

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Rozprawa doktorska

mgr inż. Anna Laudańska-Maj

Wpływ wybranych surowców kosmetycznych na
strukturę wewnętrzną i stabilność pomadek
sztyftowych

Promotor
dr hab. inż. Agnieszka Gadomska-Gajadbur

Warszawa 2021

*Projekt współfinansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
w ramach programu pt. „Doktorat wdrożeniowy”*

Składam serdeczne podziękowania:

dr hab. inż. Agnieszce Gadomskiej-Gajadhur
za motywację i opiekę w trakcie realizacji pracy. Bez Niej ta praca nadal byłaby
w fazie niezrealizowanego pomysłu.

Krzysztofowi Pałysce
za cierpliwość i wyrozumiałość dla moich naukowych ambicji.

*mgr inż. Judycie Dulnik, dr inż. Dorocie Kołbuk-Koniecznej, mgr inż. Piotrowi
Denisowi, prof. dr hab. inż. Wojciechowi Świąszowskiemu,
dr inż. Pawłowi Falkowskiemu*
za wprowadzenie w świat badań naukowych.

mgr inż. Michałowi Wrzecionkowi
za dobre pomysły i pomoc w bieżących sprawach.

SPIS TREŚCI

Streszczenie	11
Abstract	13
Wprowadzenie i cel pracy	15
Przegląd literatury	19
1 Rynek kosmetyków do makijażu	19
2 Sztyfty i produkty kosmetyczne wylewane na gorąco	20
3 Szminka i jej budowa	21
4 Składniki stosowane w kosmetykach sztyftowych	23
4.1 Woski.....	23
4.2 Oleje	31
4.3 Pigmenty.....	33
4.4 Wypełniacze	36
4.5 Dodatki	37
5 Proces formowania sztyftu, produkcja przemysłowa szminek	38
5.1 Produkcja masy	38
5.2 Konfekcjonowanie.....	40
5.3 Dodatkowa obróbka powierzchni sztyftu.....	43
5.4 Proces kontroli jakości	44
6 Krystalizacja i żelowanie lipidów	44
6.1 Lipidy	44
6.2 Produkty w formie stałej na bazie lipidów, np. czekolada.....	46
6.3 Oleożele.....	47
7 Krystalizacja produktów lipidowych	50
7.1 Zarodkowanie	51
7.2 Wzrost kryształów	52
7.3 Rekrystalizacja	52
7.4 Polimorfizm.....	52
8 Wpływ poszczególnych składników na przebieg krystalizacji	53
8.1 Krystalizacja mieszanek składników, synergia połączeń.....	54
8.2 Wpływ oleju na proces krystalizacji	56
8.3 Modyfikatory krystalizacji	57
8.4 Emulgatory	61
8.5 Lecytyna	68

8.6	Cząstki stałe.....	78
9	Parametry procesu krystalizacji.....	82
9.1	Temperatura.....	82
9.2	Mieszanie.....	83
10	Warunki konieczne do wystąpienia synerezy	83
10.1	„Gęstość” matrycy woskowej.....	84
10.2	Cząstki stałe (wilgotność i temperatura otoczenia)	85
10.3	Obecność wyższych kwasów tłuszczowych.....	86
10.4	Temperatura i dodatki	86
11	Kwitnienie lipidów w czekoladzie	88
11.1	Czynniki mające wpływ na efekt kwitnienia lipidów w czekoladzie.....	88
12	Metody badawcze stosowane do charakteryzacji właściwości szminek.....	89
12.1	Kontrola temperatury topnienia.....	89
12.2	Skaningowa kalorymetria różnicowa	89
12.3	Stabilność termiczna.....	91
12.4	Wytrzymałość mechaniczna.....	92
12.5	Właściwości reologiczne	92
12.6	Rentgenografia strukturalna	93
12.7	Metody przyspieszonych badań starzeniowych	93
13	Podsumowanie i wnioski z części literaturowej.....	96
	Część eksperymentalna	98
14	Materiały i odczynniki	98
15	Procedury wytwarzania szminek.....	101
15.1	Szminka odniesienia („0”).....	101
15.2	Szminiki z dodatkiem lecytyny	102
15.3	Szminka z pigmentami otoczkowanymi lecytiną	104
15.4	Zmiany w składnikach bazowych szminki wyjściowej.....	105
15.5	Szminiki z dodatkami amfifilowymi oraz pochodnymi stearynowymi.....	109
15.6	Szminiki z mikrowypełniaczami o różnych właściwościach fizykochemicznych.....	111
15.7	Szminka z polisacharydami	113
16	Metody analityczne	115
16.1	Mikroskopia cyfrowa	115
16.2	Skaningowa mikroskopia elektronowa.....	115
16.3	Mikrotomografia rentgenowska	115
16.4	Kąt zwilżania i obliczenia swobodnej energii powierzchniowej	115

16.5	Reologia.....	117
16.6	Skaningowa kalorymetria różnicowa	117
16.7	Rentgenografia strukturalna	117
16.8	Szerokokątowa rentgenografia strukturalna	118
16.9	Test łamania sztyftów	118
16.10	Testy starzeniowe	120
Część badawcza.....		121
17	Stabilność produktów sztyftowych, wybór obiektu badawczego	121
17.1	Wpływ parametrów procesu otrzymywania szminek na synerezę.....	124
17.2	Ocena stabilności produktów sztyftowych w czasie	125
17.3	Analiza kalorymetryczna próbki odniesienia	127
17.4	Zmiany w krystaliczności szminki	129
18	Ocena stabilności sztyftu w czasie metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej.....	131
19	Wpływ składników szminki na strukturę krystaliczną sztyftu.....	136
19.1	Zmiany składników w fazie woskowej	136
19.2	Zmiany surowców w fazie olejowej.....	141
20	Wpływ lecytyny na strukturę krystaliczną sztyftu	147
20.1	Testy przyspieszonego starzenia szminek z dodatkiem lecytyny.....	149
20.2	Testy starzeniowe szminki z dodatkiem pigmentów otoczonych lecytiną ..	150
20.3	Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa szminek z dodatkiem lecytyny .	151
20.4	Rentgenowska mikrotomografia komputerowa	154
20.5	Wpływ różnych stężeń lecytyny na charakterystykę termiczną próbki	156
20.6	Modulowana skaningowa kalorymetria różnicowa.....	159
20.7	Odporność mechaniczna sztyftów z dodatkiem lecytyny	160
20.8	Struktura krystaliczna sztyftu z dodatkiem lecytyny wyznaczona metodą dyfrakcji rentgenowskiej	161
20.9	Obraz powierzchni sztyftu z lecytiną	162
20.10	Pomiary reologiczne szminki z lecytiną.....	164
21	Pochodne stearynowe i ich wpływ na strukturę woskową szminki	166
21.1	Testy przyspieszonego starzenia szminek z pochodnymi stearynowymi.....	166
21.2	Odporność mechaniczna sztyftów z pochodnymi stearynowymi	167
21.3	Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa sztyftów z pochodnymi stearynowymi	169
21.4	Analiza termiczna szminek z wytypowanymi pochodnymi stearynowymi	171
21.5	Reologia szminek z dodatkami pochodnych stearynowych.....	173
22	Wpływ polisacharydów i glinki hektorytowej	174

22.1	Testy przyspieszonego starzenia szminek modyfikowanych polisacharydami i gliną bentonitową.....	175
22.2	Analiza kalorymetryczna szminek z wytypowanymi zagęstnikami.....	175
22.3	Obrazy przełomów sztyftów z zagęstnikami.....	178
22.4	Odporność mechaniczna sztyftów z zagęstnikami	179
22.5	Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa sztyftów z wytypowanymi zagęstnikami	179
22.6	Pomiary reologiczne szminek z polisacharydami i gliną hektorytową.	180
23	Wpływ mikrowypełniaczy na krystalizację i stabilność produktów woskowo-olejowych.....	182
23.1	Przygotowanie mas szminkotwórczych zawierających mikrowypełniacze	182
23.2	Testy przyspieszonego starzenia szminek z mikrowypełniaczami	187
23.3	Odporność mechaniczna sztyftów z mikrowypełniaczami	190
23.4	Obrazy przełomów sztyftów z różnymi wypełniaczami	191
23.5	Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa szminek z dodatkiem mikrowypełniaczy	193
23.6	Analiza kalorymetryczna szminek z wytypowanymi wypełniaczami.....	195
23.7	Pomiary reologiczne szminek z mikrowypełniaczami	197
24	Wpływ składników o różnej równowadze hydrofilowo-lipofilowej.....	198
24.1	Testy przyspieszonego starzenia szminek z dodatkami amfifilowymi	200
24.2	Obrazy zmian na powierzchni sztyftów z dodatkami amfifilowymi	200
24.3	Analiza kalorymetryczna szminek z wytypowanymi dodatkami amfifilowymi.	201
24.4	Odporność mechaniczna sztyftów z dodatkami amfifilowymi	206
24.5	Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa sztyftów z dodatkami amfifilowymi.....	208
24.6	Obrazy powierzchni sztyftów z dodatkami amfifilowymi	210
24.7	Reologia szminek z dodatkami amfifilowymi.....	213
25	Wpływ amfifilowych pochodnych stearynowych na krystalizację i stabilność produktów sztyftowych	214
25.1	Test przyspieszonego starzenia szminek z dodatkiem amfifilowych pochodnych stearynowych	215
25.2	Obrazy zmian zachodzących na powierzchni sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi	216
25.3	Analiza kalorymetryczna szminek z wytypowanymi amfifilowymi pochodnymi stearynowymi.....	217
25.4	Odporność mechaniczna sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi	221
25.5	Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi	222

25.6	Obrazy powierzchni sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi	224
25.7	Reologia szminek z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi	227
26	Szczegółowa analiza wybranych składników amfifilowych i ich wpływ na strukturę szminki.....	228
26.1	Analiza kalorymetryczna szminek z wytypowanymi dodatkami amfifilowymi.	228
26.2	Odporność mechaniczna najstabilniejszych sztyftów	232
26.3	Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa najstabilniejszych sztyftów	234
26.4	Reologia najstabilniejszych szminek.....	235
27	Wpływ budowy emulgatora na stabilność sztyftu.....	237
28	Wdrożenie wybranej formuacji do produkcji przemysłowej.	242
	Podsumowanie i wnioski.....	244
	Bibliografia.....	249
	Spis rysunków	261
	Spis tabel	265
	Spis dorobku naukowego	268

STRESZCZENIE

Przemiany zachodzące w matrycy szminki mogą prowadzić do pojawienia się na powierzchni sztyftu kropli oleju (synereza) lub wykwitów lipidowych. Zmiany te są postrzegane przez klientów jako efekt zepsucia i są powodem reklamacji z rynku. Celem pracy doktorskiej realizowanej w ramach doktoratu wdrożeniowego było zbadanie wpływu wybranych surowców kosmetycznych na strukturę wewnętrzną i stabilność pomadek sztyftowych.

Dokonano przeglądu literatury dotyczącego procesów krystalizacji i rekrytalizacji w produktach woskowo-olejowych. Wytypowano składniki strukturalne w pomadkach sztyftowych: woski parafinowe, roślinne i syntetyczne. Stanowią one matrycę produktu, w której zostają zamknięte składniki olejowe, pigmenty i mikrowypełniacze. Krystalizacja wosków i związane z nią przemiany wewnątrz sztyftu są najintensywniejsze w trakcie procesu produkcji, ale trwają też z różnym natężeniem przez całe „życie” produktu. Struktura szminki ulega przebudowie dzięki zachodzącym procesom rekrytalizacji, spowodowanym zmianami temperatury i dążeniem układu do równowagi termodynamicznej.

Wybrano szminkę (próbka odniesienia) z portfolio produktów firmy Bell, którą wycofano z oferty ze względu na pojawiające się wraz z upływem czasu krople oleju i wykwity lipidowe na jej powierzchni sztyftu. Zbadano wpływ temperatury roztopionej masy i temperatury formy na stabilność tego sztyftu w czasie. Stwierdzono, że największy wpływ na stabilność sztyftu ma temperatura formy (tzw. „wylewnicy”) oraz stosowanie odpowiednich dodatków strukturalnych. Wytypowano składniki, które mogą mieć wpływ na stabilizację sztyftu i ograniczenie efektu wypacania oleju i tworzenia wykwitów lipidowych na powierzchni. Badania prowadzono przy wykorzystaniu technik pomiarowych takich jak: skaningowa kalorymetria różnicowa, mikrotomografia komputerowa, rentgenografia strukturalna, skaningowa mikroskopia elektronowa, mikroskopia cyfrowa i pomiary kąta zwilżania.

Najlepsze wyniki otrzymano przy zastosowaniu składników o właściwościach amfifilowych wykorzystywanych powszechnie w przemyśle kosmetycznym jako surowce emulgujące. Spośród 26 przebadanych składników o różnej wartości HLB, sześć zahamowało efekt wypacania oleju i pojawianie się wykwitów lipidowych. Wykazano, że Sorbitan Stearate, Sorbitan Trioleate, Sorbitan Tristearate, Sucrose Distearate, Sucrose Tristearate, Lecithin mają pozytywny wpływ na stabilność sztyftu. Powierzchnia szminek z ich 2% dodatkiem pozostała gładka i błyszcząca. Potwierdzono, że na funkcję dodatku nie ma wpływu wartość HLB, ważniejsza jest budowa strukturalna emulgatora. Cechą wspólną wszystkich wymienionych składników jest długość hydrofobowego ogona (C_{18}), kluczowa jednak jest budowa głowy

emulgatora. Powinna mieć odpowiedni rozmiar, posiadać donory i akceptory tworzących się wiązań wodorowych. Dzięki tworzącym się wiązaniom wodorowym te dodatki współuczestniczą w budowie sieci krystalicznej oraz oddziałują z wolnymi olejami. Dzięki temu efekt wypacania oleju i kwitnienia lipidów jest zatrzymany.

Zaproponowano mechanizm krystalizacji z użyciem cząsteczek amfifilowych. Stwierdzono, że na ich ułożenie w układzie ma wpływ wzajemna relacja wielkości pomiędzy głową, a ogonem lipofilowym. Zaproponowano trzy układy współkrystalizacji składników amfifilowych z matrycą szminki:

- 1) Pojedynczej długości łańcucha, SCL (Single Chain Length), właściwy dla Sorbitan Stearate.
- 2) Podwójnej długości łańcucha, DCL (Double Chain Length), odpowiedni dla Sorbitan Tristearate i Lecithin.
- 3) Odwrócony, podwójnej długości łańcucha (RDCL), dla Sucrose Distearate i Sucrose Tristearate.

Przebadano 16 mikrowypełniaczy o różnym kształcie, wielkości i parametrach fizykochemicznych. Dodatki te nie miały wpływu na strukturę krystaliczną sztyftu. Najlepsze efekty uzyskano przy połączeniu (synergii) różnych kształtów wypełniaczy (np. gąbki z włóknami). Wypacanie oleju zostało zmniejszone najprawdopodobniej dzięki właściwościom absorpcji olejów i dzięki przeszkodom fizycznym, dzięki którym olej nie miał takiej swobody migracji jak w przypadku szminek bez mikrowypełniaczy. Nie udało się całkowicie wyeliminować efektu synergezy w produktach z mikrowypełniaczami.

Zastosowanie pochodnych stearynowych polisacharydów i bentonitów doprowadziło do nietypowych obserwacji. Pochodne te najprawdopodobniej wbudowują się w strukturę krystaliczną sztyftu, mają wpływ na jego rekrytalizację i uporządkowanie struktury woskowej. Dodatki poprawiły stabilność sztyftu w czasie, ale nie wyeliminowały całkowicie efektu synergezy i pojawiania się wykwitów lipidowych.

Zostały wdrożone do produkcji dwa nowe produkty z dodatkiem lecytyny: korektor do twarzy i konturówka do oczu.

Słowa kluczowe: szminka, synergeza, kwitnienie lipidów, lecytyna, stearynian sorbitanu, stearynian sacharozy, mikrowypełniacze, stabilność

ABSTRACT

The changes taking place in the lipstick matrix may lead to the appearance of oil drops on the surface of stick (syneresis) or lipid blooming. These changes are perceived by customers as a defect and are a reason for complaints from the market. The aim of the thesis carried out part of the implementation doctorate was to examine the impact of selected cosmetic raw materials on the internal structure and stability of lipsticks.

The literature on crystallization and recrystallization processes in wax-oil products was reviewed. Structural ingredients in lipsticks were selected: paraffin, vegetal and synthetic waxes. They create the matrix of the product where the liquid oil, pigments and micro-fillers are closed. Crystallization of waxes and the related changes inside the stick are the most intense during the production process, but they also last with different intensity throughout the 'life' of the product. The structure of the lipstick is rebuilt thanks to recrystallization processes, caused by temperature changes and the thermodynamic balance.

A lipstick (reference sample) was selected from the Bell's products portfolio. It was withdrawn from the offer due to the appearance of oil droplets and lipid blooming on the stick surface over time. The influence of temperature of the melting bulk and of the mold on the stability of the lipstick was investigated. It was found that the temperature of the mold and the use of appropriate structural additives have the greatest influence on the stability of the stick. Components that may have an impact on the stabilization of the stick and reducing the effect of oil sweating and the formation of lipid blooms on the surface were selected. The research was carried out with the use of techniques such as: differential scanning calorimetry, computed microtomography, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, digital microscopy and measuring the contact angle.

The best results were obtained with the use ingredients with amphiphilic properties, commonly used in the cosmetics industry as emulsifying raw materials. Out of 26 tested components with different HLB values, six stopped the effect of oil sweating and fat blooming. Sorbitan Stearate, Sorbitan Trioleate, Sorbitan Tristearate, Sucrose Distearate, Sucrose Tristearate, Lecithin have been shown to have a positive effect on the stability of the stick. The surface of the lipsticks with their 2% addition remained smooth and shiny. It was confirmed that the function of the additive is not influenced by the HLB value, the structure of the emulsifier is more important. The common feature of all these ingredients is the length of the hydrophobic tail (C_{18}), but the structure of the emulsifier head is crucial. It should be the right size, with donors and acceptors

of hydrogen bonds. These additives participate in the formation of the crystal matrix and interact with free oils due to the hydrogen bonds formed. As a result, the oil sweating and lipid blooming is stopped.

A mechanism of crystallization of amphiphilic molecules has been proposed. It was found that their arrangement in the system was influenced by their size relations between the head and the lipophilic tail. Three systems for the co-crystallization of amphiphilic components with a lipstick matrix have been proposed:

- 1) Single Chain Length, SCL, specific to Sorbitan Stearate.
- 2) Double Chain Length, DCL (Double Chain Length), suitable for Sorbitan Tristearate and Lecithin.
- 3) Reversible Double Chain Length (RDCL), for Sucrose Distearate and Sucros Tristearate.

16 micro-fillers of various shapes, sizes and physicochemical parameters were tested. These additives did not affect the crystal structure of the stick. The best results were obtained by combining (synergy) various shapes of fillers (e.g. sponge with fibers). Sweating of oil was reduced due to the oil-absorbing properties and physical obstacles that prevented the oil from migrating as much as in non-micro-filler lipsticks. The syneresis effect in products with micro-fillers has not been completely eliminated.

The use of stearin derivatives of polysaccharides and bentonites has led to unusual observations. These derivatives most probably build into the crystal structure of the stick, have an impact on its recrystallization and organization of the wax structure. The additives improved the stability of the stick over time but did not eliminate completely the syneresis effect and the fat blooming.

Two new products with the addition of lecithin were launched into production: face concealer and eye liner.

Key words: lipstick, syneresis, lipid blooming, lecithin, sorbitan stearate, sucrose stearate, micro-filler, stability

WPROWADZENIE I CEL PRACY

Firma Bell PPHU produkuje rocznie około 10 mln sztuk pomadek w formie sztyftu. Produkty te trafiają do klientek na całym świecie. Muszą przejechać tysiące kilometrów, sprzedawane są w różnych strefach klimatycznych przez co narażone są na zmienne warunki magazynowania.

Zanim dotrą do klientki, przechowywane są w szafach wystawowych. Oświetlenie ekspozytorów emituje pewną ilość ciepła przez co temperatura na półce jest wyższa niż temperatura w sklepie, a często osiąga ponad 30°C. Dodatkowo oświetlenie jest wyłączane na noc, co zapewnia dobową amplitudę temperatur o różnicy nawet kilkunastu stopni. Z jednej strony ładnie wyeksponowane, z drugiej szminki są narażone na częste zmiany warunków przechowywania.

Zmiany warunków przechowywania wpływają niekorzystnie na wygląd i cechy funkcjonalne sztyftu. Szminka traci swoje właściwości użytkowe, może zmięknąć w czasie lub utracić gładką konsystencję. Wyjątkowo niekorzystne są zmiany w wyglądzie na powierzchni sztyftu. Powierzchnia szminki w wyniku procesów starzenia staje się nierówna, z widocznymi wykwitami lub kroplami oleju (synerezą). W najgorszym z przypadków na szmince pojawia się szary nalot tzw. „wykwit lipidowy”. Zjawiska te oprócz niekorzystnego wyglądu powierzchni produktu, kojarzą się klientom z „zepsuciem” szminki. Efekt ten jest szczególnie widoczny na szminkach z pigmentami i w ciemnych kolorach. W pomadkach bez pigmentów defekt również występuje, ale jest mniej widoczny.

