

Olga Góral^{1,2}, Anna Krztoń- Maziopa¹, Aneta Łękawska Wąs²

1. Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska
2. NUCO E. i G. Kosyl Sp. Jawna

olga.goral.dokt@pw.edu.pl

W celu zapewnienia odpowiedniej jakości, stabilności i bezpieczeństwa podczas użytkowania produktu kosmetycznego ważny jest odpowiedni dobór i proporcje surowców. Kosmetyki do makijażu są złożonymi układami. W czasie testów nowych formułacji kosmetycznych mogą wystąpić różnego rodzaju destabilizacje i niekompatybilności. Kluczowe jest ich rozpoznanie, w celu modyfikacji receptury, tak aby uzyskać stabilny produkt o odpowiednich walorach użytkowych, spełniających wymagania konsumentów. Rozpatrywany problem dotyczył płynnego, emulsyjnego podkładu do makijażu i obejmował identyfikację składu chemicznego i fazowego wytrącen pojawiających się w analizowanej masie w czasie testów starzeniowych (3 miesiące, w odpowiednich warunkach temperaturowych).

Testy w komorach klimatycznych umożliwiają badanie stabilności kosmetyków w odpowiednich, kontrolowanych warunkach otoczenia (wilgotność, temperatura) w określonym czasie, dzięki temu możliwa jest ocena wpływu zadanych parametrów na procesy starzenia (wywołanie zmian fizykochemicznych) badanych preparatów. Przyspieszone testy starzeniowe, dzięki przechowywaniu produktu w podwyższonych określonych warunkach temperatury i wilgotności, zapewniają skrócenie czasu analizy stabilności. Prawo Arrheniusa, mówi że wzrost temperatury o 10°C podwaja szybkość reakcji i jest wykorzystywane do opisu zależności szybkości starzenia w podwyższonej temperaturze. Na tej podstawie można wnioskować, że stabilność produktów przechowywanych w 40°C przez 3 miesiące, będzie odpowiadała stabilności po 12 miesiącach przechowywania w 20°C [1,2].

Przeprowadzone testy starzeniowe:

Trzy miesiące:

- 25°C
- 4°
- 40°C
- 45°C
- 45° RH75%

10 cykli po 24h:

