zmniejszenie temperatury produkcji, zwłaszcza przy stapianiu wosków. Badania wykazują, że użycie 10% wag. oraz 10% wag. innego składnika fazy olejowej powoduje powstanie na tyle stabilnej emulsji, że użycie dodatkowych emulgatorów staje się zbędne. Środki powierzchniowo czynne mogą zostać wprowadzane do układu w przypadku wyższego stężenia fazy olejowej [22, 23].

3. Część doświadczalna

3.1. Unguator 2100

Do wykonania części doświadczalnej pracy wykorzystano z miksera recepturowego UNGUATOR®2100, firmy GAKO, który jest wersją systemu miksującego w wersji automatycznej, sterowanej mikroprocesorem. Dzięki temu urządzeniu można otrzymać między innymi: maści, zawiesiny, kremy, żele, pasty. Unguator 2100 składa się z urządzenia miksującego, elektronicznego panelu sterującego oraz ciekłokrystalicznego wyświetlacza. Dodatkowo posiada on mieszadła skrobakowo-śmigłowe o różnych rozmiarach, które dostosowane są do rozmiarów pojemników z przesuwanym dnem wykonanych z polipropylenu. Preparaty sporządza się w pojemnikach cylindrycznych z dnem ruchomym, które umożliwiają dozowanie preparatu i przemieszczanie zawartości bez konieczności ich otwierania. Do wytwarzania emulsji wykorzystano specjalne programy, które automatycznie dobierają parametry mieszania. Trzpień mieszadła wykonany jest ze stali nierdzewnej, a noże mieszające z polioksymetylenu. Emulsje sporządzano za pomocą dwóch standardowych programów: „emulsja” oraz „emulsja+”.

- I. „Emulsja +” jest to program przeznaczony do sporządzania postaci półstałych, zawierających twarde składniki podłoża preparatu, np. woski. Program obejmuje 17 minut i składa się z mieszania wstępnego, mieszania długotrwałego, prowadzonego ze zmienną częstością obrotów mieszadła i ruchem posuwistym ramienia aparatu oraz etapu odwirowania prowadzonego z maksymalną częstością obrotów mieszadła.

II. „Emulsja” jest to program trwający 2 minuty, przeznaczony do sporządzania maści typu emulsji. Proces obejmuje kilkusekundowe mieszanie wstępne, mieszanie właściwe przy wzrastającej stopniowo częstości obrotów mieszadła i stałym poziomie ruchu windy oraz etap odwirowania.

Częstość obrotów mieszadła przyjmuje wartości z zakresu 250–2500 [min⁻¹], czyli 4–42 [s⁻¹] [24].

3.2. Sposoby otrzymywania emulsji

W ramach badań wykonano emulsje kosmetyczne w postaci kremów. Kremy kosmetyczne stosuje się, aby zapewnić odpowiednią równowagę wodno-lipidową w naskórku, odpowiednie natłuszczenie, wygładzenie i uelastycznienie skóry.

Wytworzono następujące emulsje:

- I. Emulsję typu W/O – krem do cery problematycznej, tłustej z kwasem salicylowym, zawierający różne stężenia lanoliny i zagęstnika.

Tabela 3

Składniki wykorzystane do tworzenia emulsji

Nr	Masa składnika [g]				
	lanolina	zagęstnik Bentone gel HSO-V	kwas salicylowy	olej oliwkowy	woda destylowana
1	5	2	1	13,8	35
2	10	2	1	13,8	35
3	15	2	1	13,8	35
4	15	4	1	13,8	35
5	15	6	1	13,8	35
6	15	8	1	13,8	35

Dodatkowo w celu porównania emulsji sporządzonej za pomocą Unguatora sporządzono emulsję o składzie odpowiadającym emulsji nr 1, za pomocą moździerza i pistla;

II. Emulsję typu W/O, składającą się z:

- wosku pszczelego – 3,2 g – 11% wag.,
- oleju ryżowego – 13,4 g – 44,5% wag.,
- wody destylowanej – 13,4 g – 44,5% wag.,

Zmierzono pH emulsji przy użyciu pehametru. Otrzymany wynik wyniósł 5,5 pH.

III. W ramach współpracy naukowej z firmą Cornelius wykonano emulsje typu O/W składające się z następujących składników, które przedstawiono w tabeli 4.