Defekty powierzchni pojawiają się bez względu na markę czy producenta kosmetyku. Problem dotyka dużą część formułacji, bez względu na skład czy stosowaną technologię wytwarzania szminek. Brak wspólnego mianownika oraz bardzo ograniczona publikowalność receptur przez firmy kosmetyczne sprawia, że trudno jest znaleźć rozwiązanie tego problemu. Produkty zgłaszane są przez klientów jako wadliwe i wracają do producenta w formie reklamacji. Oprócz utraconych dochodów marka, która firmuje taki produkt traci na wizerunku.

Rozwiązania problemu nie ułatwia zmieniający się rynek kosmetyków. Czas życia produktu jest krótki i trwa przeciętnie dwa, trzy lata. Duża część z kosmetyków kończy swój „życie” po jednej szarży produkcyjnej. Obserwuje się coraz większe zapotrzebowanie na atrakcyjne produkty promocyjne, których sprzedaż jest ograniczona do 1–2 miesięcy. Skutkuje to ogromną liczbą wdrożeń różnych receptur na produkcji w skali roku. W 2019 firma Bell wdrożyła 134 produktów, biorąc pod uwagę różne kolory było ich ponad 300. „Pogoń” za nowościami, ciągłe zmiany w formułacjach sprawiają, że nie jest możliwa pełna optymalizacja formuły oraz dogłębne wyjaśnienie przyczyn powstawania defektów na powierzchni sztyftów.

Rozwój produktu w branży kosmetycznej zależy głównie od wiedzy eksperckiej formulatora. Sprawna praca osoby opracowującej nowe receptury i jej doświadczenie ma ogromne znaczenie. Często jednak jest wykonywana po omacku. Nie ma jasnych wskazówek w literaturze ani badań aparaturowych, które mogłyby potwierdzić właściwe proporcje składników. Ilość dostępnych surowców kosmetycznych jest bardzo duża. Często są one mieszaninami wielu związków chemicznych, a nie indywidualnymi chemicznymi. Liczba kombinacji lub interakcji między nimi, które mogą wystąpić w recepturze jest praktycznie nieograniczona. Tworzenie nowej formułacji polega na łączeniu składników ze sobą w celu uzyskania określonego efektu, na zasadzie prób i błędów. Chemicy formulatorzy rozwijają wiedzę empiryczną w oparciu o swoje doświadczenie. Jest to proces długotrwały i obciążony błędami za którymi idą straty finansowe. Wiedza ekspercka, głównie w formie testów starzeniowych, jest tylko potwierdzeniem dobrze przygotowanej formułacji. Z punktu widzenia każdej firmy kosmetycznej bezcenne byłyby narzędzia eksperckie pozwalające przewidzieć zachowanie receptury przed jej sporządzeniem.

Ze względu na duże zapotrzebowanie rynkowe, zaakceptowana formułacja nowego produktu trafia na przyspieszone testy starzeniowe. Przyspieszone badania starzeniowe obciążone są jednak dużym błędem i potrafią czasem zafałszować wyniki stabilności wyrobu. Wielokrotnie zdarzało się, że pomimo pozytywnych testów stabilności pojawiały się zmiany na powierzchni sztyftu w wyprodukowanej szmince.

Pomadki w sztyfcie są stopami woskowo-tłuszczowymi o cechach krystalicznych. Woski wchodzące w ich skład tworzą trójwymiarową strukturę, która nadaje pomadce formę sztyftu. Wewnątrz woskowej matrycy zostają zamknięte płynne oleje. Produkty tego typu ulegają przemianom w czasie. Pomimo zakończonego procesu woski wewnątrz sztyftu nadal krystalizują i rekrystalizują w czasie. Nie można tych przemian zatrzymać, ale można je jak najbardziej spowolnić i zminimalizować, tak aby nie były widoczne i odczuwalne dla konsumenta.

Efekt wypacania oleju i powstawania wykwitów lipidów jest mocno powiązany z jakością struktury wewnętrznej sztyftu i wzajemnym dopasowaniem (kompatybilnością) wszystkich składników. Zwarta, kompatybilna matryca będzie ulegać mniejszym zmianom makroskopowym, a produkt będzie w niezmienionej formie przez cały okres sprzedaży.

Z przeprowadzonych przeze mnie wieloletnich obserwacji wynika, że na pojawienie się defektów na powierzchni sztyftu mają znaczenie parametry produkcji, zarówno na etapie wytwarzania masy, jak i jej konfekcji. Kluczowe wydają się zastosowane składniki i ich wzajemne proporcje w formułacji. Wpływ ma również kolor szminki, a co za tym idzie rodzaj użytych pigmentów, zastosowane mikrowypełniacze.

Brak jest wyników badań w ogólnodostępnej literaturze w temacie analizy wpływu składników na stabilność i właściwości struktury krystalicznej szminek. Każda z firm kosmetycznych ma swój know-how, którego strzeże. Dlatego też w pracach badawczych posłużono się badaniami zaczerpniętymi z przemysłu spożywczego. Składniki stosowane w przemyśle spożywczym, są używane także w kosmetykach. Niektóre z produktów, na przykład czekolada, zachowują się analogicznie jak szminki.

W przemyśle spożywczym istnieje wiele dodatków, które wykorzystywane są do sterowania procesem krystalizacji produktów lipidowych. Szczególnie interesujące wydają się te działające na poziomie nanostruktury. Do tej grupy należą na przykład substancje o właściwościach amfifilowych. Nie bez znaczenia pozostają także cząstki stałe wchodzące w skład produktów. Od ich wielkości i właściwości fizykochemicznych zależy spójność struktury i ewentualne niestabilności produktu w czasie.

Celem pracy doktorskiej realizowanej w ramach doktoratu wdrożeniowego jest zahamowanie lub zmniejszenie liczby powstających defektów na powierzchni szminek, tak aby opracowane wyroby charakteryzowały się możliwie najwyższą stabilnością w czasie.

Na potrzeby wyjaśnienia tego zjawiska sformułowano kilka hipotez badawczych:

- 1) Na stabilność szminki mają wpływ woski użyte do sporządzenia formułacji. Ważna jest zarówno ich struktura chemiczna jak i stężenie w gotowej formułacji. Woski powodują gęstsze upakowanie struktury wewnętrznej szminki, która blokuje migracje składników na powierzchnię sztyftu.
- 2) Surfactanty o niskim HLB powodują powstawanie bardziej stabilnej, gęściej upakowanej struktury.
- 3) Składniki o budowie cząsteczki podobnej do struktury chemicznej użytych w formułacji wosków mają pozytywny wpływ na proces krystalizacji i tym samym na stabilność gotowej formułacji. Mogą współkrystalizować z zastosowanymi woskami.
- 4) Odpowiedni kształt i właściwości powierzchni mikrowypełniaczy wpływa na samoorganizację struktury wewnętrznej szminki.

Założony cel główny będzie realizowany kilkoma metodami:

- przez zastosowanie odpowiednich dodatków do formułacji, które zwiększą stabilność wyrobów końcowych,
- dobór odpowiednich surfaktantów,
- dobór składników „pasujących” strukturalnie do użytych w formułacji wosków,
- dobór odpowiednich mikrowypełniaczy,
- zmianę warunków wytwarzania szminek.

Wymiernym efektem (wdrożonym w praktykę przemysłową) pracy doktorskiej będzie potwierdzenie, że:

1) zastosowanie przy produkcji szminki odpowiednich dodatków wpłynie na strukturę lipidową sztyftu w taki sposób, że spowolni lub wyeliminuje efekt synerezy i kwitnienia lipidów. Pomoże to poprawić jakość produkowanych szminek, uchroni przed reklamacjami z rynku.

2) istnieje zależność pomiędzy budową strukturalną dodatku a woskami tworzącymi matrycę sztyftu.

3) dzięki zastosowaniu odpowiednich technik badawczych zostanie oceniona stabilność szminki bez testów starzeniowych.

PRZEGLĄD LITERATURY

1 Rynek kosmetyków do makijażu

Zgodnie z ustawą o produktach kosmetycznych z 2018 roku „produkt kosmetyczny oznacza każdą substancję lub mieszaninę przeznaczoną do kontaktu z zewnętrznymi częściami ciała ludzkiego (naskórkiem, owłosieniem, paznokciami, wargami oraz zewnętrznymi narządami płciowymi) lub z zębami oraz błonami śluzowymi jamy ustnej, którego wyłącznym lub głównym celem jest utrzymywanie ich w czystości, perfumowanie, zmiana ich wyglądu, ochrona, utrzymywanie w dobrej kondycji lub korygowanie zapachu ciała”.[1]

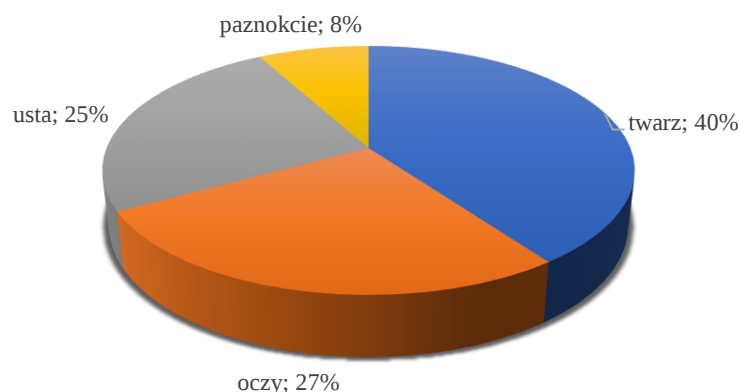
Do kosmetyków możemy zaliczyć: fluidy, pudry, pomadki, dezodoranty, produkty dla niemowląt, olejki do kąpieli, masła i wiele innych produktów. Każdego dnia powstaje dużo nowych produktów kosmetycznych, które są lepsze w porównaniu do poprzednich.[2] Tendencja ta jest obserwowana zarówno w krajach rozwijających się jak i rozwiniętych.

Przemysł kosmetyczny jest bardzo ważną branżą na świecie. Kosmetyki do makijażu stanowią około 27% całego rynku kosmetycznego. Wśród nich 40% stanowią produkty do pielęgnacji skóry twarzy, a 20% to te do pielęgnacji ciała. Rok rocznie wartość rynku światowego kosmetyków do makijażu wynosi około 70 mld dolarów. Jego największą część stanowi rynek obejmujący Azję i Pacyfik (ok. 21,5 mld \$). Rynek europejski to około 20 mld dolarów.[3] Na świecie rocznie sprzedaje się prawie 900 milionów szminek, z czego jedną trzecią w Europie.[4]

Kosmetyki do makijażu ze względu na zastosowanie, można podzielić na następujące kategorie:

- 1) makijaż twarzy (pudry, bazy pod makijaż, korektory),
- 2) makijaż oczu (tusze do rzęs, cienie do powiek, korektory pod oczy, konturówki do oczu),
- 3) makijaż ust (pomadki, konturówki, błyszczyki, balsamy do ust),
- 4) makijaż paznokci.

Udział procentowy poszczególnych kategorii kosmetyków kolorowych jest zróżnicowany (Rysunek 1). Największy udział stanowią kosmetyki do twarzy (40%), najmniejszy do paznokci (8%). Wkład pozostałych dwóch grup jest porównywalny.



Rysunek 1. Udział procentowy różnych kategorii kosmetyków do makijażu (Mintel 2018–2019, Euromonitor 2018)

Kosmetyki do makijażu pod względem formy, można podzielić na:

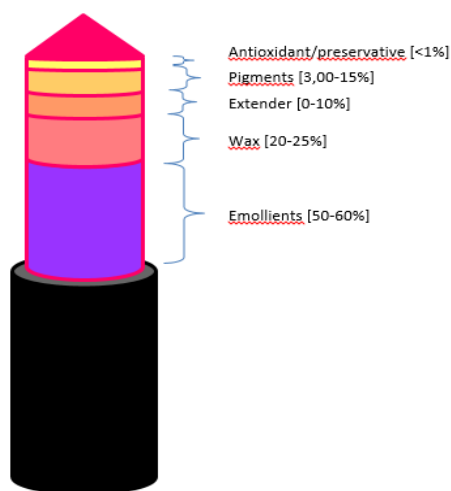
- 1) kosmetyki emulsyjne,
- 2) kosmetyki proszkowe (prasowane i sypkie),
- 3) sztyfty i produkty wylewane na gorąco,
- 4) pasty i dyspersje.

2 Sztyfty i produkty kosmetyczne wylewane na gorąco

Produkty do makijażu w formie sztyftu są coraz częściej stosowane, ze względu na wygodę i łatwość aplikacji.[5] Ta forma nie wymaga dodatkowego aplikatora w postaci pędzla lub gąbki. Obecne trendy, mające na celu ochronę środowiska, wymuszają nowe rozwiązania ograniczające zużycie plastików. Wiele znanych marek wzbogaca swoją ofertę o produkty do pielęgnacji w sztyfcie. Nowością są kremy do twarzy i ciała w formie sztyftu. Drugim dość silnym trendem jest zmniejszanie zawartości wody w produktach (produkcja koncentratów/zagęszczanie produktów). Na popularności zyskują mydła, szampony w sztyfcie lub kostce.[6] Największą grupę kosmetyków sztyftowych stanowią kosmetyki do makijażu.[6] Wśród nich są: szminki, konturówki, korektory, podkłady, bazy pod makijaż, rozświetlacze, cienie do powiek.[2]

Stworzenie kosmetyku w formie sztyftu, stanowi niemałe wyzwanie. Trudno jest połączyć pożądane właściwości aplikacyjne ze stabilnością w warunkach używania i odpowiednią strukturą.[5] Podobnie jak produkty spożywcze kosmetyki zbudowane są z dużej liczby składników, różniących się między sobą wielkością cząsteczki, budową chemiczną oraz charakterem stosowanych substancji. Oznacza to, że każda użyta substancja będzie oddziaływać jednocześnie z wieloma podobnymi i jednocześnie zupełnie różnymi składnikami. Ich wzajemne interakcje wpłyną na strukturę i funkcjonalność produktu finalnego.[7]

Formulacja szminki może zawierać nawet 30 różnych składników. Głównymi składnikami tego typu produktów są lipidy (około 80%) i pigmenty (Rysunek 2). Lipidy, a wśród nich: woski, oleje, masła, odpowiadają za teksturę i odczucia aplikacyjne.[8]



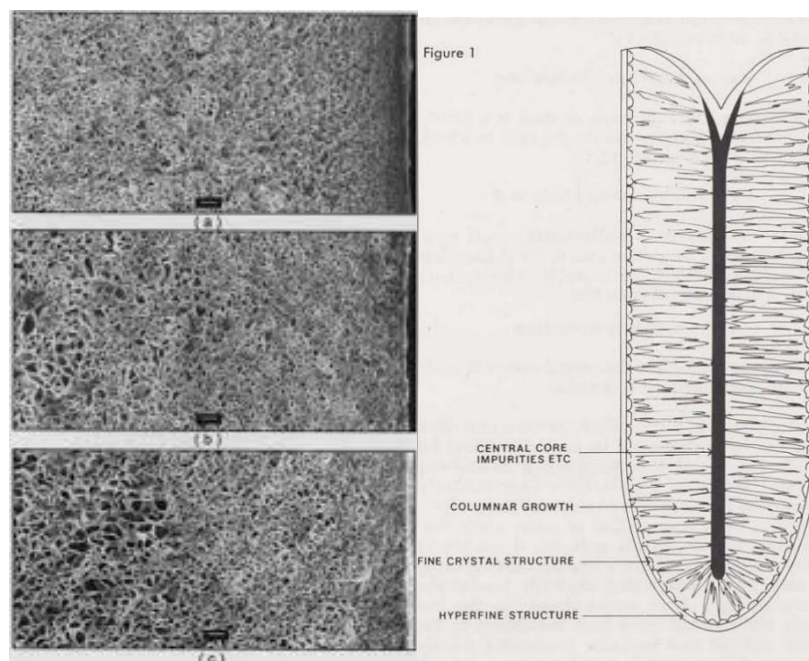
Rysunek 2. Skład szminki

3 Szminka i jej budowa

Szminki służą do barwienia ust, są sprzedawane w setkach odcieni kolorów. Pomadka jest stałą mieszaniną wosków, olejów i pigmentów.[9] Poprzez zmiany w proporcjach składników możemy wpływać na teksturę, temperaturę topnienia i twardość szminki.[2] Idealna szminka powinna mieć gładką, błyszczącą powierzchnię i charakteryzować się przyjemną, równomierną aplikacją koloru na ustach. Barwa sztyftu musi odzwierciedlać kolor na ustach, a warstwa pigmentu na skórze powinna być trwała i nie znikać zbyt łatwo. Smak i zapach powinien być neutralny lub przyjemny. Właściwości gotowego produktu w zakresie temperatur od 10 do 40°C nie mogą ulegać zbyt dużym zmianom. Na powierzchni sztyftu nie mogą pojawiać się krople oleju, wykwity lipidowe. Szminka musi być sztywna, a jednocześnie nie może być krucha. W związku z tak dużą ilością wymagań praktycznie nie jest możliwe stworzenie szminki idealnej.[9]

Struktura sztyftu

Świadome tworzenie nowych produktów oraz kontrolowanie i optymalizacja procesu produkcji wymaga znajomości struktury produktu końcowego.[10] Budowę sztyftu można porównać do sztywnej gąbki nasączonej olejem (Rysunek 3).



Rysunek 3. Obrazy SEM matrycy woskowej w szmince[11]; temperatura krystalizacji: a) -15°C b) temperatura pokojowa, c) 50°C ; Struktura sztyftu w przekroju[12]

Woski wchodzące w skład receptury tworzą nieregularną woskową matrycę, w której są zamknięte/zaimmobilizowane płynne oleje (Rysunek 3). Struktura sztyftu nie jest jednorodna w całej objętości. Na zewnętrznej powierzchni sztyftu znajdują się najdrobniejsze kryształy, tzw. „skórka”. Związane jest to z bezpośrednim kontaktem zastygającej masy z szybko chłodzoną formą. Proces krystalizacji jest w tym miejscu najintensywniejszy.[11] Głębiej szybkość chłodzenia stopniowo zmniejsza się i woskowa matryca jest „luźniejsza”. Im bliżej rdzenia, tym rozmiar kryształów jest większy. Wewnątrz sztyftu, gdzie szybkość chłodzenia jest na podobnym poziomie, matryca woskowa jest jednolita.[11]

Kryształy skórki są zalążkami kolejnych, przyrastających do wewnątrz sztyftu. Ze względu na sposób tworzenia kryształów i narastanie w kierunku poziomym, od skórki do rdzenia, ta część struktury zwana jest kolumnową lub słupkową. Chłodzenie sztyftu w procesie produkcyjnym jest bardzo intensywne, a powierzchnia chłodzenia nie jest duża. W strukturze wewnętrznej sztyftu przeważa struktura homogeniczna z niewielkimi „śladowymi” poziomą krystalizacji. Centralnie jest położony rdzeń sztyftu, który może zawierać różnego rodzaju zanieczyszczenia.[12]

Woskowa matryca krystaliczna ulega przemianom w czasie, na które wpływa sposób prowadzenia procesu produkcyjnego i użyte składniki. Olej zamknięty wewnątrz może migrować na powierzchnię, a matryca szminki może przeorganizowywać się w czasie.[11]

W trakcie procesu produkcyjnego możemy zmieniać strukturę sztyftu. Tak dzieje się na przykład w wyniku procesu opalania, gdy zewnętrzna powierzchnia sztyftu jest ponownie

roztapiana i natychmiast chłodzona, w celu rekrytalizacji skórki w jak najdrobniejsze kryształy. Struktura kryształiczna po opalaniu jest tak drobna, że zatarciu ulega granica pomiędzy fazą kryształiczną a amorficzną. Zapewnia to wysoki połysk powierzchni.[12]

4 Składniki stosowane w kosmetykach sztyftowych

Rozwój produktu w branży kosmetycznej zależy głównie od wiedzy eksperckiej formulatora. Biorąc pod uwagę liczbę możliwych do użycia składników i ich kombinacje praca przy tworzeniu nowego produktu polega głównie na łączeniu składników na zasadzie prób i błędów.[13] Nawet gdy znany jest skład kosmetyku trudno jest przewidzieć jakie interakcje między składnikami zajdą w gotowym produkcie.[14] W rezultacie chemicy formulatorzy rozwijają wiedzę o wzajemnym oddziaływaniu składników w oparciu o swoje doświadczenie empiryczne.[13]