- 25°C
- -20°C

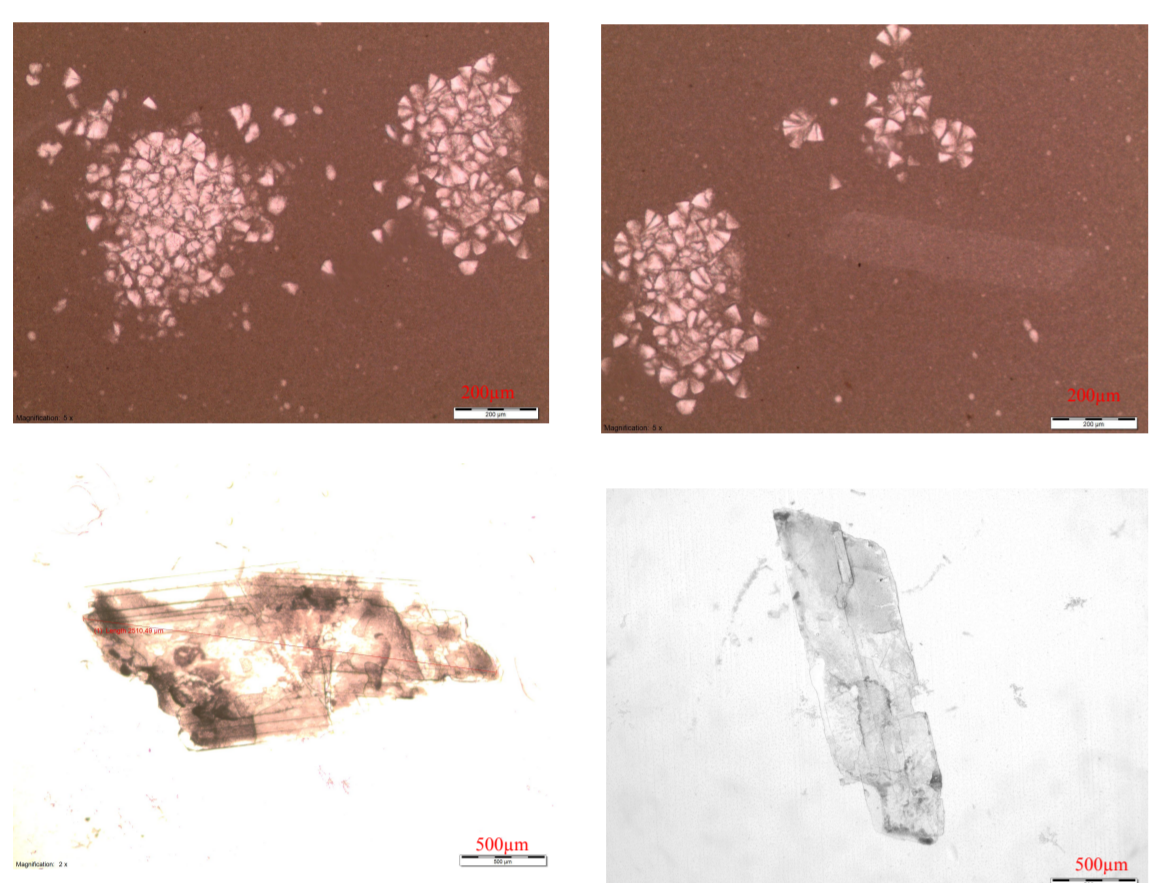


Przeprowadzone badania:

- Testy starzeniowe
- Mikroskopia optyczna
- Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM-EDS)
- Spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FT-IR)
- Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)
- Badania Turbiskan
- Badania reologiczne

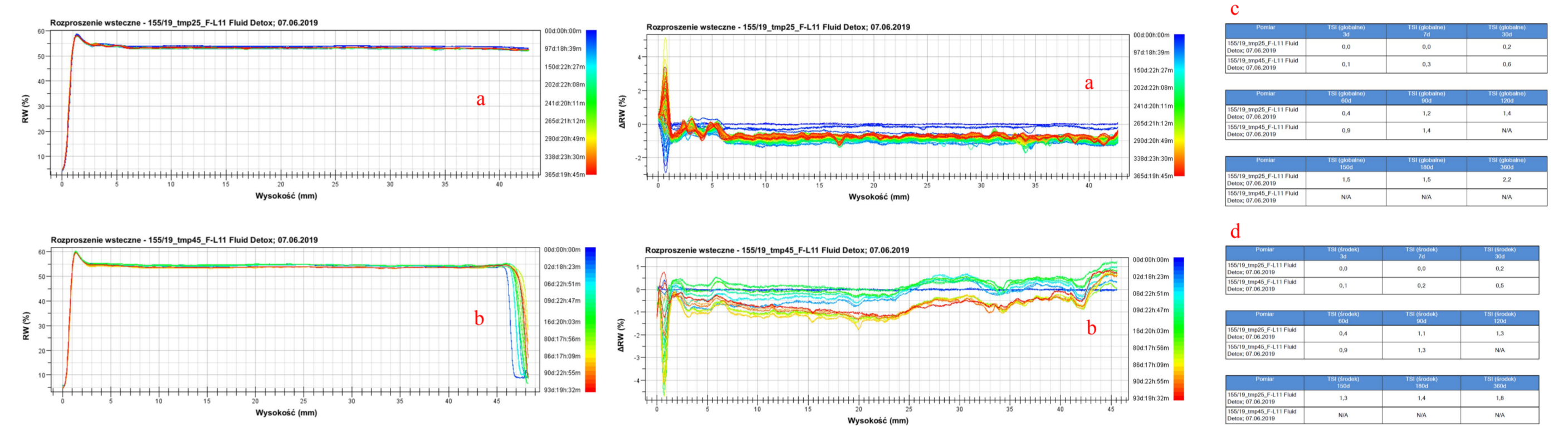


Zjawisko wielokrotnego rozpraszania światła jest wykorzystywane do analizy stabilności/destabilności formułacji (śmietankowanie, flokulacja, sedimentacja, koalescencja) i umożliwia wykryć niestabilności we wczesnej fazie procesu [3]. Urządzeniem umożliwiającym badanie tego zjawiska jest Turbiskan. Wyposażone jest w źródło światła, detektor światła przechodzącego i detektor światła wstecznie rozproszonego. Na podstawie detekcji światła, które przeszło przez próbkę (transmisja), bądź uległo wstępnemu rozproszeniu Turbiskan wyznacza wartość indeksu stabilności TSI badanej substancji (0-100). Znaczny wzrost wartości TSI świadczy o zmianach zachodzących w badanej próbce [4, 5].