W wyżej wymienionych recepturach stosowano następujące składniki:

- a) lanolina firmy Pharma Cosmetic. Jest to tłuszcz wełny owczej, który stanowi mieszaninę estrów wyższych alkoholi, takich jak: cholesterol, izocholesterol i wyższych kwasów tłuszczowych oraz wosków. Lanolina nie jest rozpuszczalna w wodzie, ale tworzy stabilną emulsję W/O, ponieważ jest w stanie wchłonąć dwukrotną ilość wody w stosunku do swojej masy. Ze względu na właściwości oczyszczające, wygładzające i natłuszczające stosowana jest ona jako baza wielu kremów kosmetycznych [3, 25, 26];

Składniki wykorzystane do tworzenia emulsji

Nr	Masa składnika [g]				
	woda destylowana	olej oliwkowy	Jeesperse® CPW-CG	Jeesperse® CPW-2	Natural WaxJelly SP-512
1	32	4	4	–	–
2	32	4	–	4	–
3	34	4	2	–	–
4	34	4	–	2	–
5	32	–	4	–	4
6	32	–	–	4	4

- b) jako zagęstnika użyto produktu firmy Elementis Specialties. Zagęstnik Bentone Gel HSO-V składa się z dyspergowanego, organicznie modyfikowanego hektorytu zawieszonego w oleju z nasion słonecznika. Dodatkowo zawiera on węglan propylenu oraz witaminę E. Wpływa on na proces aplikacji, a także pozostawia wrażenie przyjemnej, jedwabistej skóry. Może być on także stosowany jako środek stabilizujący emulsję, zapewnia powtarzalność i stabilizację lepkości preparatu. Sugerowane przez producenta stężenia zagęstnika w emulsji wynosi 3–5% mas. Stężenia wynoszące od 10 do 25% wag. mają wpływ na znaczne zwiększenie lepkości i jej stabilność przy zmianach temperatury [27];
- c) kwas salicylowy, firmy Pharma Cosmetic, zaliczany jest do substancji keratolicznych. Złuszczają one nadmiar zrogowaciałego naskórka. Ma on zdolność do wnikania w głąb skóry, dlatego polecany jest przy leczeniu trądziku oraz jako składnik preparatów zapobiegających powstawaniu wyprysków. Ma on postać białego, drobnego proszku. Jest rozpuszczalny w olejach i alkoholu, a nierozpuszczalny w wodzie;
- d) olej oliwkowy firmy Monini otrzymuje się przez tłoczenie na zimno dojrzałych owoców. Zawiera on glicerydy kwasu olejowego, palmitynowego, kwas linolowy, stearynowy i arachidowy [17];
- e) olej ryżowy firmy RiziCoargo zawiera niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe: sterole, kwas linolowy, fitosterole, gamma oryzanol [17];
- f) воск biały, pochodzący ze sklepu strony internetowej www.zrobsobiekiem.pl. Jest to wybielony w słońcu lub za pomocą substancji utleniających воск żółty. Zawiera on wiele witamin, mikroelementów. Jego głównym składnikiem są estry kwasu palmitynowego i alkohole woskowe: mircyłowy i certyłowy. Wosk pszczeli zmiękcza i uelastycznia skórę, a stosowany jest jako czynnik stabilizujący emulsję i jej lepkość [12, 17];
- g) Natural WaxJelly SP-512 firmy Strahl &Pitsch Inc. Jest to naturalna mieszanina wosków pochodząca z materiałów odnawialnych, stosowana w procesie wytwarzania balsamów, kremów, pomadek. Stanowi ona alternatywę dla stosowania wazeliny, ponieważ posiada podobne właściwości. Składa się ona z oleju rycynowego, otrzymywanego z nasion rącznika pospolitego, wosku pszczelego, uwodornionego oleju rycynowego oraz wosku carnauba (karnauba), pozyskiwanego z liści kopernicji [23];
- h) Jeesperse® CPW-CG składający się z alkoholu cetyłowego, poliakrylanu sodu, stearynianu glicerolu, triglicerydu kaprylowego oraz Jeesperse® CPW-2, będący mieszaniną poliakrylanu sodu oraz polietylenu firmy Jeen [23].