4.1 Woski

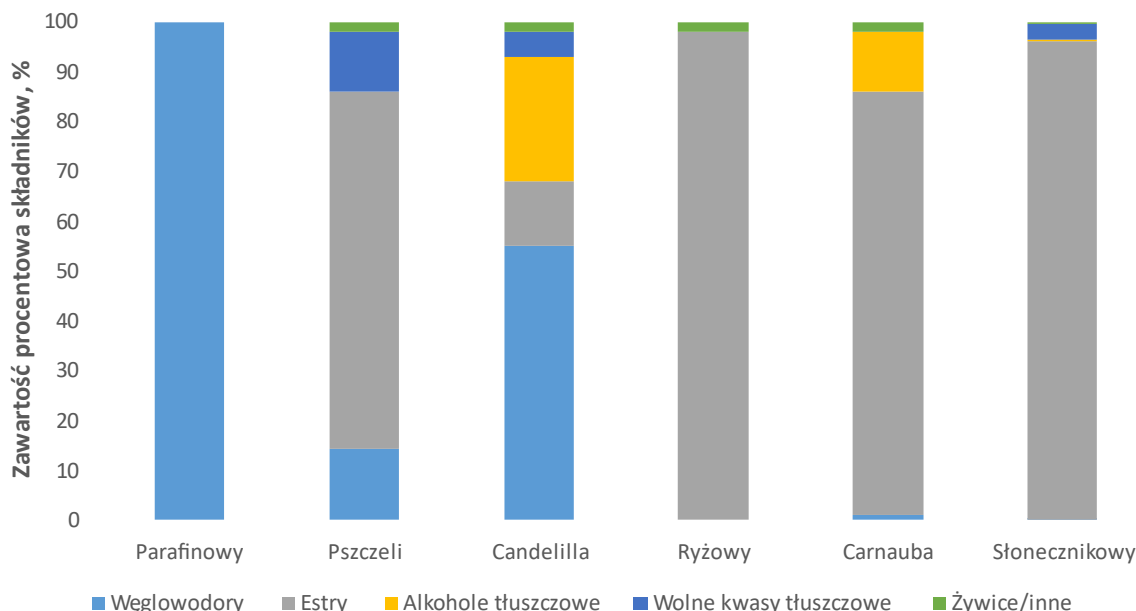
Woski w produktach sztyftowych nadają formę i właściwości końcowemu produktowi. Ich temperatura topnienia jest zazwyczaj powyżej 40°C. W temperaturze pokojowej pozostają w formie stałej. Budują wewnętrzną trójwymiarową sieć, tworząc zintegrowaną strukturę, od której będzie zależeć tekstura i profil organoleptyczny. Dzięki nim pomadka lub konturówka mogą być użytkowane jako wygodny sztyft.[7],[8]

Woski, najczęściej używane w produktach sztyftowych, to produkty naturalne, np.: carnauba, candelilla, pszczeli (Rysunek 4). Duży udział stanowią też woski mineralne tj.: stałe parafiny, wosk mikrokrystaliczny, cereum i inne woski węglowodorowe.[6],[8]

Woski są hydrofobowymi, wieloskładnikowymi mieszaninami zbudowanymi z węglowodorów, estrów woskowych, alkoholi i kwasów tłuszczowych, ketonów, mono- di- i triglicerydów oraz estrów steroli. Mają postać stałą w temperaturze pokojowej.[15],[16] Woski są idealnymi surowcami do zastosowania w produktach sztyftowych. Ich wysoka temperatura topnienia oraz zdolności do samoorganizowania się w sieci kryształiczne odpowiada za twardość/właściwości aplikacyjne sztyftu. Ich ograniczona rozpuszczalność w olejach, sprawia że w temperaturze pokojowej łatwo krystalizują, dzięki temu szminka jest ciałem stałym.[17]

Ze względu na różny skład chemiczny (Rysunek 4), każdy z wosków charakteryzuje się inną temperaturą topnienia i entalpią topnienia, temperaturą krystalizacji i entalpią krystalizacji. Ich wartości są ściśle powiązane ze składem i oddziaływaniem między cząsteczkami tworzącymi sieć kryształiczną. Duże znaczenie ma polarność i energie wzajemnych oddziaływań cząsteczek. Różnorodność tych parametrów w obrębie wosków, świadczy o ich dużej zmienności zależnej od składników w nich występujących.[16] Ze względu na swoją złożoność chemiczną i różnice

w składzie, mechanizmy krystalizacji poszczególnych wosków są odmienne. Każdy z wosków krystalizuje w charakterystyczny i zależny od składu sposób, co bezpośrednio wpływa na funkcjonalność gotowych produktów. Łączenie kilku wosków w jednym produkcie otwiera nowe możliwości projektowania materiałów dostosowanych do potrzeb konsumenta.[15],[18]



Rysunek 4. Skład procentowy poszczególnych wosków[19]

Woski są doskonałymi składnikami żelującymi oleje. Już ich niewielkie stężenie tworzy dobrze zdefiniowaną trójwymiarową strukturę o doskonałych właściwościach wiążących olej. Termoodwracalny żel może powstać już przy stężeniu 0,5% wosku.[15],[20] Produkty zawierające duże ilości wosków mogą charakteryzować się słabymi właściwościami funkcjonalnymi. „Przyjemne” odczucie na skórze zależy w dużej mierze od objętości i rodzaju oleju zamkniętego w woskowej strukturze. Odczucia aplikacyjne można poprawić zastępując woski innymi składnikami żelującymi.[21]

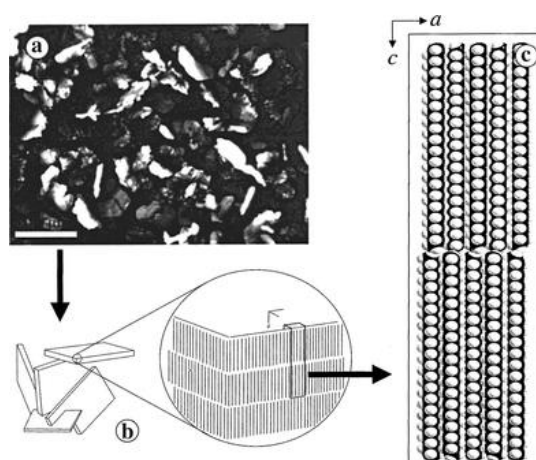
4.1.1 Woski mineralne

Woski mineralne powstają w procesie przetwarzania ropy naftowej. Na rynku dostępnych jest wiele odmian. W kosmetykach najczęściej używane to: woski parafinowe, ozokeryt i woski mikrokrystaliczne. Podstawą ich składu są liniowe węglowodory nasycone o długości łańcucha powyżej dwudziestu węgli. Różnią się właściwościami fizykochemicznymi, np. temperaturą topnienia (30–90°C), twardością czy kruchością.[19]

Woski parafinowe zbudowane są z nasyconych węglowodorów, zawierających od 18 do 55 węgli w łańcuchu głównym. *n*-alkany można uznać za najprostsze składniki żelujące.

Większa liczba węgli w łańcuchu głównym (większa masa molowa) powoduje wyższą temperaturę topnienia wosku.[19],[22] Stosowanie wosków o dłuższych łańcuchach węglowodorowych, zmniejsza stężenie alkanu potrzebne do utworzenia samoorganizującej się struktury żelu. Stabilność żelu (czas do zauważalnego rozwarstwienia) jest lepsza przy stosowaniu węglowodorów o dłuższych łańcuchach.[23]

Główne oddziaływania pomiędzy cząsteczkami węglowodorów to siły van der Waalsa.[24] Węglowodory tworzą raczej „luźne” żele, gdyż występują między nimi tylko słabe oddziaływania międzycząsteczkowe.[25] *n*-alkany krystalizują w postaci mikropłytek. Na podstawie badania żeli *n*-hentriakontanowych wykazano, że agregujące płytki tworzą rozrastającą się sieć, odpowiedzialną za nadawanie struktury żelu, przypominającą „domek z kart” (Rysunek 5).[23]



Rysunek 5. Struktura "domku z kart" z krystalicznych płytek *n*-alkanów[23]

Wśród wosków węglowodorowych oddzielną grupą są woski zbudowane z hiperrozgałęzionych węglowodorów (woski syntetyczne). Potwierdzono ich zdolność do obniżania temperatury wylewania sztyftów, poprawy stabilności i nadawania połysku. Zbadano, że krótsze łańcuchy mają pozytywny wpływ na strukturę i zapobiegają efektowi synerezy. Dłuższe węglowodory zaburzają proces krystalizacji. Sztyfty z ich dodatkiem nie mają tak zwartej struktury, są bardziej miękkie.[5]

Wosk mikrokryształiczny budują izoparafiny o długości łańcucha C_{31} – C_{70} . W przeciwieństwie do wosków parafinowych tworzą strukturę mikrokryształiczną o wyższej temperaturze topnienia (60–85°C).[8],[19]

Tabela 1. Porównanie właściwości wybranych wosków oraz ich wpływu na synerezę

wosk	pochodzenie	skład	T_t [°C]	wpływ na strukturę sztyftu	synereza
parafinowy	syntetyczny	węglowodory	30–70	krystalizacja w postaci mikropłytek, agregacja w sieć tworzącą „domek z kart”, średniej wielkości kryształy, matowy sztyft	nie zwiększa odporności
mikrokrystaliczny		węglowodory	60–85	struktura mikrokrystaliczna, sztyft błyszczący	zwiększa odporność
polietylenowy		polietylen	84–128	matowy sztyft, drobna struktura wewnętrzna o regularnych kształtach	zwiększa odporność
pszczeli	naturalny	estry, węglowodory, wolne kwasy tłuszczowe	60–65	krystalizacja w postaci drobnych płytek lub igieł, średnia wielkość kryształów, matowy sztyft	zwiększa odporność
carnauba		estry, wolne alkohole tłuszczowe	80–85	drobne kryształy, w kształcie sferolitów, błyszcząca powierzchnia,	nie zwiększa odporności

candelilla		węglowodory, estry, wolne alkohole tłuszczowe	68–73	drobne kryształy, błyszcząca powierzchnia, krystalizuje w postaci płytek, które łączą się w sferolity	zwiększa odporność
ryżowy		estry	76	duże dendrytyczne kryształy, luźna sieć krystaliczna, matowa powierzchnia sztyftu	nie zwiększa odporności
ślonecznikowy		estry	75–78	krystalizuje w postaci płytek, zwarta sieć krystaliczna, błyszcząca powierzchnia sztyftu	zwiększa odporność

4.1.2 Woski syntetyczne

Wśród wosków syntetycznych najczęściej używanym w kosmetykach jest wosk polietylenowy otrzymywany z etylenu. To hybrydowe połączenie wosku i polimeru. Wosk od polimeru różni się liczbą merów w łańcuchu głównym. (różna masa cząsteczkowa). W przypadku wosku to od 0,2 do 1 kg/mol, w przypadku polimeru od 10 do 6 000 kg/mol.[19],[22]

Wosk polietylenowy jest często stosowany jako uzupełnienie naturalnych wosków tworzących strukturę sztyftu. Charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia, co utrudnia proces produkcyjny. Sztyfty otrzymane z dodatkiem polietylenu są matowe.[5]

Temperatury topnienia wosku polietylenowego w zależności od długości łańcucha polimeru mogą wynosić od 84–128°C. Polietylen jest składnikiem filmotwórczym o właściwościach hydrofobowych. Może służyć do stabilizacji emulsji i żelowania olejów. Jest kompatybilny z wieloma olejami i silikonami.[26] Polietylen tworzy w olejach zwartą sieć o drobnych, regularnych kryształach. Poprawia właściwości termiczne gotowego produktu i jego odporność na synerezę.[26]

4.1.3 Woski naturalne

W kosmetykach najczęściej stosowane są: wosk carnauba, candelilla, z nasion słonecznika, ryżowy oraz pszczeli.[8],[19] Woski naturalne są mieszaniną wielu składników.[15],[19] Jak większość surowców naturalnych skład wosku może różnić się w zależności od pochodzenia, sposobu otrzymywania i oczyszczania.[27] Składniki pochodzenia naturalnego charakteryzują się zwiększoną polarnością, dzięki czemu mogą zapewnić zwilżenie pigmentów i stabilność dyspersji. Naturalne woski mają bardzo dobre właściwości utwardzania olejów.[8] Dzięki interakcjom międzycząsteczkowym składniki łączą się w organizacje strukturalne. Do tego typu oddziaływań można zaliczyć siły van der Waalsa, oddziaływania elektrostatyczne i wiązania wodorowe. Te interakcje mogą utrzymywać układ termodynamicznie niestabilny w stanie metastabilnym, kinetycznie stabilnym.[7]

Woski roślinne krystalizują w układzie rombowym. Ułożenie cząsteczek jest zbliżone do odmiany β' w triglicerydach.[16]

Wosk candelilla

Otrzymywany jest z krzewów Yerba (*Euphorbia cerifera*) pochodzących z północnego Meksyku i południowo-zachodniej części USA. Jest to złożona mieszanina wysokotopliwych alkanów, steroli, alkoholi tłuszczowych, kwasów tłuszczowych oraz ich estrów.[23]

Surowy materiał przed oczyszczeniem zawiera około 33% hentriakontanu (alkan C_{31}), 2,5% nonakosanu (C_{29}) oraz 4,5% tritriakontanu (C_{33}). W składzie praktycznie nie ma

węglowodorów o parzystej liczbie węgli w łańcuchu. Duży udział w składzie stanowią wolne alkohole ok. 25% np. alkohol mirycylowy (C_{30}). W wosku znajdziemy niewielką ilość żywic. Wosk candelilla jest często oczyszczany w celu zwiększenia zawartości węglowodorów. Na rynku dostępne są odmiany w których ilość tę udało się zwiększyć do 91%.[8],[19],[23],

Wosk candelilla jest znanym składnikiem żelującym oleje. Przy niewielkim stężeniu (około 1,5%) jest w stanie zbudować mocną sieć.[28] Tworzy niewielkie kryształy typu α , krystalizuje w postaci płytek.[29] Płytki te mogą łączyć się w sferolity o średnicy około 10 μm . [16] Powierzchnia sztyftu z tym woskiem jest gładka i błyszcząca.[14]

Sieć krystaliczna wosku candelilla składa się z co najmniej dwóch rodzajów kryształów, jednego bogatego w *n*-hentriakontan i drugiego bogatego w kwasy alifatyczne.[30]

W badaniu DSC wosku candelilla pojawiają się trzy sygnały odpowiedzialne za krystalizację. Jeden przy temperaturze ok. 76,6°C oraz dwa przy 59°C i 53°C. Może to świadczyć o współkrystalizacji *n*-hentriakontanu z pozostałymi składnikami. Na termogramie topnienia główny endotermiczny sygnał pojawia się przy 64,4°C i jest tylko trochę niższy od temperatury topnienia czystego *n*-hentriakontanu. Różnice w entalpii topnienia sugerują, że mikrostruktura żelu utworzona jest przez mieszaninę *n*-hentriakontanu z innymi węglowodorami lub składnikami.[23] Biorąc pod uwagę złożoność wosku nie jest do końca jasne, czy wszystkie jego składniki mają właściwości żelujące oleje, czy tylko jeden z nich. Na pewno główny węglowodór *n*-hentriakontan wykazuje dobre właściwości żelujące.[23]

Mikrostruktura wosku candelilla może zależeć od dwóch procesów zachodzących podczas krystalizacji:

- wprowadzenia do sieci krystalicznej *n*-hentriakontanu niewielkich ilości kwasu C_{30} i innych kwasów i/lub alkoholi tłuszczowych;
- heterogenicznego zarodkowania *n*-hentriakontanu wysokotopliwymi polarnymi lipidami (C_{30})[30];

W ostatnich dwóch dekadach na rynku surowców kosmetycznych występował niedobór wosku candelilla. W związku z dużym zapotrzebowaniem na odpowiednie jego zamienniki do szminek i balsamów. Alkenony otrzymywane z alg morskich mogą stanowić taki potencjalny zamiennik.[6]

Wosk carnauba

Uzyskiwany jest z liści brazylijskiej palmy *Copernicia prunifera* występującego wyłącznie w Brazylii. Ma najwyższą (80–85°C) temperaturę topnienia ze wszystkich wosków roślinnych.[31] Zawiera około 1% węglowodorów i około 40% estrów alifatycznych. Skład tego wosku jest najbardziej zbliżony do wosku z otrąb ryżowych. W jego składzie występują:

niezestryfikowane alkohole alifatyczne (ok. 12%), ω -hydroksyestry (14%) i estry hydroksylowanego kwasu cynamonowego (ok. 30%).[23] Wosk carnauba w przeciwieństwie do innych naturalnych wosków (np. wosku pszczelego), zawiera znacznie więcej rozgałęzionych łańcuchów z bocznymi grupami metylowymi. Charakteryzuje się wyższą zawartością wiązań podwójnych i potrójnych między atomami węgla.[32]

Żelowanie olei zachodzi dopiero przy stężeniu ok. 4% wosku. Wosk carnauba tworzy niewielkie kryształy α . Krystalizuje podobnie jak candelilla w postaci niewielkich sferolitów o wielkości około 10 μm . [16] Makroskopowo powoduje wygładzenie i nabłyszczanie powierzchni sztyftu.[14]

Wosk ryżowy

Pozyskiwany jest z otrąb ryżowych jako produkt uboczny oczyszczania ryżu. Zbudowany jest z estrów alifatycznych o parzystej liczbie atomów węgla $\text{C}_{44}\text{-C}_{66}$ (ok. 76%). Zawiera 88% estrów o długości łańcucha $\text{C}_{48}\text{-C}_{60}$, 4–7% wolnego kwasu tłuszczowego C_{24} (kwas lignocerynowy), 2% węglowodorów.[15],[19],[23]

Temperatura topnienia wosku ryżowego to około 76°C. Przy wyższych stężeniach wosku, oleożele pozostają w formie stałej do 70°C.[15] 0,5% wosku ryżowego żeluje oleje w temperaturze 25°C. Przy stężeniu 3%, żel z wosku ryżowego ma podobną twardość do żelu z 3% wosku candelilla (pomiar penetrometrem). Wosk carnauba, przy 3% stężeniu nie tworzy żelu w ogóle. Przy 6% dodatku wosków, twardość otrzymanych żeli maleje w szeregu wosk ryżowy>wosk candelilla>wosk carnauba.[23] Wosk ryżowy krystalizując tworzy duże dendrytyczne kryształy. Płytki są ułożone w klastry, które nie mają połączenia między sobą.[15] Morfologia kryształu przypomina igłę, wynika to z szybszego przyrastania kryształów w jednym kierunku. Igły mają długość około 20–50 μm i są dłuższe dla większych stężeń wosku ryżowego. Wykazano, że krystalizują w układzie rombowym.[23],[33] Oleożele na bazie wosku ryżowego są delikatne, a sieć krystaliczna charakteryzuje się luźną strukturą. Najprawdopodobniej zawartość wolnych kwasów tłuszczowych, tworzących sieć dendrytyczną, zakłóca powstawanie gęstej, mocnej sieci płytkowej.[15]

Z innych badań wynika, że kryształy wosku ryżowego przyjmują jednak kształt płytek. Wysoka entalpia topnienia powstałego oleożelu świadczy o gęstszym upakowaniu cząsteczek.[29] Prawdopodobnie zależy to od natury żelowanego oleju.