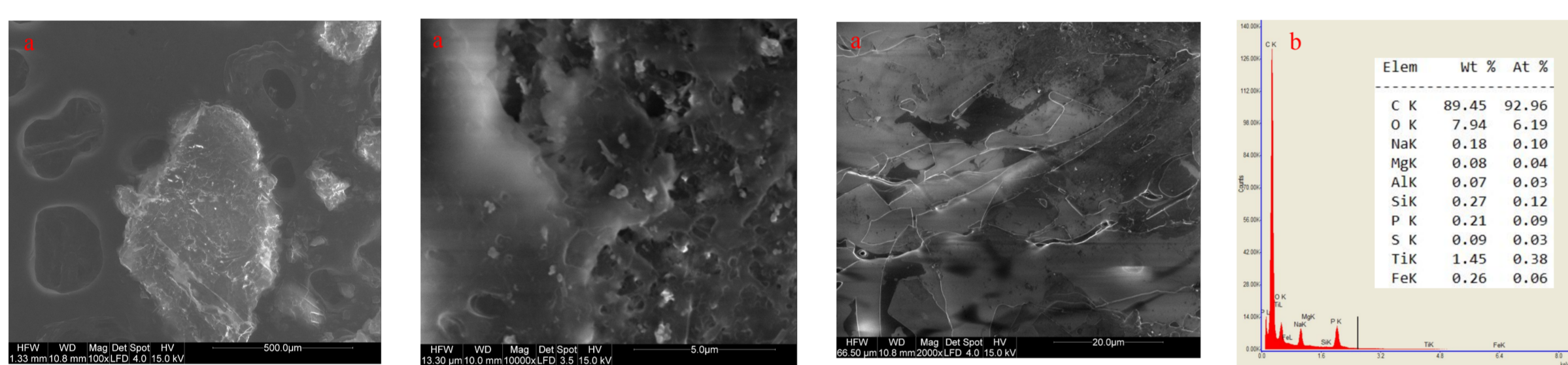
Rys.1. Zdjęcia z mikroskopu optycznego.

Emulsje to układy dwóch lub więcej niemieszających się faz (jedna z faz jest rozproszona w postaci małych sferycznych kropli (0,1-100µm)). Aby utworzyć jednorodną emulsję wymagane jest rozproszenie jednej fazy w innej, co wiąże się z przeciwdziałaniem sił napięcia powierzchniowego występującego na granicy faz. Pokonanie sił napięcia powierzchniowego odbywa się w dwuetapowo. W pierwszym etapie emulgowania, dodatek emulgatora obniża napięcie powierzchniowe. W drugim etapie energiczne mieszanie przeciwdziała pozostałemu napięciu powierzchniowemu. Aby uzyskać stabilną emulsję ważne jest odpowiednie rozdrobnienie dużych kropli na małe cząstki o wąskim rozkładzie, wykazujące niską tendencję do powiększania się (flokulacja, koalescencja), a w konsekwencji do oddzielenia (łamanie emulsji) [6].