3.3. Badania reologiczne

Sporządzone emulsje kosmetyczne poddano badaniom reologicznym za pomocą reometru rotacyjnego HAAKE RheoStress RS75. Jest to urządzenie pracujące w trybie kontrolowanego naprężenia ścinającego oraz kontrolowanej prędkości ścinania. Można przeprowadzić badania z użyciem czujników typu stożek–płytką, płytką–płytką, współśrodkowych cylindrów i wirników skrzydełkowych, w temperaturze od -20 do 150°C . Kąty stożkowe oraz szczeliny między płytkami dobierane są w sposób, który zapewnia stałą szybkość ścinania od wierzchołka stożka, do jego zewnętrznego promienia. Ścinanie następuje w szczelinie pomiędzy dwoma powierzchniami, z których dolna jest nieruchoma, a górna wykonuje ruch obrotowy. Układy płytką–stożek stosowane są do układów systemów, zawierających wypełniacze o większych rozmiarach, a układy płytką–płytką, gdy wypełniacze są rozmiarów mniejszych. Zasadą pomiaru prowadzonego w reometrze rotacyjnym, jest jednoczesny pomiar prędkości kątowej obracającego się elementu oraz określenie jego momentu skręcającego. Maksymalna częstość obrotów elementów wynosi 10 s^{-1} . Zaletą tych układów jest małe zużycie badanej próbki emulsji i krótki czas pomiaru. Poprzez pomiar momentu skręcającego na osi wirującego elementu, przy znanej częstości obrotów tego elementu, możliwe jest wyznaczenie krzywej płynięcia płynu. Reometr ten jest połączony bezpośrednio ze stanowiskiem komputerowym. Dzięki programowi firmy HAAKE możliwe jest sterowanie reometrem oraz opracowywanie wyników pomiarów [28].

Badania reologiczne obejmowały pomiary w dwóch układach:

- stożek–płytką, o średnicy 60 mm i kącie $0,5^{\circ}$,
- płytką–płytką, o średnicy 60 mm i szczelinie, wynoszącej 0,1 mm.

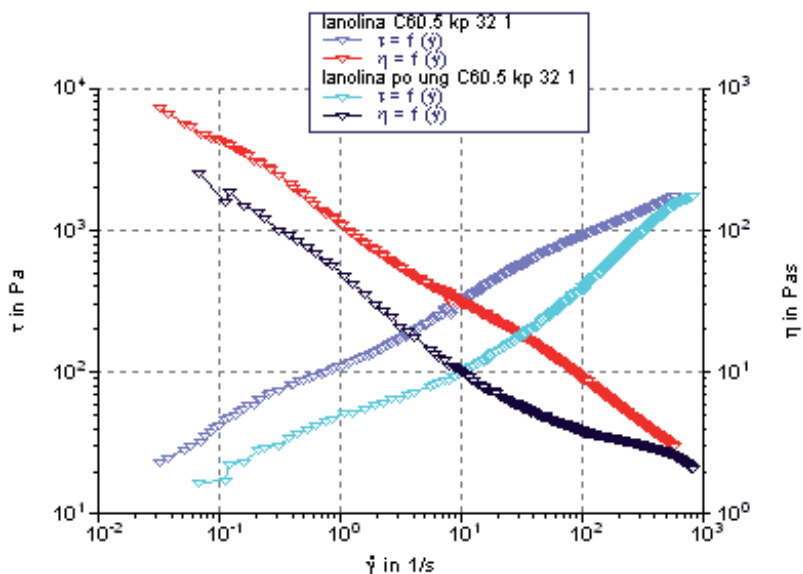
Pomiary wykonywano w temperaturze 32°C , z dokładnością $\pm 0,1\text{ K}$, ustalonej za pomocą termostatu HAAKE K15/DC5, którą można uznać za temperaturę aplikacji emulsji kosmetycznych na skórę.

4. Wyniki pomiarów

Wyznaczono charakterystyki reologiczne, tj. krzywe płynięcia i lepkości, stosując dwa różne układy pomiarowe. Wyniki badań przedstawiono graficznie, głównie w układzie współrzędnych podwójnie logarytmicznym, umożliwiającym porównanie przebiegu charakterystyk. Badania emulsji prowadzono bezpośrednio po ich sporządzeniu, a dodatkowo część z nich sporządzono po pewnym czasie, w celu sprawdzenia ich stabilności.