Wosk ryżowy krystalizuje w formie średniej wielkości kryształów β . Powierzchnia sztyftu jest matowa.[14]

Wosk pszczeli

Wosk pszczeli to mieszanina: *n*-alkanów, estrów, wolnych kwasów tłuszczowych i alkoholi alifatycznych.[15],[19] W zależności od pochodzenia skład nieznacznie się różni. Wosk pochodzący od pszczoł europejskich zawiera palmitynian mirycylu, zaś od pszczoł tropikalnych 16-hydroksypalmitynian cerylu i palmitynian cerylu.[8] Pozostałe składniki to di- i triglicerydy krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych C₆–C₁₈. [15]

Jest to niskotopliwy wosk o silnych właściwościach żelujących, prawdopodobnie dzięki krystalizacji w postaci drobnych płytek.[15] Zaobserwowano również krystalizację w postaci igieł. Są one jednak znacznie krótsze niż te z wosku ryżowego.[16]

Wosk pszczeli jest bardzo użytecznym składnikiem. Dzięki zawartości kwasów i alkoholi tłuszczowych krystalizuje wykorzystując oddziaływania międzycząsteczkowe van der Waalsa lub wiązania wodorowe.[18]

Wosk pszczeli krystalizuje w formie średniej wielkości kryształów β, powodując zmatowienie powierzchni sztyftu.[14]

Wosk słonecznikowy

Wosk słonecznikowy jest otrzymywany z nasion słonecznika. To mieszanina *n*-alkanów, estrów, wolnych kwasów tłuszczowych i alkoholi alifatycznych.[15],[19] Zawiera długołańcuchowe estry woskowe (ok. 96%), długołańcuchowe kwasy tłuszczowe (3%), długołańcuchowe alkohole tłuszczowe (0,3%) i węglowodory (0,2%).[19],[34]

Krystalizuje w postaci płytek, tworząc twarde oleożele ze zwartą siecią krystaliczną. Płytki układają się w stosy, które łącząc się ze sobą tworzą sieć.[15],[29] Wpływ na sposób krystalizacji może mieć użyty rozpuszczalnik. Wosk słonecznikowy w oleju canola tworzy kryształy w kształcie wydłużonych igieł, nawet dłuższych od kryształów wosku ryżowego.[35] Wosk słonecznikowy tworzy niewielkie kryształy α. Powierzchnia sztyftu jest gładka i błyszcząca.[14]

4.2 Oleje

4.2.1 Olej parafinowy

Olej parafinowy to mieszanina nasyconych węglowodorów o łańcuchu długości C₁₅–30, które są płynne w temperaturze pokojowej. Otrzymywany jest z ropy naftowej.[19] Nadaje połysk ustom i powierzchni sztyftu, pozostawia na skórze okluzyjny film. Przy połączeniu go z polarnymi olejami należy pamiętać o stosowaniu składników łączących – współrozpuszczalników.[36]

4.2.2 Oleje roślinne i ciekłe estry (długość łańcucha węglowego C₁₅₋₃₀)

Oleje do celów kosmetycznych są otrzymywane z różnych roślin.[37] Oleje pochodzące z roślin rosnących w chłodnym klimacie zawierają głównie nienasycone kwasy tłuszczowe C₁₈: oleinowy i linolowy, które są płynne w temperaturze pokojowej. Rośliny rosnące w strefach tropikalnych, są bogate w kwasy nasycone o wyższych temperaturach topnienia. Na przykład olej kokosowy zawiera blisko 90% nasyconych kwasów, w tym 50% kwasu laurowego (C₁₂).[19]

Oleje roślinne zawierają w swoim składzie pewną ilość wolnych nasyconych kwasów tłuszczowych. Olej z bawełny ma ich w swoim składzie około 27%, a olej canola około 6%. Zawartość kwasu stearynowego w olejach roślinnych to około 2–5%.[23]

Olej rycynowy

Olej rycynowy otrzymywany jest z nasion rośliny *Ricinus communis*. Charakteryzuje się bardzo interesującymi właściwościami fizykochemicznymi. W swoim składzie zawiera głównie triglicerydy kwasu rycynolowego (12-hydroksy-9-Z-oktadekanowy). Kwas ten zapewnia olejowi dużo większą polarność w porównaniu z innymi. Pozostałe składniki to triglicerydy kwasów nienasyconych (linolowy, oleinowy, linolenowy) i śladowe ilości triglicerydów kwasów nasyconych (stearynowy, palmitynowy, dihydroksystearynowy, behenowy, arachidowy). Ze względu na dużą polarność olej rycynowy ma właściwości wiążące wodę i jest stosowany jako środek zmiękczający i nawilżający.[37],[38]

Olej z oliwek

Olej z oliwek otrzymywany jest z owoców drzewa oliwnego *Olea europaea*. W składzie oliwy występują triglicerydy następujących kwasów tłuszczowych: oleinowy (65–85%), palmitynowy (7–16%) i linolowy (4–15%).[8],[19]

Olej Jojoba

Olej Jojoba otrzymywany jest z roślin *Simmondsia chinensis* i *Simmondsia californica*, rosnących na pustyniach południa USA i północnego Meksyku. Ze względu na swój skład jest nazywany płynnym woskiem. Głównymi składnikami nie są triglicerydy kwasów tłuszczowych a estry alkoholi i wyższych kwasów tłuszczowych. Są to głównie: estry nienasyconych wyższych alkoholi (11-eikozen-1-ol i 13-dococen-1-ol) i nienasyconych kwasów tłuszczowych (arachidynowego i olejowego). Ze względu na budowę ma doskonałą odporność na autoutlenianie i zapewnia bogate przyjemne odczucie na skórze podczas aplikacji.[8],[19]

Ciekłe estry

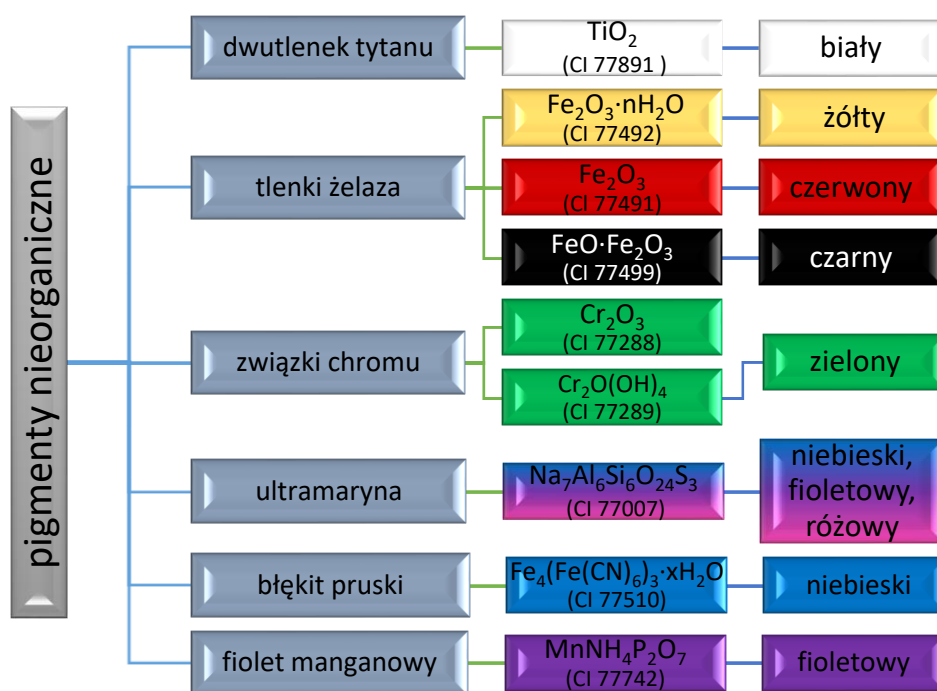
Estry są bardzo popularnymi składnikami kosmetyków. W większości mają konsystencję płynną, ale dostępne są również w formie półpłynnej i stałej. Stanowią doskonałą alternatywę dla olejów roślinnych i mineralnych, są „lżejsze” i bardziej przyjemne w odczuciu na skórze. Ich właściwości zależą od budowy. Te o krótkich łańcuchach, np. mirystynian izopropylu są lekkie i suche w odczuciu. Dla porównania stearyniany i izostearyniany, które mają długie łańcuchy, są „cięższe” i bardziej tłuste. Produkowanych jest wiele różnych kombinacji estrów. Jako elementy „składowe” najczęściej wykorzystuje się: kwasy tłuszczowe i hydroksykwasy, niższe i wyższe alkohole oraz poliole.[8] Do najpopularniejszych możemy zaliczyć: palmitynian izopropylu, izostearynian izostearylu, maleinian diisostearylu, mirystynian izopropylu.[19]

4.3 Pigmenty

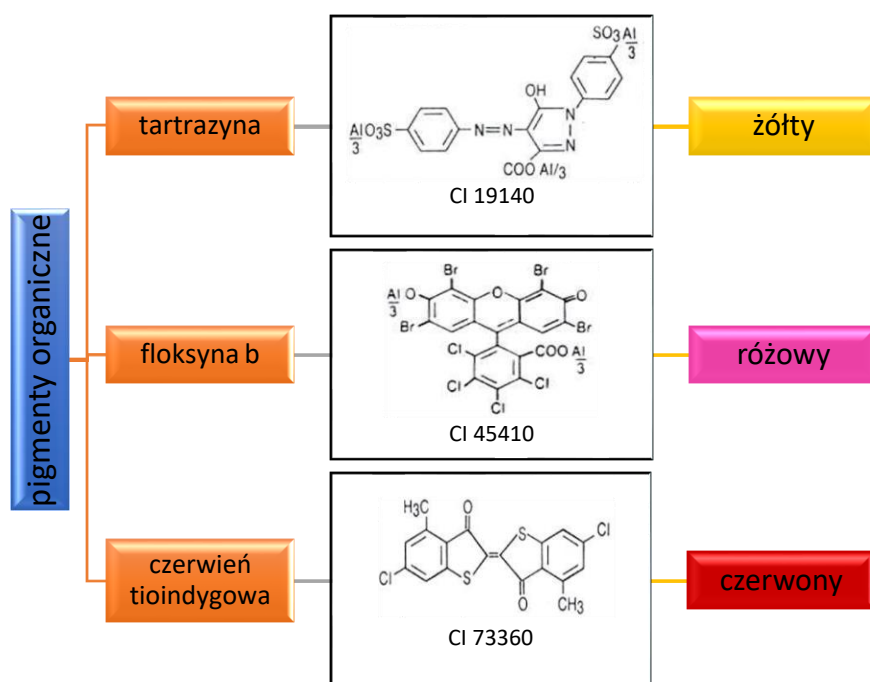
Podstawowym składnikiem produktów do makijażu są pigmenty. Ich funkcją jest nadanie kosmetykowi pożądanego koloru, mogą również pełnić funkcje dodatkowe: kamuflować, korygować niedoskonałości skóry.

W przemyśle kosmetycznym stosowane są dwie główne grupy pigmentów: perłowe i konwencjonalne. Pigmenty konwencjonalne możemy podzielić na: nieorganiczne i organiczne. Do grupy pigmentów nieorganicznych zaliczamy: ditlenek tytanu, tlenki żelaza, związki chromu, ultramarynę, błękit pruski i fiolet manganowy (Rysunek 6).[39]

Związki chemiczne wchodzące w skład grupy pigmentów organicznych charakteryzują się określonymi cechami. Są to związki o budowie cyklicznej, bazujące głównie na układach pierścieni aromatycznych podstawionych grupami auksochromowymi (elektronodonorowymi lub elektronoakceptorowymi). Utworzony układ sprzężonych wiązań podwójnych posiada zdelokalizowane elektrony które ulegają wzbudzeniu przez światło widzialne. Najczęściej stosowane pigmenty organiczne to laki, nierozpuszczalne sole rozpuszczalnych w wodzie barwników (np. tartrazynę i floksynę b). Rzadziej używane są pigmenty niezwiązane w swojej strukturze grup „rozpuszczalnych” (np. czerwień tioindygową) (Rysunek 7).[39]



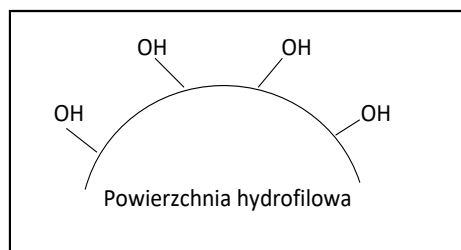
Rysunek 6. Pigmenty nieorganiczne stosowane w kosmetykach kolorowych[39]



Rysunek 7. Pigmenty organiczne stosowane w kosmetykach kolorowych.[39]

Pigmenty kosmetyczne charakteryzują się różnym powinowactwem do fazy wodnej. Pigmenty nieorganiczne i wypełniacze mineralne typu: talk, mika, serycyt posiadają na powierzchni grupy hydroksylowe co zapewnia im dobrą kompatybilność do wody. (Rysunek 8). Budowa pigmentów organicznych determinuje właściwości lipofilowe.[39]

Powinowactwo pigmentów do wody można opisać poprzez określenie wartości HLB (ang. hydrophilic-lipophilic balance). Nie jest to jednak częsta praktyka. Literaturowo dostępne są wartości HLB dla pigmentów nieorganicznych: czerwony tlenek żelazowy: 13–15; żółty tlenek żelazowy 20; ditlenek tytanu 17–20.[40]

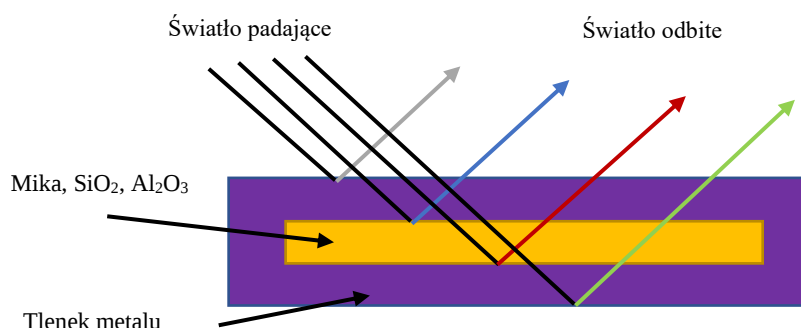


Rysunek 8. Powierzchnia pigmentu nieorganicznego[39]

Konwencjonalne pigmenty kosmetyczne mają szorstką, nieregularną powierzchnię. Łatwo się agregują i są trudne w dyspergowaniu. Charakteryzują się dużą siłą krycia, którą można dodatkowo zwiększyć poprzez lepsze rozdrobnienie. Im drobniejszy pigment tym proces dyspergowania trudniejszy, ale czystość koloru większa.[41] Dostępne są techniki pokrywania powierzchni innymi składnikami, np.: silanami, lecytyną, estrami jojoba itp. Zabieg taki zmienia właściwości pigmentów, np. z hydrofilowych na lipofilowe. Taka obróbka ułatwia dyspergowanie, poprawia rozprowadzanie na skórze, obniża absorpcję oleju.[39]

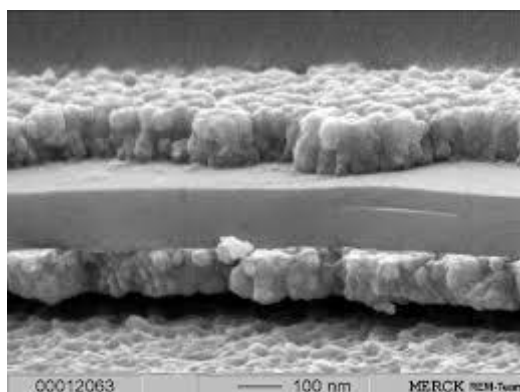
4.3.1 Pigmenty perłowe

Pigmenty perłowe są naturalnymi lub syntetycznymi pigmentami wyróżniającymi się połyskiem i efektem opalizacji. Zbudowane są z cienkich przezroczystych płytek, pokrytych cienką warstwą ditlenku tytanu lub innych pigmentów (np. tlenkami żelaza). Ich efekt jest związany ze zjawiskami odbicia i rozproszenia światła na cienkich warstwach (Rysunek 9).[36],[42],



Rysunek 9. Struktura pigmentu perłowego (wg. Teikoku Printing Inks Mfg.Co. Ltd)

Pigmenty perłowe są półprzezroczyste, łatwo się dyspergują.[41] Surowcem bazowym najczęściej są płytki miki naturalnej lub syntetycznej, tlenochlorek bizmutu lub borokrzemiany (Rysunek 10). W szminkach stosuje się ich do 20%.[36]



Rysunek 10. Obraz SEM płytki miki pokrytej TiO_2 (Merck)[43]

4.4 Wypełniacze

W kosmetykach wykorzystywane są surowce proszkowe, których zadaniem jest zmniejszenie zawartości pigmentów kolorowych. Stosowane są do wyrównania zawartości pigmentów w różnych odcieniach. Nie powinny wpływać na końcowy kolor produktu. Mogą nadawać dodatkowe funkcje użytkowe i estetyczne. Używane są jako modyfikatory tekstury, zapewniają doskonałe właściwości aplikacyjne kosmetykom do makijażu.[36] Do najczęściej używanych należą wypełniacze mineralne: mika, talk, kaolin, których zaletą jest niska cena.[8]

Wypełniacze mogą mieć różne kształty. Te w kształcie płytek (mika, talk, tlenochlorek bizmutu, azotek boru, laurylolizyna, pochodne skrobi) zapewniają doskonałe odczucie na skórze. Płytki ślizgają się jedna na drugiej podczas rozsmarowywania. Kuliste (pochodzenia organicznego i nieorganicznego), działają jak kulki w łożyskach, pozwalając pozostałym składnikom formuły ślizgać się na nich podczas nakładania na skórę. Materiały dostępne w tym kształcie to: nylon, poli (metakrylan metylu) poliuretan, polietylen, kopolimer polietylenu i poliakrylanu, krzemionka.[44] Zawartość wypełniaczy kulistych jest ograniczona w formuły ze względu na ich słabą adhezję do skóry. Niektóre z wypełniaczy (kaolin, porowata krzemionka, krzemian wapnia) dzięki właściwościom absorpcji oleju, mają działanie poprawiające trwałość makijażu na skórze. Właściwości wypełniaczy zależą od składu chemicznego i ich struktury: od niskiej do wysokiej absorpcji oleju, od niskiej do wysokiej przezroczystości, od niskiej do wysokiej gęstości nasypowej, od niskiej do wysokiej prasowalności.[36]

4.4.1 Talk

Jest to uwodniony krzemian magnezu $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Jest to dość tani, bazowy wypełniacz. Charakteryzuje się krystaliczną budową lamelarną.[45] Jego powierzchnia jest dość hydrofobowa.[46] Zapewnia przyjemny odczucia sensoryczne i smarowalność.

4.4.2 Mika

Mika występuje w postaci płytek. Jest to dwuwodnian krzemianu potasowo aluminium $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Stosowany jako wypełniacz ma rozmiar zazwyczaj poniżej 150 μm . [8],[46] Ma wysoką elastyczność, dzięki czemu dobrze przylega do skóry.[8]

4.4.3 Polimery

Polimery stosowane w kosmetykach to: nylon-12, nylon-6, polietylen, polipropylen, PMMA, kulki silikonowe, proszki poliuretanowe i silikonowe, borokrzemiany, mikrokrystaliczna celuloza, kopolimery akrylowe i inne.[46]

4.5 Dodatki

4.5.1 Składniki zwilżające pigmenty

Surfaktanty o niskim HLB stosowane są jako składniki zwilżające pigmenty i ułatwiające dyspergowanie pigmentów w oleju. Lecytyna pełni funkcję surowca ułatwiającego dyspergowanie pigmentów, przy okazji poprawiając aplikację i adhezję szminki do ust.[36]

4.5.2 Przeciwutleniacze

Mają za zadanie spowalniać proces jęczenia lipidów w szminkach. Najczęściej stosowane to: BHA (butylohydroksyanizol), BHT (butylohydroksytoluen), ekstrakt z rozmarynu.[36],[46]

4.5.3 Konserwanty

Konserwanty nie są wymagane w formulacjach bezwodnych. Niska aktywność wody w szminkach nie sprzyja rozwojowi bakterii.[36]

4.5.4 Zapach

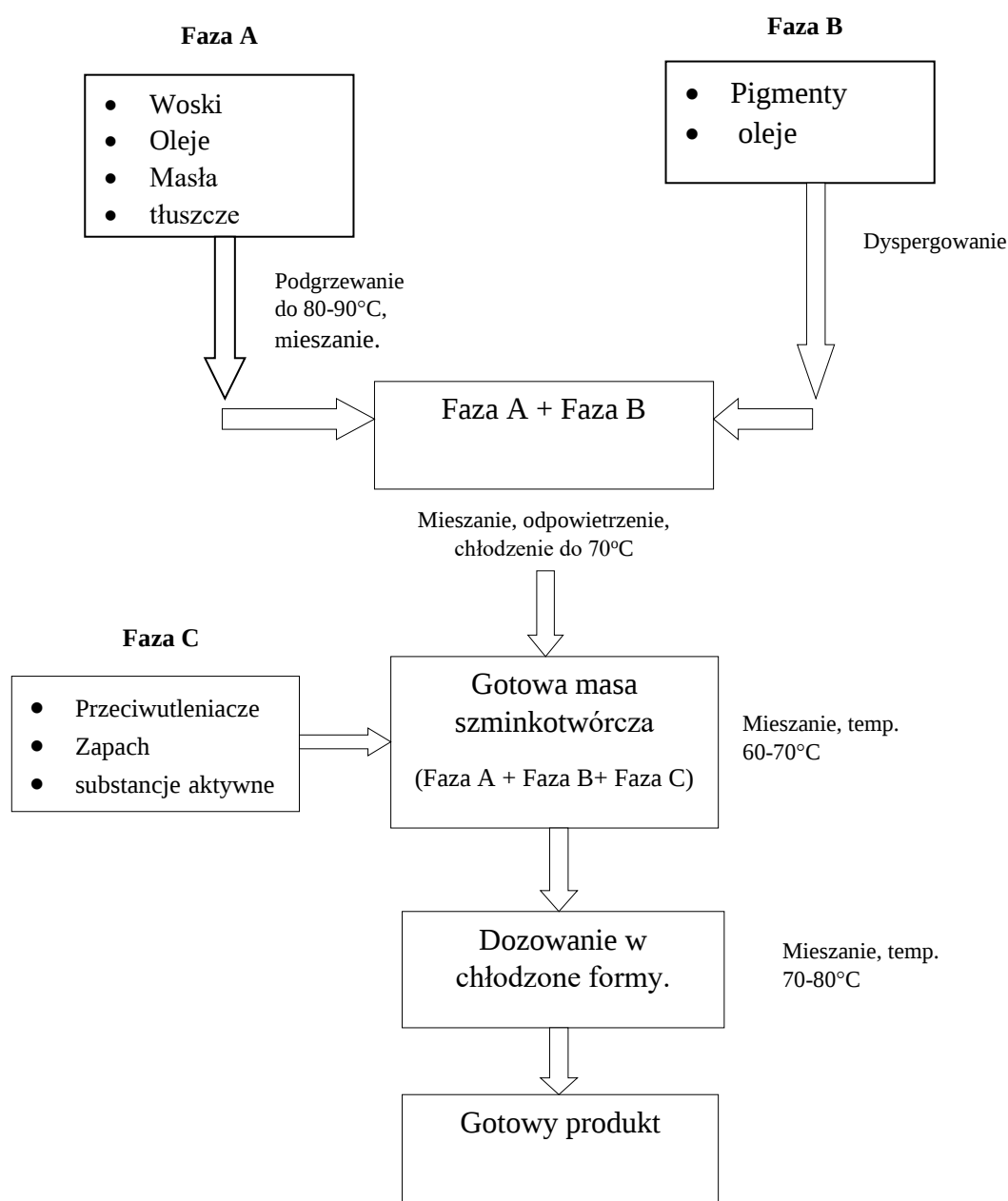
Ma za zadanie przykryć zapach surowców bazowych i zapewnić akceptację klienta. Zapach w zastosowaniach na usta powinien mieć także neutralny lub „dobry” smak. Powinien być kompatybilny z formulacją i nie wywoływać podrażnień.[36]

5 Proces formowania sztyftu, produkcja przemysłowa szminek

5.1 Produkcja masy

Proces produkcji szminki nie jest prostą operacją. Będzie on uzależniony od wybranej formulacji i możliwości sprzętowych w zakładzie produkcyjnym. Składa się z trzech głównych etapów (Rysunek 11)[36]:

- 1) Przygotowanie mieszaniny woskowo/olejowej i dyspersji pigmentów w oleju.
- 2) Połączenie tych dwóch mieszanin, w celu uzyskania masy szminkotwórczej.
- 3) Odlanie masy w formę sztyftu.