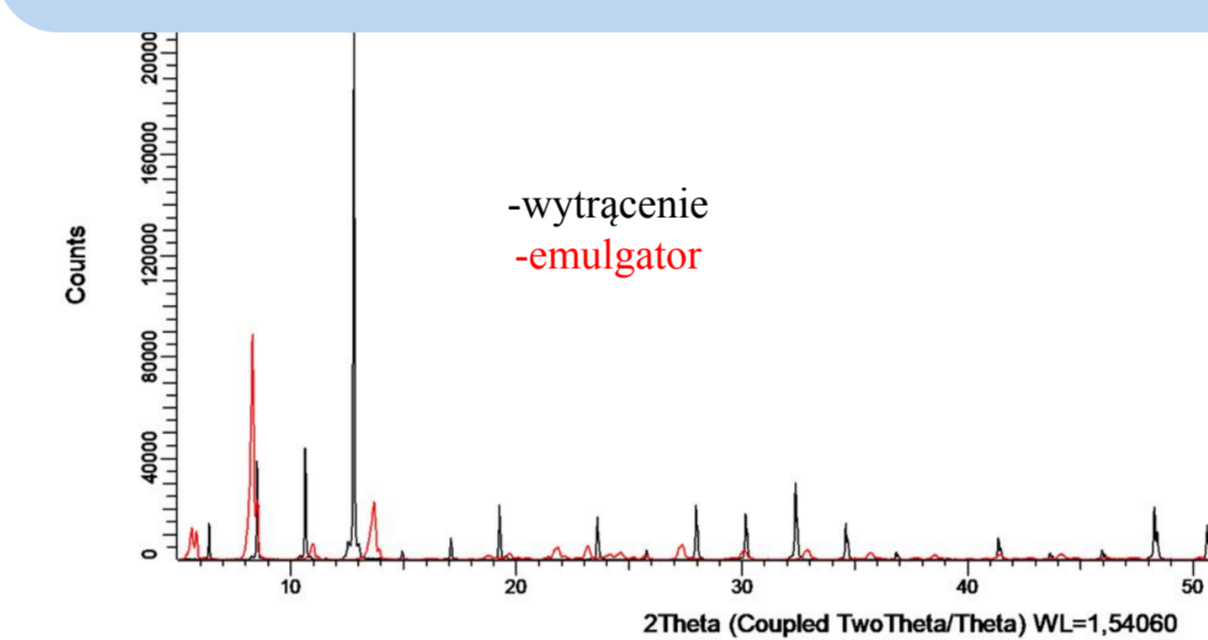
Rys.2. Rozproszenie wsteczne (RW) oraz ΔRW w funkcji wysokości próbki dla temperatury starzowej w 25°C (a) i 45°C (b), wartości TSI obliczone dla badanych próbek (c) oraz TSI globalne (d).

Skaningowa mikroskopia elektronowa umożliwia analizę morfologii i topografii powierzchni materiałów, badanie wielkości cząstek, a także przy użyciu spektrometru dyspersji energii wtrąconego promieniowania jakościowe i ilościowe analizy składu chemicznego, a także mappingu, czyli rozkładu powierzchni pierwiastków z danego obszaru [7].



Rys.3. Zdjęcia z skaningowego mikroskopu elektronowego (a), widmo SEM-EDS dla badanego wytrącenia (b).

Dyfraktografia rentgenowska (XRD) dostarcza informacji o składzie fazowym i strukturze badanego materiału przez pomiar intensywności i kątów rozpraszania promieniowania rentgenowskiego, po wcześniejszym napromieniowaniu próbki promieniowaniem rentgenowskim.

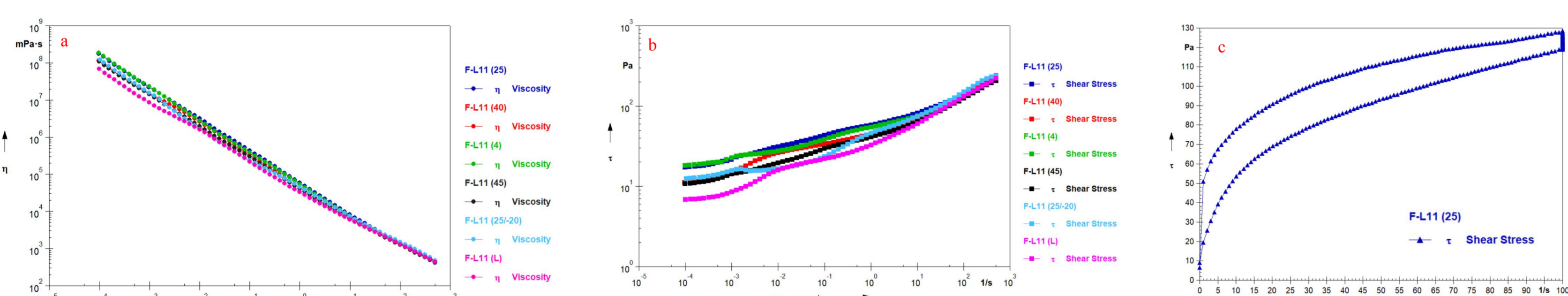


Rys.4. Dyfraktogram wytrącenia i surowca.

Spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FT-IR) ATR dostarcza informacje o budowie chemicznej próbki, obecności lub braku określonych grup funkcyjnych. Do rejestracji widma wykorzystuje się zjawisko osłabionego odbicia promieniowania IR (ATR). Promieniowanie przechodzi przez badany materiał, który może zaabsorbować część promieniowania, natomiast intensywność odbitej wiązki od powierzchni daje widmo ATR.



Rys.5. Widmo FT-IR wytrącenia i surowca.



Rys.6. Krzywe płynięcia (a) i lepkości (b) dla próbki po testach starzeniowych i próbie laboratoryjnej, pętla histerezy dla próby z 25°C (c).

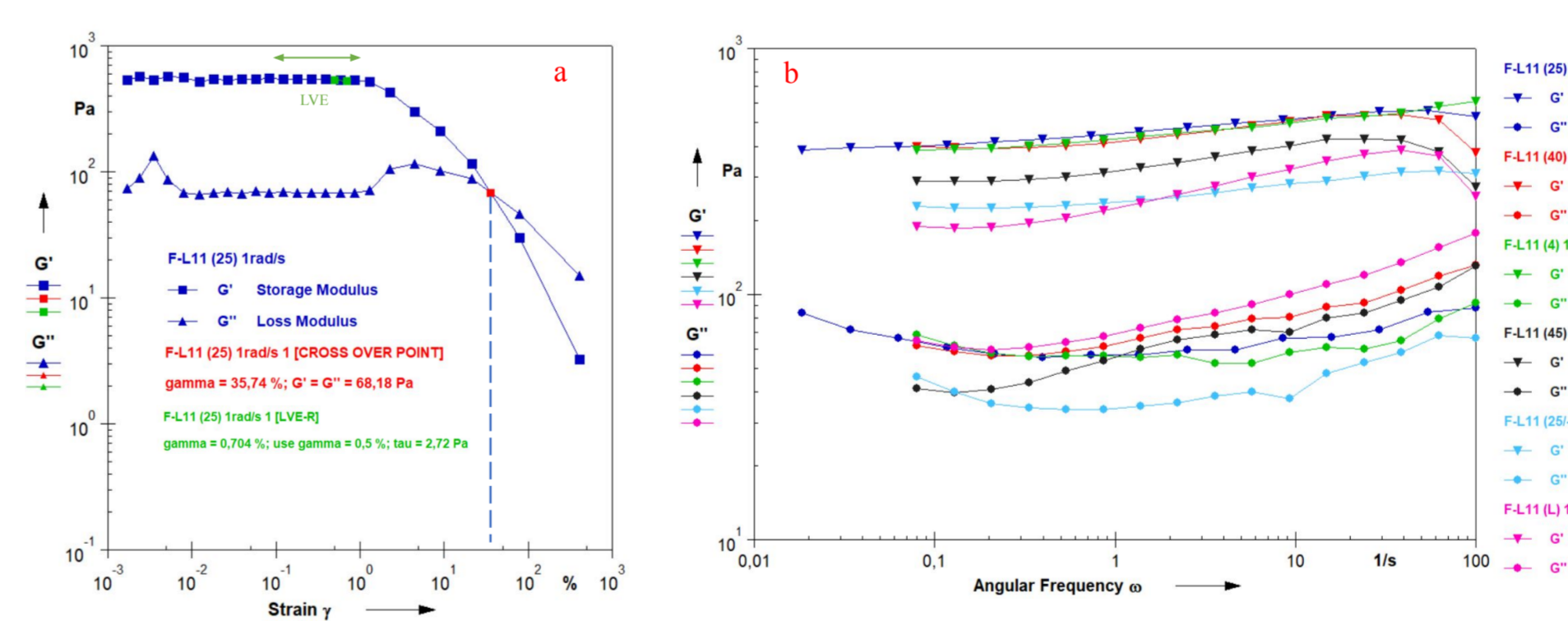
Tabela 1. Zestawienie parametrów modelu Herschela-Bulkley'a.