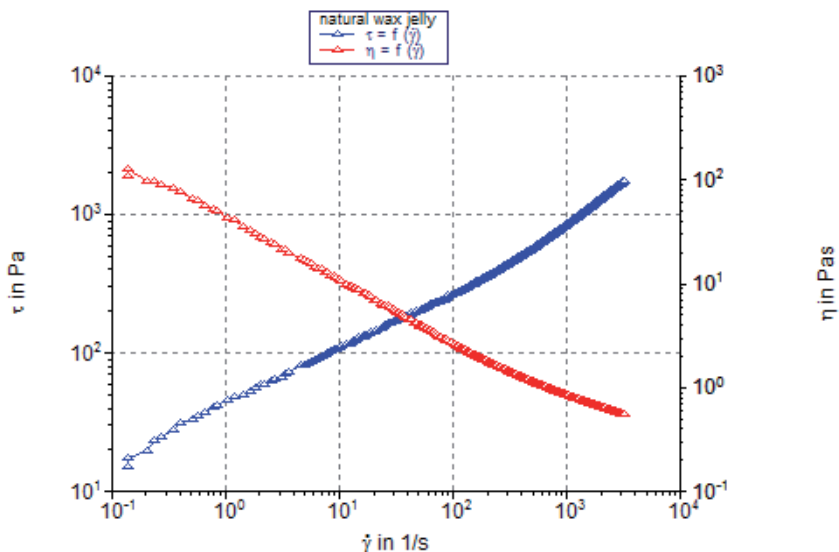
A. Krzywe płynięcia i lepkości czystych składników

Badania prowadzono w układzie stożek–płytką. W celu uwzględnienia wpływu homogenizacji lanoliny sporządzono krzywe płynięcia i lepkości czystej lanoliny oraz lanoliny wymieszanej za pomocą Unguatora. Z rysunku 1 wynika, iż proces homogenizacji powoduje zmianę cech reologicznych, takich jak granica płynięcia. Natomiast stwierdzenie czy obniżenie lub podwyższenie granicy płynięcia jest korzystne, jest kwestią indywidualną. W tym przypadku proces ujednoczenia płynu powoduje obniżenie granicy płynięcia. Z krzywych wynika także, że badany składnik jest płynem nienewtonowskim.



Rys. 1. Porównanie krzywych lepkości i płynięcia czystej lanoliny oraz lanoliny wymieszanej za pomocą Unguatora

Fig. 1. Pure lanolin and lanolin mixed in Unguator flow and viscosity curves comparison



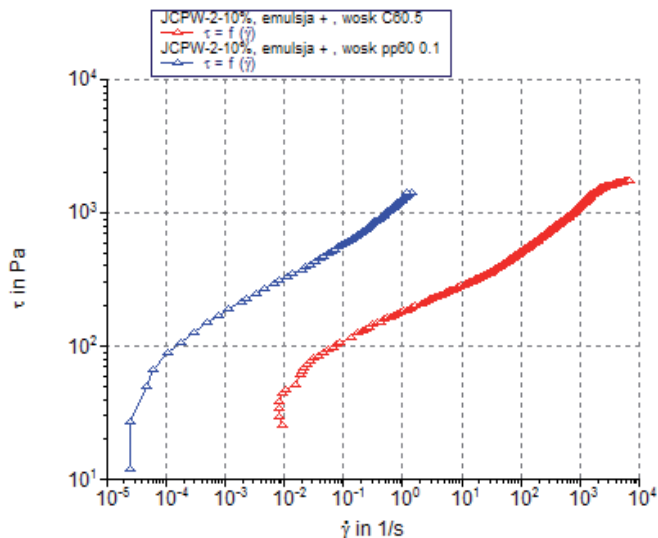
Rys. 2. Krzywa płynięcia oraz krzywa lepkości mieszaniny Natural Wax Jelly

Fig. 2. Flow and viscosity curves of mixture Natural Wax Jelly

Na rysunku 2 widoczna jest krzywa płynięcia i krzywa lepkości mieszaniny Natural Wax Jelly. Krzywa płynięcia owej mieszaniny nie jest linią prostą, przechodzącą przez początek