Rysunek 11. Schemat produkcyjny szminek i produktów sztyftowych

Proces produkcji pomadek i produktów sztyftowych przebiega według następującego schematu:[47]

- 1) Pigmenty są wstępnie zwilżane poprzez mieszanie w płynnym medium, najczęściej w oleju. Dwa razy większa wagowo ilość oleju w stosunku do pigmentów zapewnia uzyskanie pasty pigmentowej.
- 2) Woski z połową pozostałej ilości olejów są topione w topielnikach (mieszalnikach ze stali nierdzewnej z płaszczem grzejnym). Temperatura topienia wosków powinna być o około 2–3°C wyższa od najwyższej temperatury stosowanego wosku. Faza woskowo-tłuszczowa powinna być dodatkowo mieszana w celu przyspieszenia procesu. Mieszanie nie powinno być zbyt intensywne, aby nie dopuścić do niepotrzebnego zapowietrzenia masy.
- 3) Zwilżone pigmenty należy poddać procesowi dyspergowania na trójwalcarce. Proces należy prowadzić, aż do całkowitego rozbicia aglomeratów i uzyskania jednolitego koloru. Alternatywnie można wykorzystać młyn kulowy lub koloidalny.
- 4) Pasta zdyspergowanego koloru jest następnie dodawana do rozpuszczonej fazy woskowo-olejowej. Należy utrzymywać właściwą dla procesu temperaturę i szybkość mieszania.
- 5) Pozostały olej jest przepuszczany przez trójwalcarkę w celu zebrania pozostałości. Następnie jest dodawany do reszty masy.[47]
- 6) Masa jest mieszana, aż do ujednolicenia i odpowietrzenia. Mieszalnik musi być wyposażony w mieszadło, które zapewni unoszenie zdyspergowanych pigmentów w górę mieszalnika, a tym samym będzie zapobiegać sedymentacji cząstek.[47] Zalecane jest użycie mieszalników z instalacją próżniową. Na powierzchni dodawanych pigmentów tworzy się film zaadsorbowanego gazu, który działa jak bariera i utrudnia kompletne zwilżenie pigmentu.[36] Do odpowietrzonej masy dodawany jest zapach.
- 7) Masa jest następnie konfekcjonowana do opakowań jednostkowych lub zlewana do formy, gdzie zastyga w dużych bryłach i może zostać zmagazynowana.[47]

Masy szminek mogą być produkowane według następujących metod:

- 1) metodą „bezpośrednią”,
- 2) metodą z gotowych koncentratów dyspersji pigmentów.[48]

W pierwszej z nich mieszanina odważonych sypkich pigmentów dodawana jest bezpośrednio do roztopionych składników bazy woskowo-olejowej. Zabarwiona masa jest intensywnie mieszana pod próżnią. Oprócz mieszadła wolnoobrotowego należy dołączyć mieszadło dyspergujące, na przykład młyn koloidalny lub homogenizator. Druga metoda korzysta z gotowych koncentratów.

Są to najczęściej dyspersje poszczególnych pigmentów w oleju rycynowym. Dyspersje te można przygotować samemu lub kupić gotowe od dostawcy.[48]

Każda z tych metod ma wady i zalety. Metoda bezpośrednia jest szybsza, ale wymaga pracy z sypkimi, pyłącymi pigmentami. Utrudnia to utrzymanie porządku w strefie produkcyjnej. Metoda koncentratów jest droższa, ale zapewnia większą powtarzalność kolorów i czystość w strefie produkcyjnej.[48]

5.2 Konfekcjonowanie

Szminki mogą być konfekcjonowane w różny sposób:

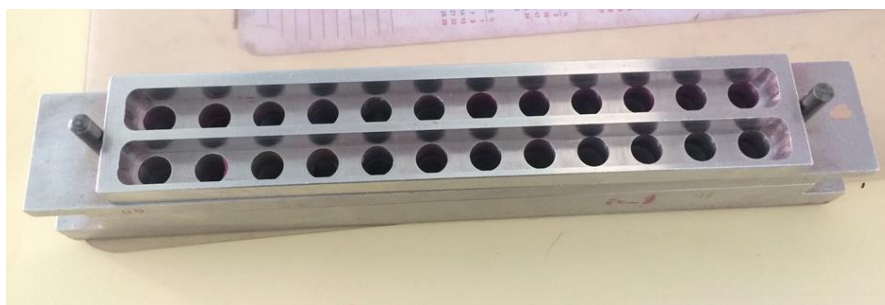
- 1) Ręcznie, przy użyciu wielogniazdowych wylewnic/form. Formy mogą mieć od 72 do 100 gniazd (Rysunek 12).



Rysunek 12. Wylewnica do ręcznego konfekcjonowania z 96 gniazdami [Shanghai Gieni Industry Co.,Ltd]

- 2) Ręcznie, półautomatycznie lub automatycznie z zastosowaniem 12–18 gniazdowych form.
- 3) Automatycznie z wykorzystaniem rotacyjnych napełniarek z pojedynczymi gniazdami.

Formy, w których zastyga szminka mogą być z różnych materiałów: metalu (Rysunek 13), plastiku lub silikonu (Rysunek 14).[47]



Rysunek 13. Forma aluminiowa [materiały własne]



Rysunek 14. Forma silikonowa [Cosmatic S.r.l.]

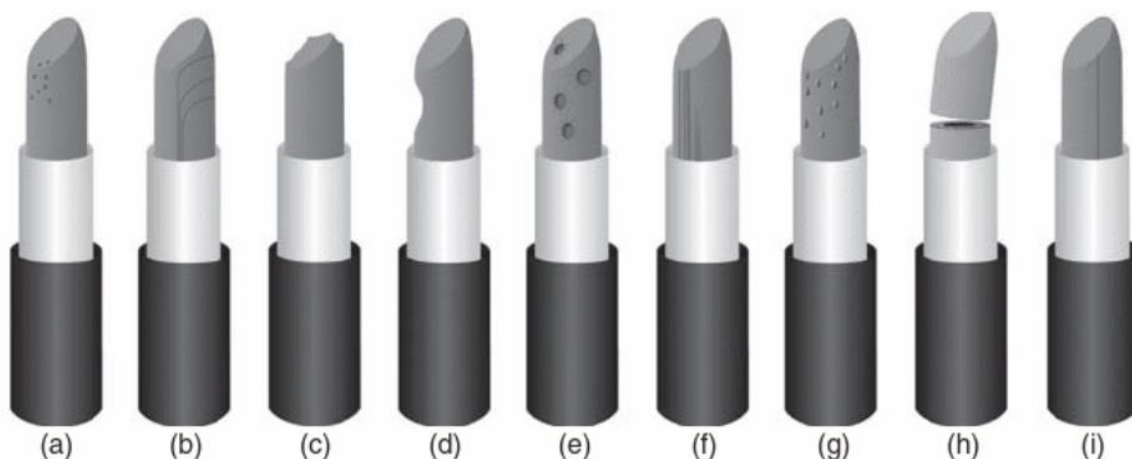
Bez względu na sposób wylewania szminek warto pamiętać o następujących zaleceniach:

- Temperatura i sposób konfekcjonowania ma decydujący wpływ na twardość i stabilność produktu.[14]
- Zmiany w parametrach procesu mogą prowadzić do różnic we właściwościach końcowego produktu.[14]
- Stopiona masa szminkotwórcza powinna być podgrzana do temperatury wyższej o kilka stopni od temperatury najwyżej topliwego wosku w formulacji.[47] Niektórzy autorzy zalecają aby masa miała temperaturę wyższą o około 10°C[49], a nawet 20°C[14] od temperatury topnienia gotowej masy.
- Jeśli masa całkowicie zastygnie zaleca się ponowne rozgrzanie powyżej temperatury krystalizacji, w celu zniszczenia poprzedniej struktury.[14]
- Należy pamiętać, że im wyższa jest temperatura, tym istnieje większe niebezpieczeństwo sedymentacji pigmentów w mieszalniku.[49]
- Szybkie topienie w wysokich temperaturach zwiększa twardość końcowego produktu.[14]
- Długie grzanie i wielokrotne topienia zmniejszają twardość sztyftu po konfekcji.[14]
- Szybkie chłodzenie powoduje powstanie mniejszych kryształów i twardszych oleożeli. Może powodować zbyt duży skurcz i pęknięcia sztyftu.[14]
- Powolne chłodzenie zapewnia lepszą stabilność, ale nie jest stosowane ze względu na niską wydajność procesu.[14]
- Szminke z produkcji mają mniejszą twardość niż próbki laboratoryjne ze względu na wydłużony czas produkcji.[14]
- Powietrze okłuduje w niektórych surowcach. Na przykład w wazelinie w 90°C rozpuszcza się 10% (objętościowo) powietrza podczas gdy w 20°C tylko 5%. Przetrzymywana w wysokiej temperaturze masa zaabsorbuje dużą ilość powietrza. Jeśli zostanie schłodzona jej lepkość się zwiększy i nadmiar powietrza nie będzie mógł zostać usunięty. Może ono się gromadzić wokół pigmentów, wypierając olej i dawać efekt niekompletnego zwilżenia.[36]

- Efekt chłodzenia jest szybszy na zewnątrz sztyftu, szczególnie w formach metalowych. Może nastąpić zbyt duża rozbieżność w strukturze i składzie między strefą zewnętrzną i wewnętrzną która zagraża stabilności (mogą nastąpić pęknięcia).[14]
- Płynna szminka jest wlewana do formy, następnie chłodzona. Głowica, która podaje masę do formy powinna mieć określoną średnicę. Zbyt wąska sprawi, że masa szybko będzie stygnąć i sztyfty będą złej jakości.[50] Forma powinna być ciepła na początku i tuż po napełnieniu szybko schłodzona. Dla formulacji o temperaturze topnienia powyżej 70°C zalecane jest podgrzewanie formy nawet do 40°C. Pozwoli to uniknąć tzw. śladów płynięcia i warstwowania masy.[36]
- Zbyt szeroka dysza, będzie podawać masę dużym strumieniem. Spowoduje to zapowietrzenie się masy, czego wynikiem będą otworki wewnątrz i na powierzchni sztyftu.[48] Podobny efekt daje konfekcjonowanie produktów blisko temperatury krystalizacji, uwięzione pęcherzyki powietrza utworzą dziury w sztyfcie.[14]
- Forma jest zazwyczaj napełniana z „nadmiarem”. Dzięki temu nie utworzy się zapad w centralnej części sztyftu. Po zastygnięciu nadmiar jest odcinany. Forma z masą jest delikatnie chłodzona. Należy unikać przechłodzenia, gdyż będzie to opóźniać wyciągnięcie zastygniętego sztyftu z formy.[36]
- Im szybciej schłodzimy formę, tym bardziej błyszczącą powierzchnię sztyftu uzyskamy i tym mniejsza będzie tendencja do synerezy.[49]
- Największy skurcz masy podczas zastygania powinien nastąpić w górnej części formy. Skurcz w pozostałej części sztyftu powinien być niewielki, tak żeby pozwolił na wyjęcie sztyftu z formy. Jeżeli góra formy zastygnie przedwcześnie, przed zastygnięciem pozostałej części sztyftu, to sztyft ulegnie dodatkowemu skurczowi w dolnej części formy. Będzie to skutkować deformacją sztyftu.[50]
- Niektóre z urządzeń konfekcjonujących umożliwiają obniżenie głowicy nalewającej do dna formy, a następnie powolne jej podnoszenie wraz ze wzrastającym poziomem płynnej masy. Pozwala to na uniknięcie zapowietrzenia masy podczas napełniania formy. Forma może być chłodzona powietrzem, wodą lub innymi chłodziwami.[47]
- Każda formuacja i każdy sposób wylewania wymaga dopracowania warunków temperatury i szybkości nalewania płynnej masy do formy. Niektóre wymagają wstępnego podgrzewania formy, ważne jest dostosowanie warunków chłodzenia.[47]

Niestosowanie się do wymienionych zaleceń może skutkować wadami sztyftu (Rysunek 15). Mogą pojawić się następujące niepożądane efekty:[14]

- wykwit na powierzchni sztyftu (g)
- synereza (pojawienie się kropli oleju na powierzchni) (g)
- „dziury” w sztyfcie (a, e)
- plamy
- schodkowanie (b)
- deformacja (c, d)
- pękanie (h)
- smużenie (i)



Rysunek 15. Wady sztyftów powstałe w procesie konfekcji[51]

5.3 Dodatkowa obróbka powierzchni sztyftu

Tam, gdzie nie jest możliwe użycie wysokiej jakości form lub proces jest trudny do ustabilizowania wprowadza się do produkcji dodatkowy etap „wykończenia” powierzchni sztyftu. Jedną ze stosowanych technik jest opalanie sztyftu. Po wyjęciu z formy, w celu zlikwidowania drobnych niedoskonałości, sztyfty mogą zostać poddane „opalaniu”. [47] Używane są palniki wysokotemperaturowe. Sztyfty ustawione na linii, przechodzą z dużą prędkością przez płomień. Czas przebywania w płomieniu jest na tyle krótki, że ma on wpływ tylko na zewnętrzną powierzchnię szminki. „Skórka” szminki jest ponownie roztopiana, aby zastygnąć nową gładką powierzchnią. Płomień mogą zostać zastąpione ogrzewnicami elektrycznymi. [47]

„Opalanie” uszlachetnia strukturę krystaliczną powierzchni sztyftu. Poprzez szybkie stopienie, a następnie schłodzenie zewnętrznej warstwy sztyftu, otrzymujemy bardzo drobną i jednorodną strukturę krystaliczną. Kryształy są tak małe, że struktura jest bliska

amorficznej.[50] Według innych badań stwierdzono, że w efekcie opalania, struktura skóry dzięki temu, że krystalizuje powoli w temperaturze pokojowej tworzy luźniejszą strukturę krystaliczną, olej ma więcej przestrzeni, co zapobiega efektowi synerezy.[11]

Innym rozwiązaniem może być dodatkowe olejowanie formy przed nalaniem masy na przykład olejem silikonowym. Efekt błyszczącej powierzchni jest niestety krótkotrwały i może powodować efekt synerezy. Należy zwrócić uwagę, aby olej nie był podawany w zbyt dużych ilościach. Jeśli zbierze się na dnie formy w postaci kropli, zaobserwujemy ubytek masy na czubku sztyftu.[48]

5.4 Proces kontroli jakości

W trakcie produkcji szminek ważne jest, aby zwracać uwagę na jakość na każdym etapie produkcji. Źle roztarte pigmenty w pierwszym etapie zepsują efekt końcowy. Uzyskamy produkt o niewłaściwym kolorze, z nierównomiernie rozproszonymi pigmentami. Przejście do kolejnych etapów może spowodować brak możliwości ewentualnych poprawek. Szminka będzie miała nie tylko nieodpowiedni kolor, ale będzie się nanosić nierównomiernie, będzie szorstka w dotyku i matowa w wyglądzie.[49]

Każda z produkowanej serii szminek powinna zostać poddana końcowej kontroli jakości. Najczęściej badane są następujące parametry:

- kolor i wygląd,
- temperatura topnienia,
- zapach,
- twardość.

6 Krystalizacja i żelowanie lipidów

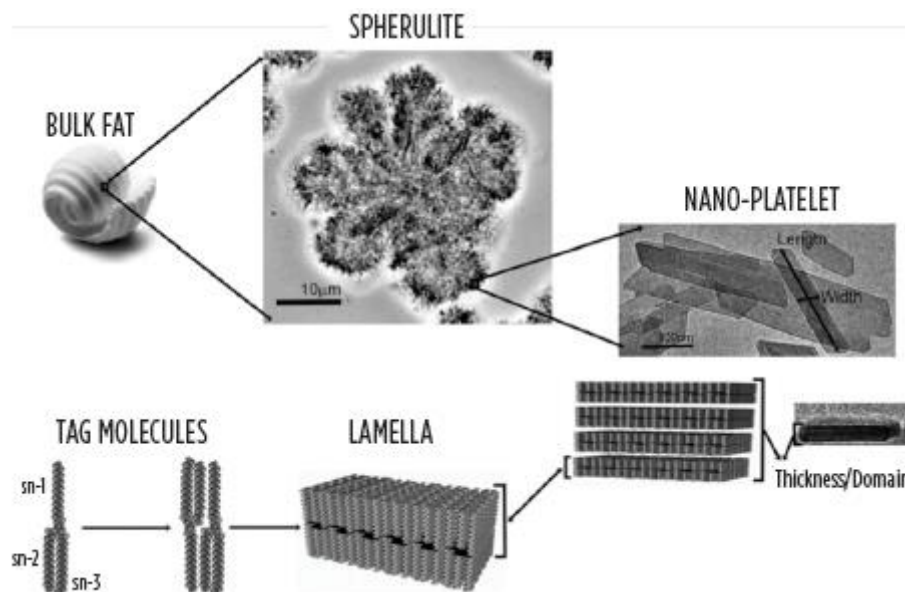
6.1 Lipidy

Lipidy to bardzo duża grupa surowców. Dzięki ich hydrofobowym właściwościom, po nałożeniu na skórę mogą stanowić warstwę chroniącą przed wysuszeniem, są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, a nierozpuszczalne w wodzie.[52] Można je również opisać jako koloidalne żele złożone z polikrystalicznych cząsteczek.[53] Do grupy lipidów zaliczamy: węglowodory, kwasy tłuszczowe, acyloglicerole (monoglicerydy, diglicerydy, triglicerydy), sterole, estry steroli, woski, fosfolipidy, sfingolipidy itp.[24],[54]. Różnorodność form lipidów jest bardzo duża, występują w formie stałej lub płynnej. Możemy wśród nich znaleźć woski, masła oraz płynne emolienty.[8],[13] Lipidy stałe to „sieć krystaliczna na

płynnej matrycy olejowej”.[24] W składzie olejów i masel występują mieszaniny wielu składników, głównie triglicerydów.[54]

Odczucia sensoryczne produktu kosmetycznego zależą od właściwości fizykochemicznych składników oraz od połączenia ich w odpowiednich proporcjach.[13]

Strukturę lipidów możemy podzielić na poziomy (Rysunek 16). Budowa każdego z poziomów strukturalnych warunkuje fizyczne właściwości materiałów lipidowych, poczynając od pojedynczej cząsteczki, a kończąc na strukturze 3D matrycy krystalicznej. W obrębie nanostruktury cząsteczki lipidowe łączą się ze sobą tworząc nanokryształy. Ich powstawanie jest powiązane z parametrami krystalizacji tj. temperaturą i szybkością mieszania stopionej masy lipidowej. Nanokryształy łącząc się ze sobą tworzą nanopłytki, które przy udziale oddziaływań van der Waalsa łączą się w agregaty. Budowa i sposób łączenia polikrystalicznych agregatów zależą nie tylko od właściwości nanopłytek, ale także od ich wzajemnego ułożenia. Agregaty budują trójwymiarową sieć strukturalną. Poziom mikrostruktury odpowiada za właściwości funkcjonalne produktu.[10] Cząsteczki triglicerydów samoorganizują się w struktury lamelarne, które tworzą sferolity, a następnie „kłaczk”. Niekowalencyjne wiązania pomiędzy kłaczkami sferolitów umożliwiają utworzenie trójwymiarowej sieci krystalicznej. Wewnątrz sieci zostaje zamknięty płynny olej.[23],[55]



Rysunek 16. Hierarchia sieci krystalicznej na przykładzie tłuszczu (triglicerydy)[10]

Lipidy na poziomie molekularnym mogą tworzyć samoorganizujące się nanostruktury, które różnią się między sobą strukturą i właściwościami. W zależności od warunków lipidy zachowują się w różny sposób. W warunkach bezwodnych tworzą zazwyczaj dobrze uporządkowane struktury krystaliczne.[56]

Cechy takie jak „gęstość” kryształów, temperatura topnienia, entalpia topnienia oraz krystalizacji lipidów zależą od upakowania molekularnego w kryształach.[24],[53] Bardzo duże znaczenie ma budowa składników: długość łańcucha węglowodorowego, nasycenie łańcucha acylowego czy jego konfiguracja.[54]

Struktura krystaliczna produktu lipidowego zależy od:[17]

1. rodzaju i ilości lipidu:
 - dystrybucji kwasów tłuszczowych,
 - typu cząsteczki lipidu,
 - zanieczyszczeń,
2. parametrów procesu:
 - mieszania,
 - temperatury,
 - szybkości chłodzenia,
3. obecności zarodków krystalizacji,
4. rozpuszczalnika.