Próbka	Parametry modelu Herschela-Bulkley'a			
	τ_{HB} [Pa]	c [Pa·s]	p [-]	R^2 [-]
F-L11 (25)	10,64	49,254	0,2093	0,9716
F-L11 (40)	6,59	43,106	0,2299	0,9524
F-L11 (4)	14,45	39,221	0,2368	0,9800
F-L11 (45)	8,02	34,714	0,2558	0,9796
F-L11 (25/20)	11,34	29,711	0,3362	0,9974
F-L11 (L)	4,69	31,570	0,2866	0,9831

Tabela 2. Parametry reologiczne wyznaczone z pomiaru bezpośredniego granicy płynięcia.

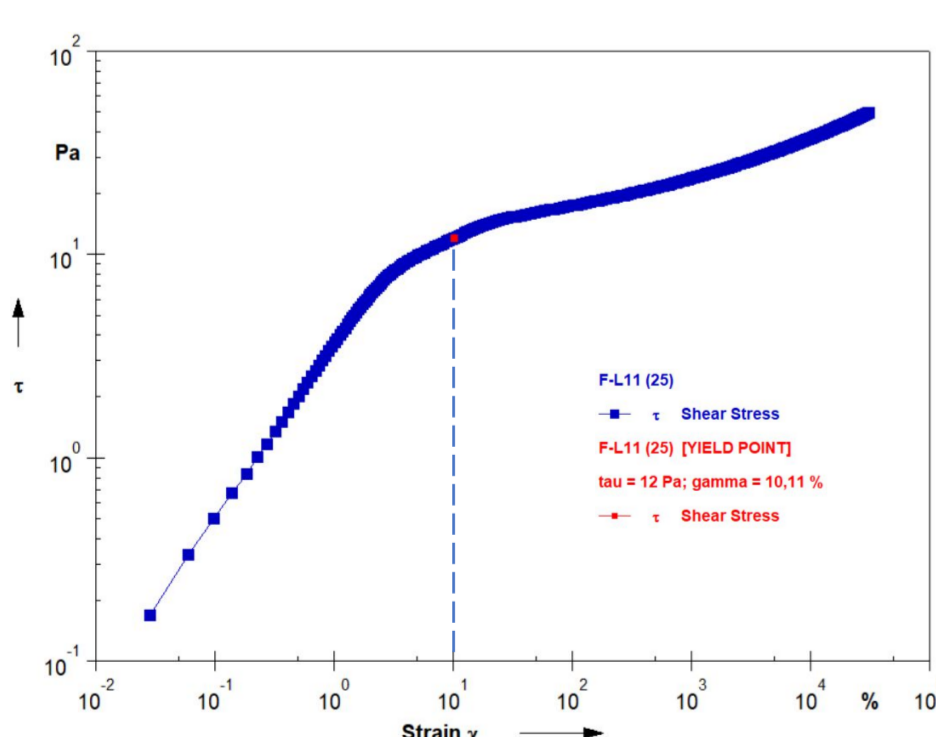
Próbka	Pomiar bezpośredni	
	granica płynięcia (τ)	odkształcenie (γ) [%]
F-L11 (25)	12,00	10,11
F-L11 (40)	13,54	11,44
F-L11 (4)	9,09	5,28
F-L11 (45)	12,34	11,57
F-L11 (25/20)	8,09	4,69
F-L11 (L)	13,54	18,35

Badania reologiczne wykonuje się w celu określenia właściwości lepkosprężystych badanych materiałów. Dodatkowo parametry reologiczne można w przybliżeniu powiązać z parametrami użytkowymi kosmetyku, a także zbadać zachowanie próbki w warunkach spoczynku (testy oscylacyjne), co może być użyteczne w określeniu stabilności preparatu. Badania wykonano przy użyciu reometru Physica MCR 301 firmy Anton-Paar, w układzie pomiarowym płytka-płytka.



Rys.7. Moduł G' i G'' w funkcji częstotliwości dla próbki po testach starzeniowych i próbie laboratoryjnej (a), moduł G' i G'' w funkcji odkształcenia dla próby z 25°C (b).

Równanie modelu Herschela-Bulkley'a [8]
 $\tau = \tau_{HB} + c \cdot \dot{\gamma}^p$
 τ -naprężenie [Pa]
 τ_{HB} - granica płynięcia
 c - współczynnik konsystencji [Pa·s^p]
 $\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania [s⁻¹]
 p -wykładnik płynięcia [-]



Rys.8. Zależność naprężenia stycznego od odkształcenia dla próbki z temp. 25°C.