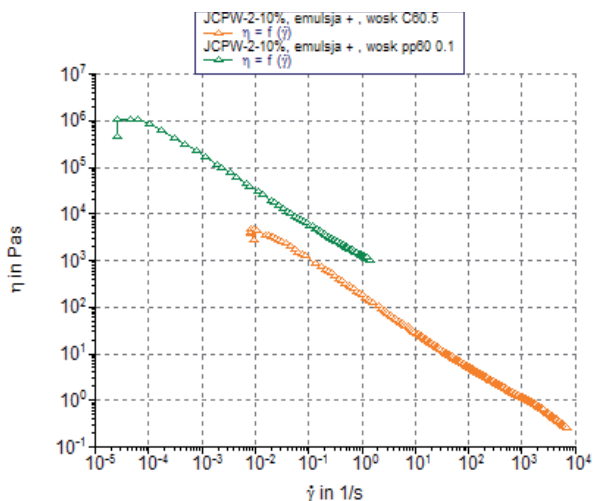
układu współrzędnych, dlatego należy uznać, iż badana substancja jest płynem nienewtonowskim.

B. Krzywe płynięcia i lepkości sporządzonych emulsji kosmetycznych



Rys. 3. Porównanie krzywych płynięcia emulsji, zawierającej układ wosków Jeersepe CPW-2 oraz Natural Wax Jelly

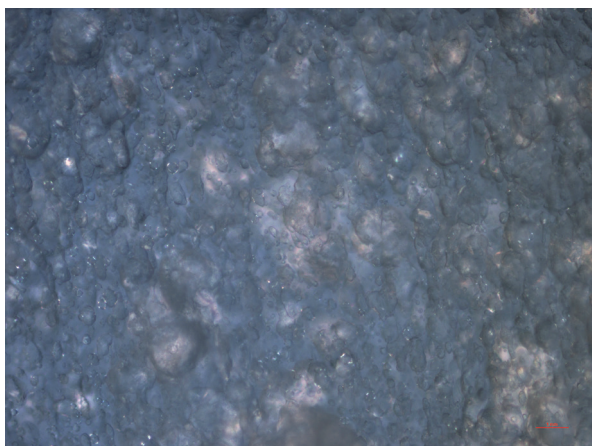
Fig. 3. Comparison of flow curves of the emulsion containing wax system Jeersepe CPW-2 and Natural Wax Jelly



Rys. 4. Porównanie krzywych lepkości emulsji, zawierającej układ wosków Jeersepe CPW-2 oraz Natural WaxJelly

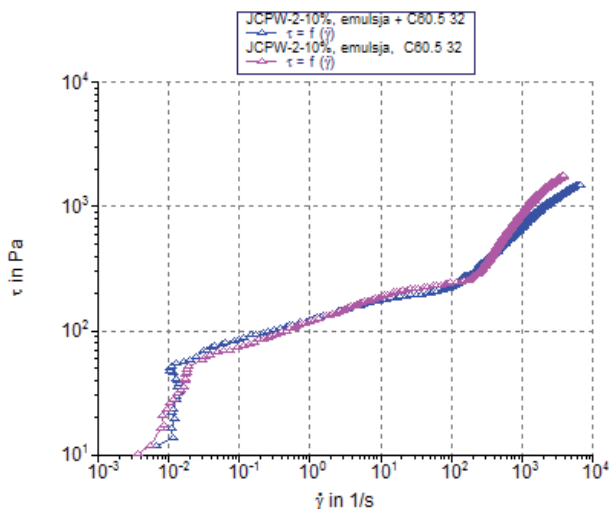
Fig. 4. Comparison of viscosity curves of the emulsion containing wax system Jeersepe CPW-2 and Natural Wax Jelly

Rysunki 3 i 4 przedstawiają krzywe płynięcia oraz lepkości emulsji zawierającej 10% wag. układu wosków Jeesperse CPW-2 oraz 10% wag. mieszaniny Natural Wax Jelly. Ze względu na obecność mieszaniny wosków emulsję sporządzono w mieszalniku Unguator za pomocą programu emulsja+. Krzywa koloru czerwonego oraz pomarańczowego sporządzono na podstawie pomiarów w układzie stożek–płytkę, natomiast krzywe koloru niebieskiego i zielonego w układzie płytka–płytkę. Struktura sporządzonej emulsji widoczna jest na rysunku 5.