W przypadku lipidów, biorąc pod uwagę budowę składników, można wyszczególnić następujące reguły:

- 1) Im dłuższy łańcuch węglowodorowy, tym wyższa temperatura topnienia.
- 2) Kwasy nasycone o łańcuchach o nieparzystej liczbie węgli mają niższą temperaturę topnienia od sąsiednich o parzystej liczbie węgli.
- 3) Obecność wiązania podwójnego w łańcuchu węglowym, obniża temperaturę topnienia
- 4) Wiązanie podwójne w konfiguracji (Z) jest trudniejsze do „upakowania” i ma znacząco niższą temperaturę topnienia od konfiguracji (E).[54]
- 5) Kwasy tłuszczowe z liczbą atomów węgla poniżej 6 są rozpuszczalne w wodzie. Powyżej sześciu atomów węgla są związkami trudno rozpuszczalnymi w wodzie. Podobne właściwości mają alkohole tłuszczowe, w których grupę hydrofilową stanowi grupa –OH.
- 6) W przypadku węglowodorów za oddziaływania międzycząsteczkowe odpowiadają przede wszystkim siły van der Waalsa.[24]

6.2 Produkty w formie stałej na bazie lipidów, np. czekolada

Produkty na bazie lipidów w formie stałej to na przykład: czekolada, margaryna lub szminka.[24] Są one zbudowane głównie z kryształów lipidowych. Za właściwości użytkowe czekolady: twardość, połysk, kruchość, temperaturę topnienia odpowiadają kryształy masła kakaowego, za właściwości funkcjonalne pomadki: twardość, rozprowadzanie, połysk,

stabilność (efekt kwitnienia lipidów i wypacania oleju), odpowiadają składniki pochodzące z wosków roślinnych i parafinowych.[24],[54],[57]

Ciemna czekolada składa się z cukru i kakao zdyspergowanych w ciągłej fazie tłuszczowej, głównie masła kakaowego. Jakość czekolady zależy od wielkości cząstek stałych: cukru, mleka, kakao, składu fazy tłuszczowej i zawartości emulgatorów.[58],[59],[60] Idealna czekolada powinna mieć błyszczącą powierzchnię, w odpowiedni sposób się kruszyć, mieć stałą formę w temperaturze pokojowej, a topić się w ustach, w temperaturze około 37°C.[59],[61]

Proces produkcyjny czekolady jest złożony, a końcowe właściwości zależą od składu i jakości poszczególnych składników oraz od kontroli krystalizacji lipidów. Masło kakaowe może krystalizować w sześciu różnych formach krystalicznych. Najlepszą trwałość i oczekiwane parametry funkcjonalne daje odmiana polimorficzna formy β . Aby otrzymać produkt o optymalnych właściwościach należy roztopioną czekoladę poddać temperowaniu podczas procesu produkcyjnego, w celu uzyskania odpowiedniej formy krystalicznej.[59]

6.3 Oleożele

Oleożele to koloidalne układy „miękkiej materii”. Definiowane są również jako „mieszanina płynnego oleju ze stałym, lipofilowym składnikiem żelującym”. Składnik ten, zwany żelatorem tworzy matrycę, w której zostaje zamknięty płynny olej.[15],[24],[52] Trójwymiarowa struktura krystaliczna tworzy kanały, w których olej zostaje związany poprzez siły kapilarne.[30] Jako przykład można podać układ oleożelu utworzonego przez wosk candelilla, który ma postać sztywnej gąbki z uwięzionym wewnątrz płynnym olejem.[30]

Oleożele są ostatnio w kręgu zainteresowań zarówno przemysłu spożywczego, jak i farmaceutycznego.[62] Żelowanie rozpuszczalników olejowych jest wykorzystywane w celu obniżenia zawartości tłuszczów nasyconych w żywności, stabilizacji układów emulsyjnych, otrzymywaniu odpornych na temperaturę produktów czekoladowych, a nawet uzyskaniu matrycy o kontrolowanym uwalnianiu substancji bioaktywnych.[24],[31],[63],[64],[65],[66],[67],[68],[69] Przeprowadzano wiele badań w kierunku żelowania olejów jadalnych woskami roślinnymi. Możliwe jest zastosowanie tych doświadczeń w sztyftowych produktach kosmetycznych, ze względu na podobieństwo w składnikach.

Wiele produktów wśród kosmetyków ma właściwości oleożeli. Szminki, balsamy do ust, konturówki, błyszczki są oleożelami, chociaż nie używa się tej terminologii w literaturze. Kosmetyczne oleożele muszą charakteryzować się określonymi właściwościami. Muszą mieć odpowiednią konsystencję, aby dać się łatwo aplikować i jednocześnie zachować odpowiednią

formę w opakowaniu. Ponadto muszą skutecznie wiązać olej, aby nie doszło do rozwarstwienia produktu i aby zabarwiony olej nie migrował po nałożeniu kosmetyku na skórę.[23]

6.3.1 Składniki żelujące

Składniki żelujące zamykają olej w trójwymiarowej sieci.[24],[70],[71] Sieć może się tworzyć dzięki łączeniu polimerowych nici, budowaniu struktury z cząstek stałych, samoorganizacji cząsteczek.[32],[55],[63],[64],[72]

Idealny zagęstnik powinien charakteryzować się następującymi właściwościami: odpowiednią rozpuszczalnością, aktywnością powierzchni, możliwością krystalizacji lub samoorganizacji w supramolekularne kompleksy.[15],[73] Cząsteczka żelująca powinna być częściowo rozpuszczalna w rozpuszczalniku, tak aby mogła wchodzić z nim w interakcje, z drugiej strony względnie nierozpuszczalna, tak aby składnik mógł krystalizować lub samoorganizować się w struktury. Zbyt duża rozpuszczalność sprawi, że zamiast żelu otrzymamy roztwór, nierozpuszczalny składnik żelujący utworzy osad.[23],[74]

Składniki żelujące olej i nadające im strukturę żelu, biorąc pod uwagę masę cząsteczkową, możemy podzielić na małowcząsteczkowe (LMWO, low-molecular-weight-oleogelator) i wielkocząsteczkowe (polimerowe) (HMWO, high-molecular-weight-oleogelator). Właściwości mechaniczne, funkcjonalność zależą od ich rozmiaru, kształtu, wzajemnego ułożenia.[35],[71] Do grupy LMWO możemy zaliczyć: alkany, estry woskowe, alkohole i kwasy tłuszczowe, monoglicerydy, fitosterole, estry sorbitanu, cukry amfifilowe i inne.[75],[76] LMWO mogą tworzyć matrycę płynną lub stałą.[77] Cząsteczki LMWO, dzięki oddziaływaniom niekowalencyjnym, mogą samoorganizować się tworząc struktury supramolekularne takie jak: warstwy lamelarne lub micelle. Samoorganizujące się składniki to najskuteczniejsze spośród niskocząsteczkowych oleożelatorów. Taki sposób organizacji jest ściśle powiązany z geometrią cząsteczki i możliwością upakowania struktury. Wśród składników działających w ten sposób możemy wymienić składniki amfifilowe.[52],[72],[78],[79]

6.3.2 Mechanizmy żelowania

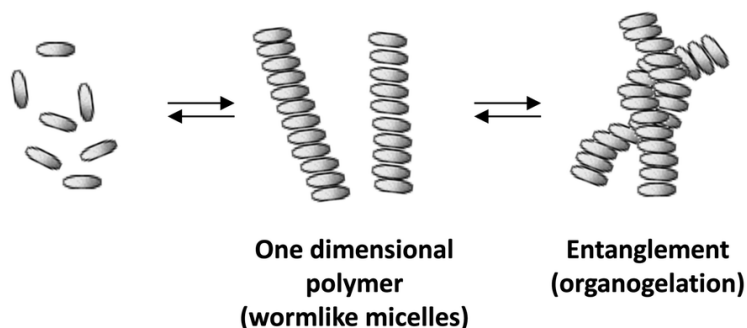
Mechanizm żelowania olejów polega na utworzeniu przez składniki strukturalne trójwymiarowej matrycy. Żelowanie może przebiegać w następujący sposób:

1. Olej zostaje uwięziony w sieci utworzonej przez cząstki krystaliczne. W ten sposób krystalizują triglicerydy, składniki wosków, na przykład: kwasy tłuszczowe, estry kwasów tłuszczowych, długie łańcuchy węglowodorowe.[16] W zależności od stężenia składnika żelującego powstanie oleożel półpłynny lub stały. Przy dostatecznie wysokim stężeniu

możemy otrzymać stały oleożel, a utworzona sieć krystaliczna jest w stanie skutecznie zatrzymać płynny olej.[27] Sieci są solidne, termoodwracalne i trwałe, żele są określane jako mocne.[77] Ten sposób żelowania wymaga roztopienia składnika żelującego, a następnie schłodzenia układu do temperatury wyjściowej. W efekcie obniżania temperatury zmniejsza się oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami substancji żelującej a rozpuszczalnikiem, co prowadzi do samoorganizacji składnika żelującego. W trakcie tworzenia się sieci cząsteczki zazwyczaj przyrastają z różną szybkością w różnych kierunkach. Poprzez asymetryczny wzrost mogą powstawać struktury o charakterze krystalicznym, o różnych kształtach: igły i włókna (przyrost w jednej płaszczyźnie) lub płytki (przyrost w dwóch płaszczyznach). Powstała w ten sposób stała matryca jest stabilizowana przez: wiązania wodorowe, siły van der Waalsa, oddziaływania π - π , wiązania koordynacyjne metalu.[23]

2. Składniki żelujące poprzez samoorganizację w medium olejowym tworzą uporządkowane struktury w postaci ciekłych kryształów lub sferycznych, odwróconych miceli. W ten sposób zachowują się cząsteczki o właściwościach amfifilowych.[16],[27] Powstałe oleożele są zazwyczaj płynne. Cząsteczki samoorganizują się w robakowate struktury (wormlike), które łącząc się ze sobą budują trójwymiarową sieć wiążącą olej poprzez napięcie powierzchniowe i siły kapilarne. (Rysunek 17).[70],[72],[73],[80] Matryce utworzone przez składniki amfifilowe są przejściowe i mogą ulegać przebudowie. Ten rodzaj struktury tworzą np. lecytyna, sorbitany, oryzanol z β -sitosterolem.[16],[64],[77]
3. Olej zostaje zamknięty w sieci powstałej z pasm polimerów, połączonych mostkami. Ten mechanizm występuje w sieciowaniu etylocelulozy.[27]
4. Olej zostaje unieruchomiony pomiędzy jednorodnymi cząstkami stałymi, które zamykają płynny olej tworząc sieć wzajemnych oddziaływań, np. w maśle orzechowym.[16]

Supramolecular polymer



Rysunek 17. Schemat budowy polimeru supramolekularnego[72]

6.3.3 Właściwości oleożeli

Wpływ na właściwości oleożeli ma budowa składników tworzących matrycę oraz mechanizm procesu żelowania. Cząsteczki tworzące sieć mogą oddziaływać między sobą poprzez tworzenie wiązań wodorowych. Sposób żelowania powiązany jest również z długością łańcucha węglowodorowego, obecnością centrów chiralnych, rodzaju podstawników oraz ułożenia w łańcuchu (np. sekwencje peptydowe). Otrzymane żele będą charakteryzowały się różnymi właściwościami reologicznymi i mechanicznymi.[27],[52]

Oleożele charakteryzują się różną właściwością wiązania oleju. Wraz ze zmniejszeniem się wielkości kryształów zwiększa się całkowita powierzchnia ciała stałego, co zapewnia większą powierzchnię międzyfazową, na której może adsorbować się olej. Powoduje to wzrost ilości oleju związanego i zmniejszenie oleju luźno związanego. Na zdolność wiązania oleju ma wpływ: powierzchnia wosku i jej chropowatość.[16]

Ważną właściwością oleożeli jest ich termoodwracalność. Wynika to z faktu, że pomiędzy olejem a składnikiem żelującym nie tworzą się wiązania kowalencyjne.[70] Supramolekularne polimery można odwracalnie przekształcić w pojedyncze nici polimerowe za pomocą bodźców zewnętrznych, takich jak temperatura, ścinanie, siła jonowa, elektryczność i światło.[72]

7 Krystalizacja produktów lipidowych

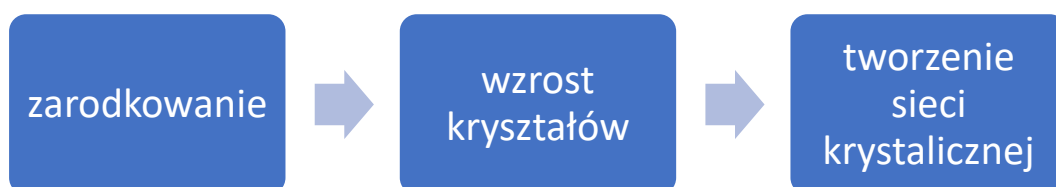
Procesy krystalizacji i rekrystalizacji lipidów mają bardzo duży wpływ na funkcjonalność, wygląd oraz okres przechowywania produktów. Manipulując składnikami i parametrami procesu możemy tworzyć trwałe i stabilne produkty spożywcze i kosmetyczne.[23],[52],[81],[82],[83] Dzięki znajomości przemian zachodzących w matrycy produktu na każdym etapie wytwarzania i przechowywania możliwa jest poprawa jakości produktu końcowego.[84],[85]

Łączenie w jednym produkcie wielu składników żelujących, możliwe przemiany polimorficzne, stosowanie mieszanin rozpuszczalników, wzajemne oddziaływania pomiędzy rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczoną bardzo komplikują proces formułowania i przetwarzania.

Proces krystalizacji jest uporządkowaniem cząsteczek w układzie, w wyniku ograniczenia w ruchu cząsteczek, przez wytworzenie wiązań fizycznych lub chemicznych. Różnice w postaciach krystalicznych wynikają z możliwości różnego upakowania molekuł. Cząsteczki ułożone w określony sposób tworzą kryształ. Ich złożona budowa molekularna umożliwia pakowanie tego samego zestawu, np. triglicerydów, w kilka różnych, stosunkowo stabilnych struktur.[54] Konsystencja, plastyczność oraz wygląd produktu końcowego zależą od rodzaju i sposobu ułożenia kryształów lipidowych oraz od zawartości fazy krystalicznej,

SFC (ang. solid fat content).[23],[31],[52],[54],[86] Zazwyczaj im większy SFC, tym układ jest twardszy i bardziej wytrzymały mechanicznie. Produkty o takiej samej wartości SFC mogą różnić się między sobą pod względem tekstury i właściwości reologicznych. Wynikać to może z różnej morfologii kryształów, z ich upakowania i gęstości sieci krystalicznej.[87]

Proces krystalizacji obejmuje zarodkowanie, wzrost kryształów a następnie utworzenie sieci krystalicznej (Rysunek 18).[54],[86],[88]



Rysunek 18. Proces krystalizacji lipidów[19]

Aby rozpocząć zarodkowanie należy składnik żelujący roztopić w fazie olejowej, a następnie całość schłodzić. W przypadku wosków, kwasów tłuszczowych i estrów woskowych należy układ podgrzać powyżej temperatury topnienia składnika żelującego, aby „wymazać” pamięć poprzedniej krystalizacji. Daje to pewność, że powstanie nowa struktura o dobrej stabilności, która skutecznie zamknie płynny olej.[80],[89]

7.1 Zarodkowanie

Zarodek to „najmniejszy kryształ, który może istnieć w roztworze w określonej temperaturze”. Wraz z obniżeniem temperatury cząsteczki zaczynają się organizować w sieć krystaliczną, a po przekroczeniu bariery energetycznej tworzy się zarodek.[52],[54],[86]

Etap zarodkowania jest ściśle powiązany z szybkością chłodzenia. Punkt mętnienia jest niższy niż temperatura topnienia. Warunki procesu mają wpływ na kształt i rozmiar kryształu. Im czas nukleacji jest dłuższy, tym większe kryształy powstają.[90]

Mechanizmy zarodkowania możemy podzielić na:

- 1) pierwotny:
 - jednorodny,
 - heterogeniczny,
- 2) wtórny.

Podczas zarodkowania homogenicznego z jednorodnych cząsteczek powstają dimery i trimery, które łącząc się ze sobą tworzą jądro. Taki proces bardzo rzadko występuje w warunkach przemysłowych.[54] W praktyce zarodkowanie przebiega według mechanizmu

heterogenicznego. Mechanizm nie jest do końca wyjaśniony. Na etapie nukleacji w obecności innych kryształów, powstaje kolejny zarodek.[54]

Wtórne zarodkowanie może nastąpić, gdy krystaliczne elementy o wielkości mikroskopowej zostaną oddzielone od już utworzonej powierzchni krystalicznej.[52]

7.2 Wzrost kryształów

Po osiągnięciu właściwego rozmiaru zarodek staje się kryształem. Następuje faza wzrostu, która zależy od czynników zewnętrznych (temperatury, przesylenia, zanieczyszczeń i rodzaju rozpuszczalnika) i wewnętrznych (struktura, połączenia, defekty).[54] Kryształ zaczyna rosnąć poprzez przyłączanie cząsteczek z przesyconej cieczy, która znajduje się wokół kryształu. Część z nich przyłącza się do powierzchni, druga część w tym czasie ulega odłączeniu. Szybkość krystalizacji jest ściśle powiązana z tym procesem i jest wprost proporcjonalna do szybkości chłodzenia, a odwrotnie proporcjonalna do lepkości układu.[54]

Wzrost kryształu może następować w jednym, dwóch lub trzech kierunkach. Odpowiednio powstaną kryształy w kształcie igły, dysku lub sferolitu.[52],[86]

7.3 Rekrystalizacja

Rekrystalizacja zachodzi najczęściej podczas przechowywania produktów i jest ostatnim etapem krystalizacji. Jest definiowana jako „każda zmiana liczby, rozmiaru, kształtu, orientacji lub doskonałości kryształów po zakończeniu wstępnego zestalania”. Zachodzi wraz z upływem czasu, powoduje zmiany we właściwościach produktów przechowywanych, może się objawiać zmianami w konsystencji, wyglądzie (wykwit tłuszczowy, synereza, wypacanie oleju). Rekrystalizacja jest ściśle powiązana ze zmianami temperatury, dominuje wtedy zjawisko określane jako topnienie-rekrystalizacja. W stałej temperaturze kryształy zmieniają się powoli. Zmiany te nie powodują zmiany objętości fazy krystalicznej. Wraz ze zmianami temperatury wzrasta ilość dużych kryształów, a maleje małych. Kiedy temperatura wzrasta kryształy topią się lub rozpuszczają, aby utrzymać równowagę fazową. Najpierw znikają najmniej stabilne, małe kryształy. Ze względu na mały promień krzywizny powierzchni, są nieco lepiej rozpuszczalne lub mają nieco niższą temperaturę topnienia niż duże kryształy. Kiedy temperatura spada objętość fazy krystalicznej wzrasta, ale tylko przez wzrost kryształów bez tworzenia nowych jąder.[54],[86]

7.4 Polimorfizm

Polimorfizm to różne ułożenie cząsteczek w kryształach. Krystalizacja do określonej formy polimorficznej zależy od ułożenia cząsteczek w kryształach, sił ścinających, temperatury,

przesycenia, przechłodzenia oraz geometrii cząsteczki. Polimorfy krystaliczne będą charakteryzowały się różnymi właściwościami.[53],[54],[86],[91]

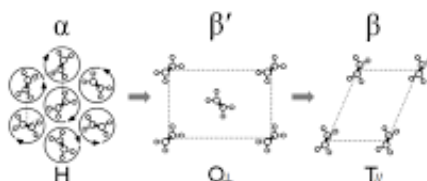
Politypizm to jednowymiarowy polimorfizm, odnoszący się do różnego ułożenia tych samych warstw. Różne sekwencje ułożenia warstw lipidowych powodują zmienność strukturalną wyższego rzędu. Politypizm jest znany głównie w układach nieorganicznych, ale pojawia się także w kryształach organicznych.[24],[91]

Prawie wszystkie lipidy mają dwie lub więcej różnych struktur krystalicznych (w tych samych warunkach termodynamicznych). Węglowodory, kwasy tłuszczowe (nasycone i nienasycone), triglicerydy, charakteryzują się zarówno polimorfizmem jak i politypizmem.[24],[92]

Polimorfizm triglicerydów

W przypadku triglicerydów możliwe jest zidentyfikowanie trzech polimorfów: α , β' i β (Rysunek 19). Triglicerydy na początku zazwyczaj krystalizują w formie α i β' . Związane jest to z niższą energią swobodną aktywacji zarodkowania. Ułożenie łańcuchów w formie α jest sześciokątne (heksagonalne). Forma β' ma prostopadłe ułożenie rombowe. Najmniej stabilna jest forma α , forma β' jest średnio stabilna. Wraz z upływem czasu obserwujemy nieodwracalne przejście polimorficzne do formy stabilnej – β . Jest ona najbardziej stabilna i ma równoległe ułożenie trójskośne. Im bardziej stabilna struktura, tym wyższa temperatura topnienia kryształów. Powiązane jest to z gęstością upakowania cząsteczek.[52],[54]

Szybkość przejścia pomiędzy formami polimorficznymi zależy od jednorodności składników w obrębie lipidów. Im bardziej jednorodne, tym przejście jest szybsze. Niejednorodne lipidy mogą nigdy nie przejść w formę β i pozostać w formie β' . [54] Kryształy w formie β' są najbardziej pożądane w przemyśle spożywczym, ponieważ charakteryzują się gładkością i kremowością.[52]



Rysunek 19. Formy krystaliczne lipidów[93]

8 Wpływ poszczególnych składników na przebieg krystalizacji

Proces krystalizacji produktów lipidowych ściśle zależy od składu poszczególnych surowców (wosków, olejów), interakcji pomiędzy składnikami, szybkości chłodzenia

i mieszania, temperatury i czasu chłodzenia. Czynniki te narzucają sposób krystalizacji, co ma z kolei wpływ na funkcjonalność gotowego produktu.[94],[95]

Wpływ na strukturę sieci krystalicznej oleżelu mają następujące składniki: węglowodory, wolne kwasy tłuszczowe, wolne alkohole tłuszczowe i estry woskowe.[96] „Siła” tworzenia żelu maleje w szeregu: węglowodory > wolne kwasy tłuszczowe > estry woskowe.[94] Wymienione składniki budują woski, które są często stosowane w sztyftowych produktach kosmetycznych. Mają one kluczowe znaczenie dla stabilności szminek. Ważny jest nie tylko skład wosków, ale również ich koncentracja. Im więcej wosku tym krystalizacja zachodzi szybciej. Im większa zawartość stałych lipidów (SFC) w produkcie, tym większa jego stabilność.[17]

8.1 Krystalizacja mieszanek składników, synergia połączeń

W praktyce produkcyjnej rzadko mamy do czynienia z pojedynczymi składnikami. W skład produktów lipidowych wchodzi wiele surowców, które są naturalnymi mieszaninami składników. Nawet niewielkie stężenie niektórych z nich może znacząco wpłynąć na przebieg krystalizacji i morfologię otrzymanych kryształów. Przy łączeniu składników żelujących należy pamiętać o możliwości oddziaływań poszczególnych składników między sobą.[17] Mogą one na przykład poprzez zmiany w napięciu powierzchniowym wpływać na kinetykę krystalizacji, co będzie miało odzwierciedlenie w zmianach mikrostruktury.[53] Niektóre z połączeń poprzez wzajemne oddziaływania mogą działać synergicznie.