Podsumowanie:

- Testy starzeniowe i badania – Turbiskan: badana masa ulega procesowi flokulacji
- XRD, FTIR, EDS: analiza składu wytrącenia, mikroskopia: morfologia wytrącenia
- Właściwości aplikacyjne zostały potwierdzone badaniami reologicznymi:

- niska lepkość, rozrzedzanie ścinaniem (wykładnik płynięcia $p < 1$) zapewnia dobre rozprzeczanie produktu na skórze,
- występowanie granicy płynięcia (8-13,5 Pa) zapobiega nadmiernemu rozlewaniu masy
- właściwości tiksotropowe (pętla histerezy) oraz lepkosprężyste ($G' > G''$) zapewniają tworzenie mikrostruktury w stanie spoczynku na powierzchni skóry umożliwiającą utrzymanie stabilnej warstwy produktu po aplikacji
- testy starzeniowe nie pogorszyły właściwości reologicznych badanych mas



Stability control, aging tests and their influence on the properties of cosmetic fluid

The aim of the research was to identify destabilization occurring in a cosmetic mass (liquid make-up foundation) containing sunscreen systems during ageing tests. During controlled ageing, crystallites appear in the tested emulsion, which were isolated and further investigated using infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy. Additionally, rheological tests of fresh and aged masses were carried out, enabling the assessment of the influence of ageing conditions on the consistency of tested systems. The stability of cosmetic masses was also assessed using Turbiscan device. It has been found that during the ageing of cosmetic masses partial flocculation occurs induced by depleting interactions caused by the presence of crystals.

emulsion, cosmetics, rheology, cosmetic industry

Piśmiennictwo

- [1] Guaranti T, Gianeti MD, Campos PM. Stability of cosmetic formulations containing esters of vitamins E and A: chemical and physical aspects. Int J Pharm. 2006 Dec 11;327(1-2):12-6. doi: 10.1016/j.ijpharm.2006.07.015. Epub 2006 Jul 15. PMID: 16949224.
- [2] Magari RT, Munoz-Antoni I, Baker J, Flieger DJ. Determining shelf life by comparing degradations at elevated temperatures. J Clin Lab Anal. 2004;18(3):159-64. doi: 10.1002/jcla.20016. PMID: 15103679; PMCID: PMC6807887.
- [3] Olejnik A, Schroeder G, Nowak I. The tetrapeptide N-acetyl-Pro-Tyr-Leu in skin care formulations-Physicochemical and release studies. Int J Pharm. 2015 Aug 15;492(1-2):161-8. doi: 10.1016/j.ijpharm.2015.06.050. Epub 2015 Jul 15. PMID: 26188319.
- [4] Górski K, Czerwonka D, Longwic R, Herńik A. Badanie stabilności mieszaniny eteru dietylowego i oleju rzepakowego, Autobus : technika, eksploatacja, systemy transportowe, 2017, R. 18, nr 12, 135-139. (<http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element/baztech-36ccdf8-e203-48b1-b065-54034b726b5>)
- [5] Śliwowska A. Badanie właściwości fizykochemicznych i aplikacyjnych formułacji kosmetycznych zawierających jaskonmidy wraz z oceną kinetyki ich przenikania przez bariery imitujące skórę, 2017, Rozprawa doktorska, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, (https://repozytorium.amu.edu.pl/bitstream/10593/20727/1/Rozprawa%20doktorska_Alicja%20C%9A%20Aliwowska_Pracownia%20Chemia%20Stosowanej_Wydzia%C5%82%20Chemia%20UM.pdf)
- [6] Kowalska M, Ziomek M, Żbikowska A. Stability of cosmetic emulsion containing different amount of hemp oil. Int J Cosmet Sci. 2015 Aug;37(4):408-16. doi: 10.1111/ics.12211. Epub 2015 Mar 20. PMID: 25704610.
- [7] <https://www.ch.pw.edu.pl/Badania-i-nauka/Oferta-pomiarowa/Skaningowy-Mikroskop-Elektronowy> (dostęp 18.08.2022)
- [8] Mezger TG, The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers, Coatings Compandien, Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006