Rys. 5. Obraz mikroskopowy emulsji zawierającej układ Jeesperse CPW-2 oraz Natural WaxJelly

Fig. 5. Microscope image of emulsion containing Jeesperse CPW-2 system and Natural Wax Jelly



Rys. 6. Krzywe płynięcia emulsji, zawierającej układ wosków Jeesperse CPW-2 sporządzanej za pomocą programu emulsja oraz emulsja+

Fig. 6. Comparison of flow curves of the emulsion containing wax system Jeesperse CPW-2 prepared with emulsion and emulsion + program

Rysunek 6 przedstawia wpływ programu mieszania na przebieg krzywych płynięcia i lepkości sporządzonej emulsji. Krzywą koloru niebieskiego sporządzono na podstawie badań emulsji wykonanej w mieszalniku Unguator za pomocą programu emulsja+, a krzywa koloru fioletowego za pomocą programu emulsja. Ze względu na brak występowania w emulsji wosków różnice w przebiegu krzywych nie są praktycznie widoczne.

5. Wnioski

Trwają badania mające na celu udoskonalenie technologii produkcji stabilnych emulsji przy wykorzystaniu wydajnych emulgatorów. Mimo że mechanizmy powstawania emulsji zostały dobrze poznane, wielką trudność stanowi stale rosnąca liczba pojawiających się dodatków, które zmieniają właściwości produktu. W przemyśle kosmetycznym, ze względu na rosnące wymogi konsumenckie, pojawiają się substancje naturalne, ale też powstają skomplikowane mieszaniny substancji, które mają obniżyć koszty produkcji oraz zużycie energii i czasu. Właściwości reologiczne powinny być wykorzystywane podczas kontroli jakości oraz opracowywaniu technologii otrzymywania emulsji kosmetycznych, gdyż dostarczają informacji o strukturze danego preparatu.

Z przeprowadzonych badań wynika, iż rodzaj metody sporządzania emulsji ma wpływ na jej właściwości reologiczne, dlatego powinien być dobierany indywidualnie do danego typu układu emulsyjnego. Dodatkowo stwierdzono, iż zastosowany układ pomiarowy wywiera wpływ na kształt i położenie w układzie współrzędnych uzyskanych krzywych płynięcia i lepkości. W przypadku układu płytko–płytko granica płynięcia osiąga wyższe wartości niż przy zastosowaniu układu stożek–płytko. Ciągłość krzywej płynięcia i jej kształt sprzyjają wyborowi czujników stożek–płytko jako korzystniejszych do przeprowadzania badań reologicznych emulsji kosmetycznych. Układy emulsyjne, otrzymane poprzez mieszanie mechaniczne w nowoczesnym urządzeniu Unguator, charakteryzują się dobrą stabilnością, stąd płynnie wniosek, że dzięki tej metodzie emulsja jest odpowiednio rozdrobniona, co sprzyja jej trwałości i jakości. Z zastosowanych układów wosków, skuteczniejszy oraz wykazujący lepsze właściwości reologiczne okazał się układ Jeesperse CPW-2. Kolejnym etapem badań powinno być lepsze poznanie tego układu i zbadanie możliwości użycia go w wytwarzaniu innego rodzaju emulsji. Wytworzone emulsje kosmetyczne, zawierające mieszaninę Natural Wax Jelly charakteryzowały się dobrymi właściwościami reologicznymi.

Literatura

- [1] Scheludko A., *Chemia koloidów*, WNT, Warszawa 1968.
- [2] Gilewicz J., *Emulsje*, PWN, Warszawa 1957.
- [3] Mrukot M., *Receptariusz kosmetyczny*, Wyd. Małopolskiej Wyższej Szkoły Zawodowej w Krakowie, Kraków 2004.
- [4] Laboratorium podstaw syntezy i technologii związków biologicznie czynnych, *Kosmetyki*, Warszawa 2010, Wydział Chemiczny Politechnika Warszawska Zakład Technologii i Biotechnologii Środków Leczniczych, (<http://ztibsl.ch.pw.edu.pl/3wm/upl/1267026703.pdf>, online: 15.10.2011).
- [5] Wawrzyńczak A., *Chemia kosmetyczna*, Projekt PO KL Poczuj chemię do chemii, (<http://www.poczujchemie.amu.edu.pl>, online: 15.10.2011).