Łącząc składniki ze sobą warto pamiętać o następujących zasadach:

1. Sposób krystalizacji i sieć krystaliczna są narzucane przez główny składnik. Wosk candelilla, krystalizując tworzy sieć taką jak jego główny składnik *n*-hentriakontan.[16]
2. Woski o podobnych składach będą współkrystalizować, tworząc idealne stałe roztwory, podczas gdy woski o znacząco różnym składzie chemicznym mogą wykazywać zachowanie eutektyczne lub monotektyczne.[18],[97]
3. Oddzielnie krystalizują estry i węglowodory, np. wosk parafinowy i wosk ryżowy.[17]
4. Woski o złożonym, heterogenicznym składzie (candelilla, carnauba) krystalizują w postaci drobnych kryształów, podczas gdy woski homogeniczne (ryżowy, słonecznikowy, pszczeli), tworzą większe kryształy o kształcie wydłużonych igieł.[92]
5. Gdy różnica długości łańcucha parafiny jest wystarczająco duża, np. $C_{21}H_{44}$ z $C_{31}H_{64}$ lub mieszamy dwie formy krystaliczne ($C_{20}H_{42}$ i $C_{30}H_{62}$), oba składniki będą całkowicie niemieszalne w stanie stałym. Składniki nie tak skrajnie różne jak np. *n*- $C_{30}H_{62}$ z *n*- $C_{40}H_{82}$ w stanie stałym mogą frakcjonować.[92]

6. Drobniejsze kryształy determinują twardszą teksturę. Zmiany w budowie i wielkości kryształów mają wpływ na twardość i właściwości topnienia.[17]
7. Zwiększenie lepkości następuje wraz ze zwiększeniem ilości wolnych kwasów tłuszczowych i węglowodorów. Najtwardsze żele otrzymamy przy użyciu wosków zawierających powyżej 40% węglowodorów. Im więcej węglowodorów w stosunku do estrów, tym efekt żelowania będzie lepszy.[17]
8. „Siła żelu” maleje ze wzrostem stężenia estrów woskowych i wolnych alkoholi, zwiększenie zawartości estrów woskowych zwiększa kruchość.[94],[98]
9. Krótkołańcuchowe wolne kwasy tłuszczowe ($<C_{16}$) krystalizują w niskich temperaturach. Im dłuższy łańcuch węglowodorowy kwasu tym trudniejsze żelowanie.[94],[98]

Bardzo często zdarza się, że pojedyncze składniki nie mają właściwości żelujących, natomiast w parach już tak. Taką synergię obserwujemy na przykład w parach: kwas tłuszczowy – alkohol tłuszczowy, lecytyna – tristearnian sorbitanu, γ -oryzanol i β -sitosterol, monoglicerydy i fitosterole. Dla wzajemnych interakcji składników kluczowa jest ich budowa strukturalna.[34]

Synergiczne działanie stearynianu glicerolu najprawdopodobniej polega na interakcji glicerolu z polarnymi składnikami (alkohole tłuszczowe) obecnymi w wosku słonecznikowym.[34] W wosku z jagód zawartość alkoholi jest dużo mniejsza, ale prawdopodobnie wystarczy niewielka ilość alkoholi do wzmocnienia struktury.[99] Lepsze właściwości żelu otrzymamy dla mieszaniny wosku candelilla (CLW) z woskiem pszczelim (BW), niż dla pojedynczych składników. Żele otrzymane z mieszanin o stężeniach 40:60 do 90:10 (CLW:BW) są twardsze niż te otrzymane z pojedynczych wosków.[98] Działanie synergiczne możemy zaobserwować w połączeniu wosku carnauba z kwasem adypinowym. Najprawdopodobniej obecność dwóch grup karboksylowych wspomaga tworzenie sieci krystalicznej.[32]

Współkrystalizacja składników może wynikać z podobieństwa w strukturze. Tripalmitynian, którego dwukrotna długość łańcucha jest bliska długości łańcucha *n*-hentriakontanu, może wbudowywać się w strukturę wosku candelilla.[23] Wosk pszczeli, który składa się z estrów, wolnych kwasów tłuszczowych i węglowodorów, tworzy, pomimo różnic w budowie, kryształy mieszane z woskiem parafinowym. Najprawdopodobniej dzieje się tak dzięki wiązaniu wodorowemu, które powstaje pomiędzy grupą kwasową i estrową wosku pszczelego.[17] 100% wosk parafinowy krystalizuje w postaci płytek stykających się w jednym punkcie, który tworzy rodzaj węzła. Mieszanina z 20% wosku pszczelego krystalizuje w postaci tępo zakończonych igieł. Wraz ze wzrostem stężenia wosku pszczelego obserwuje się zmniejszenie rozmiaru kryształów. Kryształy ze 100% wosku pszczelego są znacznie większe, występują w postaci rozwidlonych igieł.[18] Niskotopliwy wosk pszczeli

tworzy stałe mostki krystaliczne z wysokotopliwymi woskami: słonecznikowym i ryżowym. Dzięki temu wzmacnia się struktura krystaliczna oleożelu. Podobnie działa niskotopliwy воск, Berry wax. W połączeniu z woskiem ryżowym i słonecznikowym wytwarza stałe mostki, które łączą ze sobą kryształy wysokotopliwych wosków.[15]

Zupełnie różne chemicznie składniki: estry i węglowodory pochodzące z wosku słonecznikowego (Sun Flower Wax, SFW) i wosku canedelilla (CLW) nie ulegają współkrystalizacji. Niewielki dodatek CLW do wosku SFW wręcz hamuje tworzenie się sieci krystalicznej SFW. W wyniku połączenia SFW:CLW 90:10 do 60:40 udało się otrzymać żele, ale były one słabe i o niskiej twardości. Najtwardsze oleożele otrzymano z mieszanki 10:90 SFW:CLW.[98] Wosk ryżowy i słonecznikowy pomimo podobieństw w składzie oraz tego, że krystalizują i topią się jednocześnie, nie współkrystalizują.[15]

8.2 Wpływ oleju na proces krystalizacji

Połączenie wosku z olejami znacząco zmienia krystaliczność, oraz topnienie i krzepnięcie układu.[100] Krzywa DSC (ang. differential scanning calorimetry) zżelowanego oleju różni się od krzywej czystego wosku.[14] Wynika to najprawdopodobniej z różnic w składzie olejów oraz z obecności składników polarnych. Zmiana oleju wpływa na strukturę krystaliczną oleożelu, a tym samym na reologię i właściwości fizykochemiczne. W zależności od rozpuszczalnika mogą powstać różne w wielkości i morfologii kryształy.[13] W konsekwencji zmian w upakowaniu, wielkości i gęstości sieci krystalicznej właściwości wiązania oleju przez żele są również zmodyfikowane.[35],[73]

Wzajemne oddziaływania pomiędzy olejem a składnikiem żelującym decydują o stopniu rozpuszczalności w oleju, a tym samym o prawdopodobieństwie tworzenia kryształów. Wśród możliwych interakcji warto wziąć pod uwagę: siły dyspersyjne, wiązania wodorowe i oddziaływania polarne. Nie bez znaczenia jest również długość cząsteczek oleju, polarność oraz obecność wiązań nienasyconych. Długość łańcuchów lipidowych i obecność wiązań nienasyconych wpływają na ułożenie przestrzenne kryształów, natomiast polarność na samoorganizację struktury wewnętrznej. W olejach o niskiej polarności cząsteczki składnika żelującego łączą się w krótkie, rozproszone włókna, które rosnąc łączą się ze sobą. W olejach o wysokiej polarności tworzą się konglomeraty.[101]

W zależności od rodzaju składnika żelującego podawane są różne reguły połączeń z olejami:

- Zbyt duża rozpuszczalność składnika żelującego w oleju – żel nie powstanie lub będzie słaby.[16]

- Brak rozpuszczalności składnika żelującego – olej będzie migrował na zewnątrz.[16]
 - Większa polarność, w zależności od rodzaju składnika żelującego osłabia (np. lecytyna) lub wzmacnia (np. etyloceluloza) oleożel.[100],[101],[102]
 - Obecność nienasyconych wiązań w oleju daje większe możliwości w przestrzennym upakowaniu cząsteczek.[103]
 - Mniejsza lepkość oleju sprzyja samoorganizacji składnika żelującego i tworzeniu trójwymiarowej sieci.[103]
 - W bardziej lepkiem medium ograniczenia w dyfuzji nie sprzyjają łączeniu się cząsteczek składnika żelującego, powstaje słabszy żel.[103]
 - Oleje o niskiej lepkości, nierozgałęzionej strukturze (o liniowym alifatycznym łańcuchu) będą łączyć się z woskami przy pomocy oddziaływań van der Waalsa, będzie to ograniczać tworzenie kryształów.[13]
 - Oleje o dużej lepkości, z silnie rozgałęzionymi łańcuchami nie są w stanie stworzyć sieci krystalicznej. Wchodząc pomiędzy cząsteczki wosku, tworzą barierę strukturalną, która uniemożliwia wzrost kryształów. Modyfikują kształt utworzonych kryształów i ograniczają spójność sieci.
 - Połączenie różnych olejów może spowodować utworzenie różnych sieci krystalicznych.
- Wpływ budowy składników oleju na jakość żelu możemy opisać na przykładzie żelu na bazie triglicerydów o różnej długości łańcucha. Żele LCT (triglicerydy długołańcuchowe) są mocniejsze niż te na bazie MCT (średniołańcuchowe).[104] Kolejnym przykładem jest stearynian glicerolu, który dobrze żeluje olej słonecznikowy, natomiast nie tworzy żelu z olejem kokosowym.[105]

8.3 Modyfikatory krystalizacji

Zrozumienie złożonych mechanizmów krystalizacji lipidów umożliwiło wytypowanie składników, które będą modyfikowały proces tworzenia się sieci krystalicznej.[97] Dzięki zastosowaniu modyfikatorów krystalizacji możemy kontrolować krystalizację tłuszczu poprzez: manipulowanie strukturą kryształu, w tym polimorfizmem, jego wielkością, morfologią i upakowaniem. W efekcie otrzymamy produkt o pożądanych właściwościach (przejrzystości, temperaturze topnienia, właściwościach reologicznych).[32] Sterowanie reologią układu pozwala na optymalizację kosztów produkcji. Możliwa jest poprawa stabilności produktu, co ma znaczący wpływ na jakość końcową.[54]

Składniki modyfikujące krystalizację mogą pochodzić z żelowanego układu (oleju lub składnika żelującego) lub mogą być specjalnie dodawane.[106] Modyfikatory krystalizacji mogą działać przy różnych stężeniach. W niektórych przypadkach może to być 10%, a w niektórych

poniżej 1%.[106] Dodatek może zachowywać się jako promotor lub inhibitor zarodkowania i/lub procesów wzrostu kryształów. W takim przypadku składnik nie będzie miał wpływu na całkowitą ilość fazy stałej, może jednak wpływać na szybkość osiągnięcia tej równowagi.[107] Dodatki mogą zmieniać morfologię i rozmieszczenie kryształów w sieci.[108]

Jednym ze sposobów przyspieszenia krystalizacji jest użycie dodatków jako szablonów zarodkowania (efekt matrycy), np. syntetyczne hydrofobowe emulgatory (estry sacharozy, estry sorbitanu) monoglicerydy i poliglicerylowe kwasy tłuszczowe (zazwyczaj zawierające nasycone kwasy tłuszczowe).[97] Efekt matrycy jest skuteczniejszym sposobem w rozpoczęciu krystalizacji niż zarodkowanie niejednorodne. Efekt matrycy działa dobrze, gdy dodatek i lipid mają podobną strukturę cząsteczkową. Liczba węgli w łańcuchu węglowodorowym jest taka sama lub stanowi wielokrotność jego długości.[97],[109]

Dobierając modyfikator krystalizacji do określonego układu musimy wziąć pod uwagę jego budowę strukturalną, ze szczególnym uwzględnieniem wielkości cząsteczki, ewentualnych rozgałęzień łańcucha węglowodorowego oraz grup funkcyjnych. Możemy przewidzieć w pewnym stopniu w jaki sposób modyfikator zadziała. Manipulując jego strukturą jesteśmy w stanie tak dobrać jego budowę strukturalną, aby pełnił rolę inhibitora lub katalizatora procesu krystalizacji. Dodatek może wbudowywać się pomiędzy łańcuchy cząsteczek krystalicznych lub tworzyć bariery steryczne w celu zatrzymania procesu. Zakładając, że modyfikator reologii powinien ingerować w strukturę krystaliczną warto uwzględnić następujące zasady:

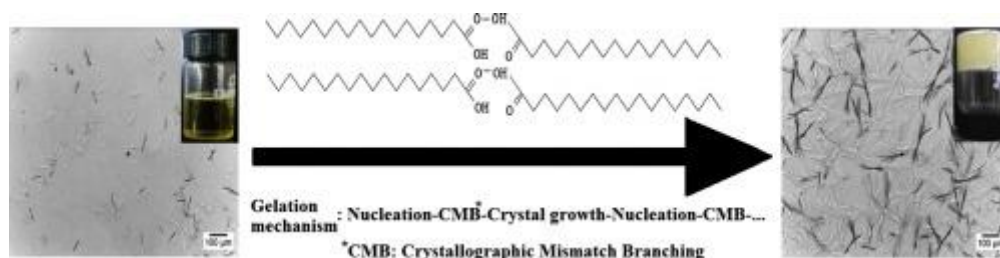
1. Niewielka przestrzennie grupa funkcyjna (np. tlen karbonylowy) może się „upakować” pomiędzy komórkami matrycy.
2. Boczne grupy metylowe są już zbyt duże, aby wbudować się pomiędzy łańcuchy węglowodorowe i w związku z tym znajdują się poza obszarami krystalicznymi.
3. Łańcuchy węglowodorowe z „prostą” grupą czołową (np. podstawienie fenyłowe) krystalizują na zasadzie heterogenicznego ułożenia warstw (głowa fenyłowa jest ułożona naprzemiennie z ogonem lipofilowym). Warstwy te muszą się do siebie wzajemnie dopasować poprzez odpowiednie ułożenie i przechylenie łańcucha. W ten sposób współkrystalizują cząsteczki amfifilowe z łańcuchami *n*-alkilowymi.[92]
4. Zastąpienie grupy $-CH_2$ grupą $-NH_2$ ma niewielki wpływ na upakowanie warstwy łańcucha.
5. Podstawienie grupy eterowej, ze względu na zwiększenie pola poprzecznego przekroju łańcucha, będzie miało wpływ na upakowanie łańcucha.
6. Halogeny (Br i I) mogą z powodzeniem naśladować promień van der Waalsa końcowej grupy metylowej. Struktury kryształów będą podobne, jednak ten podstawnik wpłynie na właściwości termiczne.

7. Wstawienie podwójnego wiązania trans zakłóci upakowanie warstw.
8. Grupa –OH nie ma specjalnego znaczenia w strukturze ułożenia łańcuchów, większe znaczenie ma grupa –COOH.
9. W estrach długołańcuchowych alkoholi i kwasów tłuszczowych, jeśli wiązanie estrowe znajduje się pomiędzy łańcuchami acylowymi, cząsteczki upakowują się w ukośne warstwy.[92]

8.3.1 Kwasy i alkohole tłuszczowe

Kwasy i alkohole tłuszczowe mają właściwości żelowania olejów. Nie są mocnymi żelatorami, mają możliwość tworzenia wiązań wodorowych.[110] Alkohole tłuszczowe dużo słabiej żelują oleje w porównaniu z kwasami tłuszczowymi.[23]

W temperaturze pokojowej lub niższej, nasycone kwasy tłuszczowe tworzą sieć krystaliczną poprzez oddziaływania van der Waalsa i zlepianie (ang. sintering), przez co olej uzyskuje właściwości ciała stałego.[72] Dla jednoskładnikowych żeli otrzymanych przy użyciu kwasów tłuszczowych efektywność żelowania wzrasta liniowo wraz ze wzrostem długości łańcucha acylowego, co sugeruje oddziaływanie typu głowa-ogon (Rysunek 20). Tworzą się liniowe struktury, które łączą się w sieć przy pomocy oddziaływań wiązań wodorowych.[53]



Rysunek 20. Mechanizm żelowania kwasu stearynowego w oleju[111]

Ilość kwasu potrzebna do żelowania jest ściśle powiązana ze strukturą i długością łańcucha, np.: 15% (kwas laurowy), 6% (kwas mirystynowy), 4% (kwas palmitynowy), a tylko 2% kwasu stearynowego. Kwas stearynowy to kwas oktadekanowy (C₁₈ w łańcuchu węglowym). Jest to po kwasie palmitynowym, najczęściej występujący w naturze kwas tłuszczowy. Tworzy wydłużone kryształy w kształcie igieł.[23],[111]

Dikarboksylowe kwasy są bardziej efektywne w żelowaniu niż jednokarboksylowe o tej samej długości łańcucha. Grupa hydroksylowa przy C₁₂ kwasu stearynowego zwiększa jego efektywność w żelowaniu o 100%. Kwasy posiadające dwie grupy hydroksylowe mają nadal zdolność żelowania, ale nie są tak efektywne jak monohydroksylowe. Podstawienie grupy metylowej w miejsce hydroksylowej przy C₁₂, sprawia, że składnik znacząco traci właściwości żelowania olejów. Trzeba dodać go 5 razy więcej (ok. 10%), aby otrzymać żel o podobnych właściwościach.[23] Estrы metylowe mają znacznie słabsze właściwości żelowania niż kwasy, z których powstały.