- [6] Arct J., Pytkowska K., Przedruk z Wiadomości Polskiego Towarzystwa Kosmetologów nr 2/3 rok 2000, (http://www.innovia.pl/artykuly/pokaz/chemia_kosmetyczna_emulsje_kosmetyczne.htm, online: 15.10.2011).
- [7] Marzec A., *Chemia kosmetyków. Surowce, półprodukty, preparatyka wyrobów*, Wyd. Dom Organizatora, Toruń 2005.
- [8] Sjöblom J., *Emulsions- Fundamental and Practical Approach*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1992.
- [9] Ozga I., *Problemy technologiczne na etapie wdrażania mas kosmetycznych*, ŚWIAT PRZEMYSŁU KOSMETYCZNEGO, nr 03, 2011, 26-28.
- [10] Tadros T.F., *Future developments in cosmetic formulations*, International Journal of Cosmetic Science 14, 1992, 93-111.
- [11] Dębski G., *Warto spróbować homogenności*, ŚWIAT PRZEMYSŁU KOSMETYCZNEGO, nr 02, 2011, 24-25.
- [12] Śliwiński A., *Ultradźwięki I ich zastosowania*, WNT, Warszawa 2001.
- [13] Gaikwad S.G., Pandit A.B., *Ultrasound emulsification: Effect of ultrasonic and physicochemical properties on dispersed phase volume and droplet size*, UltrasonicsSonochemistry 15, 2008, 554-563.
- [14] Ruey-Shin Juang, Kung-Hsuan Lin, *Ultrasound-assisted production of W/O emulsions In liquid surfactant membrane processes*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 238, 2004, 43-48.
- [15] Patist A., Bates D., *Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production*, Innovative Food Science and Emerging Technologies 9, 2008, 147-154.
- [16] Strona internetowa zawierając materiały dotyczące produktów firmy Bandelin oraz IKA, (<http://www.labobaza.pl>, online: 15.10.2011).
- [17] Urliński A., *Mieszalniki procesowe-prawdy i mity*, ŚWIAT PRZEMYSŁU KOSMETYCZNEGO, nr 03, 2010, 36-38.
- [18] Kowalski M., Panek I., *Produkcja stabilnych emulsji W/O na skalę przemysłową*, Wiadomości PTK, Vol. 3, nr 2, 2000, 22-28.
- [19] Materiały dotyczące produktów firmy URLIŃSKI, (<http://www.urlinski.com.pl/>, online: 15.10.2011).
- [20] Materiały dotyczące wybranych produktów, (<http://www.geape.pl/>, online: 15.10.2011).
- [21] Schutz C., Benhaim M., *Emulsions without Emulsifiers, a new Technology for Gentle Cosmetics*, SÖFW-Journal, nr 8, 2002, 42-46.
- [22] Firma Cornelius: *Polielektrolity i ich wpływ na woski*, ŚWIAT PRZEMYSŁU KOSMETYCZNEGO Nr 02, 2011, 30-31.
- [23] Wasilewski P., firma Cornelius, Materiały dotyczące produktów Jeesperse, Natural WaxJelly Korespondencja osobista, (online: 22.11.2011).
- [24] Maciejewska A., *Unguator 2100-Praktyczna instrukcja użytkownika*, ©Eprus-B 2009, Wersja 1.0.
- [25] Brud W.S., Glinka R., *Technologia kosmetyków*, Wyd. MA Oficyna Wydawnicza, Łódź 2001.
- [26] Sikora M., *Lanolina w kosmetyce*, (<http://www.chemical.pl/artykuly/chemical-review/6947/lanolina-w-kosmetyce.html>, online: 12.12.2011).
- [27] Materiały niepublikowane firmy Nordmann, Rassmann Sp. z o.o.
- [28] Schramm G., HAAHE GmbH, *Reologia. Podstawy i zastosowania*, Ośrodek Wydawnictw Naukowych PAN, Poznań 1998.