Kwasy tłuszczowe krystalizują tworząc duże płytki o długości około 200 μm . Alkohole tłuszczowe krystalizując samodzielnie tworzą duże kryształy płytkowe układające się w stosy. Długość kryształu to około 1800 μm . Cząsteczki kwasu stearynowego podczas krystalizacji układają się w podwójne warstwy lamelarne, w których łańcuchy są ustawione pod kątem 55° . Cząsteczki alkoholu stearylowego łączą się w podwójne i potrójne warstwy lamelarne. Praktycznie nie zaobserwowano pochylenia w przypadku łańcuchów.[23]

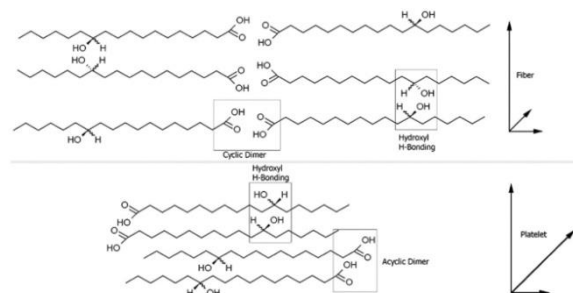
Pomiędzy alkoholami i kwasami tłuszczowymi o tych samych długościach łańcucha obserwuje się synergię w procesie krystalizacji. Oleżele są trwalsze przy użyciu mieszaniny składników niż w przypadku żelu jednoskładnikowego. Kryształy mieszane są mniejsze, np. mieszanina 7:3 alkoholu i kwasu tworzy drobne, igiełkowate kryształy o maksymalnej długości 80 μm . Układ krystalograficzny kryształów mieszanych jest trójskośny, co świadczy o lepszej stabilności termodynamicznej.[23] Przy połączeniu cząsteczek alkoholu z kwasem tłuszczowym następuje obniżenie napięcia powierzchniowego powstających kryształów. Napięcie powierzchniowe mieszanych kryształów alkoholu stearylowego i kwasu stearynowego jest najniższe w proporcji 7:3. Niższe napięcie powierzchniowe przyspiesza powstawanie jąder kryształów, tym samym powstaje ich więcej i są mniejsze.[23] Drobniejsze kryształy mają większą powierzchnię właściwą w stosunku do jednostki objętości, dzięki czemu powstający żel jest twardszy, a olej lepiej związany. Synergii w żelowaniu olejów zaobserwowano także pomiędzy alkoholem i kwasem behenowym.[112]

8.3.2 Kwas 12-hidroksystearynowy

Jednym z najskuteczniejszych składników żelujących wśród kwasów jest kwas 12-hidroksystearynowy (12-HSA). 12-HSA już przy niewielkim stężeniu (ok. 1%) tworzy sztywne oleożele (Rysunek 21).[113]

Kwas 12-HSA krystalizuje tylko wzdłuż jednego kierunku tworząc spiralne, skręcone wstążki o długości setek mikronów. Wstążki te mogą łączyć się w sieć i zamykać wewnątrz ciekłą fazę olejową.[19] Spiralne struktury tworzą się dzięki oddziaływaniom wodorowym między grupą karboksylową a hydroksylową na chiralnym atomie węgla C_{12} . [113] Grupa $-\text{OH}$ przy C_{12} może działać zarówno jako donor jak i akceptor wiązania wodorowego.[23]

Samoorganizacja cząsteczek kwasu 12-hidroksystearynowego jest ściśle powiązana z obecnością wiązań wodorowych. Podczas tworzenia się kanalików/rurek (ang. tubules) z kwasu 12-hidroksystearynowego rozpuszczalnik staje się pomostem między cząsteczkami. Obecność dużej liczby wiązań wodorowych pomiędzy rozpuszczalnikiem a kwasem zaburza tworzenie sieci krystalicznej.[114]



Rysunek 21. Możliwe ułożenie cząsteczek kwasu 12-hidroksystearynowego[25]

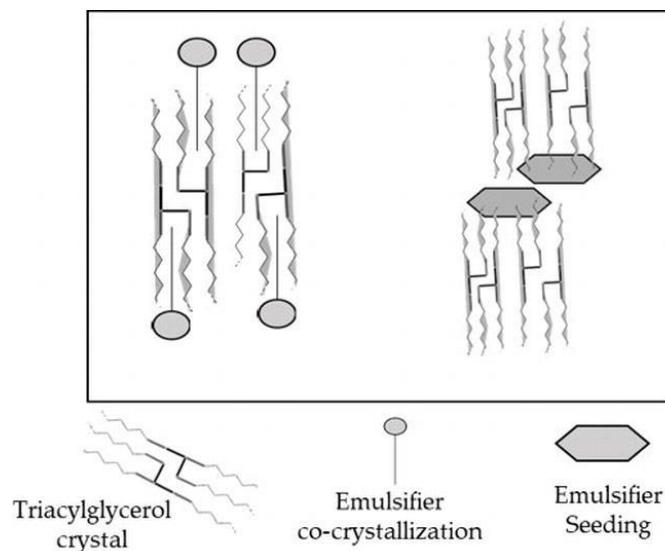
Jednym z efektów starzenia się masła orzechowego jest synereza oleju orzechowego. Dodatek kwasu 12-hidroksystearynowego skutecznie zatrzyma olej w układzie. Składnik ten sprawdza się również w pralinkach. Zżelowane nadzienie nie migruje na zewnątrz czekoladki.[23]

8.4 Emulgatory

Składniki, które mają właściwości redukcji napięcia powierzchniowego noszą nazwę surfaktantów lub składników powierzchniowo-czynnych. W zależności od zastosowania i pełnionej funkcji nazywane są również emulgatorami, solubilizatorami, składnikami zwilżającymi lub detergentami. Wszystkie wymienione mają wspólną cechę w budowie: grupę hydrofilową z powinowactwem do wody i grupę hydrofobową z powinowactwem do olejów.[7],[8] Grupa hydrofilowa jest nazywana głową, a hydrofobowa ogonem.[115] Emulgatory są charakteryzowane parametrem HLB (ang. Hydrophilic-lipophilic balance). W zależności od budowy głowy i ogona oraz ich wzajemnych relacji wartość HLB będzie się różnić od 1–20 (Rysunek 22).[8]

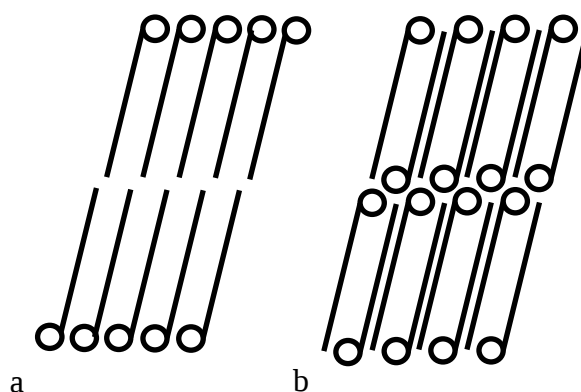
Oprócz znanych funkcji emulgowania i stabilizacji emulsji, emulgatory mogą modyfikować fazę ciągłą produktu. Produkty sztyftowe są produktami najczęściej bezwodnymi, w związku z tym wydaje się, że emulgatory o niższym HLB będą bardziej kompatybilne z układami woskowo-olejowymi. Składniki emulgujące mają pozytywny wpływ na łączenie składników nie mieszających się ze sobą. Często używany olej rycynowy nie łączy się z olejem parafinowym, pomimo że obydwa te związki uznawane są jako lipofilowe. Zaleca się do takiej mieszaniny dodać składnik „łączący”, na przykład alkohol oleinowy. Amfifilowość tego związku poprawi mieszalność tych dwóch olei. Hydrofilowa grupa hydroksylowa będzie miała powinowactwo do oleju rycynowego, natomiast lipofilowy ogon do oleju parafinowego.[116]

W produktach bogatych w lipidy emulgatory są również stosowane jako składniki kontrolujące i mające wpływ na krystalizację.[31] Emulgatory mają wpływ na zarodkowanie, przemiany polimorficzne i wzrost kryształów. Kompatybilizują składniki w mieszaninie, obniżają napięcie powierzchniowe, zmieniają rozpuszczalność, regulują zawartość stałych lipidów, wiążą olej i zapobiegają jego migracji na powierzchnię.[7],[54],[58],[59],[86],[106],[107],[117],[118]



Rysunek 23. Mechanizmy działania emulgatorów[52]

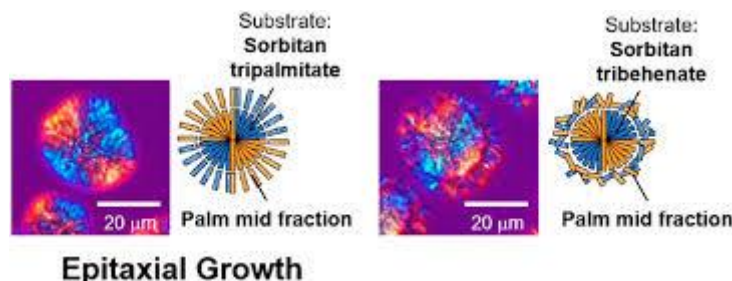
Amfifilowość cząsteczek emulgatora sprawia, że mają one możliwość utworzenia żelu poprzez samoorganizację w uporządkowane struktury. Emulgatory mogą przybierać kształty kulistych i cylindrycznych miceli, pęcherzyków (toroidy) i struktur lamelarnych.[55] Wielkość grupy hydrofilowej, rozkład przestrzenny wiązań wodorowych pomiędzy sąsiednimi grupami ma znacznie większy wpływ na upakowanie cząsteczek kryształu niż charakter łańcucha kwasu tłuszczowego. Prosty emulgator taki jak monoacyloglicerol (Rysunek 24, Rysunek 129) krystalizuje na ogół w postaci podwójnego łańcucha DCL (ang. Double Chain Length), podczas gdy te z większymi grupami hydrofilowymi w konfiguracji SCL (ang. Single Chain Length).[86]



Rysunek 24. Krystalizacja emulgatora w DBL (a) i SCL (b)[86]

Cząsteczki o zbliżonej budowie łańcucha alifatycznego (długość i budowa strukturalna kwasu) będą miały wpływ na krystalizację, poprzez oddziaływania międzycząsteczkowe. Emulgatory z grupami acylowymi podobnymi do krystalizowanego lipidu przyspieszają proces krystalizacji. Postuluje się, że różnica w długości łańcucha nie powinna być większa niż cztery

atomy węgla (w odniesieniu do długości łańcucha głównej macierzy krystalicznej). Jeżeli macierz krystaliczna będzie w przeważającej większości zbudowana z łańcuchów nienasyconych, to i promotor krystalizacji powinien mieć budowę nienasyconą.[54] Jeżeli cząsteczki emulgatora są podobne do struktury lipidu, to krystalizacja następuje w sposób epitaksjalny. Jeżeli są różne to obserwujemy przypadkową krystalizację heterogenną (Rysunek 25).[109]



Rysunek 25. Wzrost kryształów a) palmitynianu sorbitanu z podobnymi w strukturze triglicerydami oleju palmowego (wzrost epitaksjalny), b) trójbehenianu sorbitanu z triglicerydami z oleju palmowego (heterogenna krystalizacja cząsteczek niekompatybilnych)[109]

8.4.1 Przykłady zastosowań emulgatorów w przemyśle

W przemyśle szeroko wykorzystywany jest pozytywny wpływ dodatku wybranych emulgatorów. Są stosowane przy produkcji czekolady, margaryny, w piekarnictwie.[54] Emulgatory w czekoladzie dodawane są w celu polepszenia interakcji pomiędzy cukrem i tłuszczem, a tym samym zmniejszenia ilości tłuszczu potrzebnego do uzyskania wymaganej lepkości.[117] Są składnikiem wiążącym hydrofilowe w swojej naturze cząstki kakao i cukru z bardzo hydrofobowym masłem kakaowym. Cząstki kakao i cukru są zwilżane niewielką ilością emulgatora. Dzięki temu masa czekolady jest bardziej gładka i płynna.[119]

Emulgatory działają również jako składniki, które mogą hamować efekt wypacania i kwitnienia lipidów (ang. fat blooming). Mechanizm ich działania można tłumaczyć:

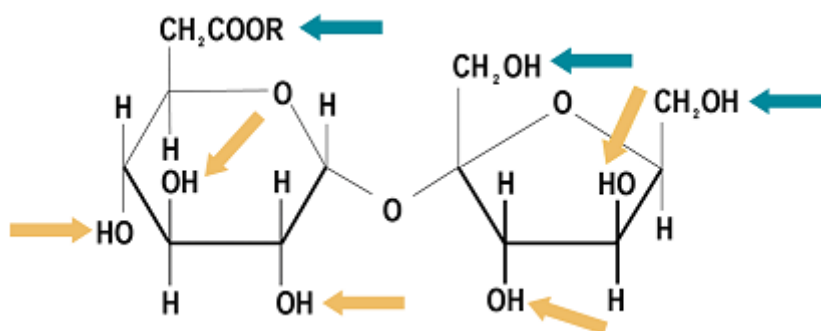
- 1) przyspieszeniem krystalizacji i zmniejszeniem wielkości kryształów[54]
- 2) zwiększeniem temperatury topnienia (produkt bardziej odporny na zmiany temperatury)[54]
- 3) zapobieganiem zmianom polimorficznym[54]

Najczęściej stosowane emulgatory w przemyśle chemicznym to:

- 1) estry wyższych kwasów tłuszczowych i sorbitanu,
- 2) estry i poliestry wyższych kwasów tłuszczowych i sacharozy,
- 3) naturalna i modyfikowana lecytyna,
- 4) polirycynooleinian poliglicerolu (ang. Polyglycerol Polyricinoleate, PGPR).

Estry sacharozy

Estry kwasów tłuszczowych i sacharozy są bardzo chętnie stosowanymi emulgatorami w przemyśle spożywczym. Są nietoksyczne, neutralne w smaku i zapachu, łatwo trawione i biodegradowalne. Posiadają właściwości amfifilowe, ale w zależności od stopnia estryfikacji mogą posiadać różne właściwości lipofilowo/hydrofilowe. Najczęściej używane są mono- di- i triestry. Poliestry mają zestryfikowane od 6 do 8 grup hydroksylowych w pierścieniach cukrowych (Rysunek 26).[86]



Rysunek 26. Przykładowy ester sacharozy (Sisterna)

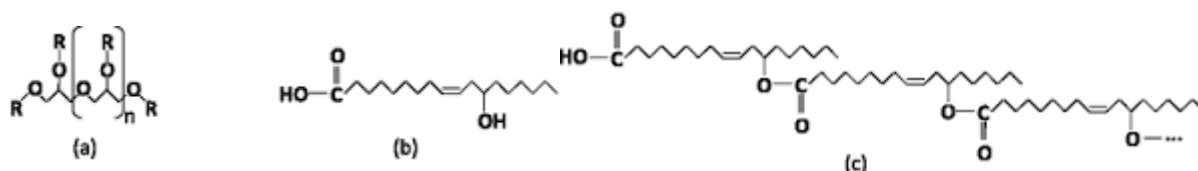
Działanie tych składników w procesie krystalizacji lipidów zależy od ilości i długości lipofilowych ogonów. Podobnie jak w przypadku innych emulgatorów budowa łańcucha podstawnika alkilowego powinna być podobna do głównego składnika matrycy lipidowej. Estry z resztami palmitynowymi i stearynowymi przyspieszają krystalizację, podczas gdy składniki z resztami laurylowymi spowalniają. Tristearynian sacharozy przyspiesza krystalizację, kryształy w matrycy są drobniejsze, zwiększa się zawartość stałych lipidów w produkcie.[54]

Estry sacharozy działają synergicznie z lecytyną. Najprawdopodobniej lecytyna łączy się z grupą hydrofilową estru sacharozy poprzez wiązanie wodorowe. Micela emulgatora cukrowego ulega modyfikacji, przez co łatwiej dopasowuje się do matrycy krystalicznej.[55],[114] Estry sacharozy spowalniają przemiany polimorficzne. W niektórych olejach samodzielnie nie są w stanie utworzyć żelu.[114]

Poli (glicerol poliricinoleate)

Polirycynooleinian poliglicerolu (ang. Poliglycerol Poliricinoleate, PGPR) jest estrem poliglicerolu i kwasów z oleju rycynowego, głównie rycynolowego (Rysunek 27). Jest niejonowym emulgatorem o dużej części hydrofobowej, dzięki czemu jest łatwo rozpuszczalny w lipidach. HLB wynosi około 1–5, co oznacza, że w produktach z wodą będzie tworzył emulsje typu w/o.[7]

PGPR jest jednym z najbardziej hydrofobowych emulgatorów używanych w przemyśle spożywczym. Ma wpływ na konsystencję produktu lipidowego, z ograniczoną zmianą lepkości. Stosowanie PGPR daje stabilne produkty o niskiej lepkości. Obniżenie lepkości, podobnie jak w przypadku lecytyny jest powiązane z pokrywaniem przez emulgator kryształów cukru. PGPR ma w porównaniu z lecytiną, mniejsze powinowactwo do cząstek kakao i mleka, natomiast większe do cukru.[7],[119] Jedną z teorii zakłada, że PGPR łącząc się ze stałymi cząstkami zapobiega tworzeniu się wiązań wodorowych między nimi.



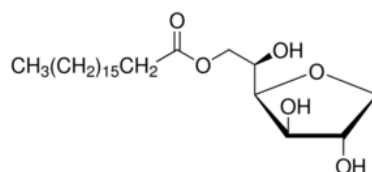
Rysunek 27. a) poliglicerol, b) kwas z oleju rycynowego, c) polirycynooleinian poliglicerolu[54]

PGPR redukuje granicę plastyczności bez wpływu na lepkość plastyczną czekolady. Działa w tym przypadku odwrotnie do lecytyny.[59] Jako jedyny z emulgatorów spożywczych zmniejsza granicę płynności bardziej niż lecytyna.[7]

PGPR ma wpływ na tworzenie formy krystalicznej i przemiany polimorficzne. PGPR skraca czas krystalizacji przy produkcji czekolady.[59],[60] Wpływ emulgatorów (PGPR i monoglicerydów) na wielkość kryształów jest odwrotny w mikro- i nanoskali. Rozmiar mikropłytek ulega zmniejszeniu, nanopłytki jest znacząco większa.[30] Ma to znaczenie szczególnie przy różnego rodzaju polewach. Możliwe jest otrzymanie bardzo cienkiej i trwałej warstwy pokrywającej. PGPR modyfikując sieć mikrokrystaliczną, ma pozytywny wpływ na synerżę i kwitnienie lipidów. Zbadano synergiczne działanie PGPR z lecytiną w czekoladzie. Najlepsze wyniki uzyskano przy stosunku lecytyna : PGPR 50:50 % i 75:25%.[7] Mechanizmy działania nadal pozostają nieznane i stanowią potencjał do badań.[54]

Estry sorbitanu

Modyfikatorami krystalizacji często są estry sorbitanu. Do najczęściej używanych można zaliczyć: monostearynian sorbitanu (Rysunek 28), palmitynian sorbitanu, tristearynian sorbitanu i trioleinian sorbitanu. Estry sorbitanu są znane jako modyfikatory krystalizacji masła kakaowego. Hamują proces synerżę i kwitnienie lipidów.[7],[54]



Rysunek 28. Monostearynian sorbitanu SMS (Sigma Aldrich)

Estry sorbitanów dostępne handlowo nie są czystymi substancjami. W rzeczywistości to mieszaniny różnych składników, o różnych formach izomerycznych. Na przykład tristearynian sorbitanu jest w rzeczywistości mieszaniną estrów mono- di-, tri- i tetraestrów kwasów palmitynowego lub stearynowego sorbitanu. Dodatkowo może on zawierać od 0 do 20% wolnych kwasów tłuszczowych.[106]

Estry sorbitanu to niejonowe, hydrofobowe emulgatory o niskim HLB. Wartość HLB zależy od stopnia estryfikacji i rodzaju kwasu, użytego do estryfikacji. Tristearynian sorbitanu nie ma właściwości emulgujących. Krystalizuje w postaci kryształów w formie α i nie ulega przemianom polimorficznym.[7]

Estry sorbitanu mają właściwości żelujące oleje roślinne np. canola, sezamowy, oliwy.[120] W temperaturze żelowania cząsteczki SMS samoorganizują się w odwrócony pęcherzyk toroidalny (ang. toroid vesicle). Dalsze obniżanie temperatury sprawia, że toroid formuje się w kanaliki o robakowatym kształcie, które łącząc się ze sobą budują trójwymiarową sieć, która zamyka i unieruchamia olej.[120],[121] Na strukturę sieci ma wpływ budowa łańcucha pochodzącego od części kwasowej. Im dłuższy łańcuch ogona, tym powstaje większa liczba miceli. Ma to najprawdopodobniej związek z większą hydrofobowością dłuższych łańcuchów, co ma pozytywny wpływ na zmniejszenie krzywizny międzyfazowej.[70] Powstałe żele są termoodwracalne i stabilne przez wiele tygodni. Żele powstałe przy 10% dodatku SMS mają temperaturę topnienia około 40°C. Dodatek hydrofilowego emulgatora na przykład polisorbatu 20, poprawia stabilność i zmienia mikrostrukturę.[120],[121]

Monostearynian sorbitanu (SMS) ma HLB 4,7 i może tworzyć emulsje typu w/o.[120] Dodatki typu SMS narzucają zachowania krystalizacyjne mieszaniny. Stosowany jako dodatek, poprawia właściwości mechaniczne żelu bez zwiększenia SFC (ang. solid fat content). Synergiczne połączenie na poziomie molekularnym podczas krystalizacji i formowania struktury ma wpływ na fizyczną funkcjonalność sieci lipidowej.[122] Sieć krystaliczna z SMS jest „gęściejsza”, ma bardziej zwartą konsystencję i jest bardziej odporna na temperaturę.[87]

Struktura żeli otrzymanych z dodatkiem SMS jest luźna w porównaniu z żelami na bazie stearynianu glicerolu (GS). Może to być związane z budową grupy hydrofilowej. Cząsteczka sorbitanu może powodować zawady przestrzenne i jest mniej „wygodna” przy organizacji sieci strukturalnej niż grupa glicerolu. Produkty z SMS wykazują mniejszą krystaliczność niż te z GS. W części glicerolu występują grupy hydroksylowe, które są „wciskane” w warstwę wewnętrzną i nie przeszkadzają w krystalizacji alifatycznych ogonów. Hydrofilowa, glicerolowa głowa (GS) ma strukturę liniową, podczas gdy głowa sorbitanowa w SMS zawiera nieporęczny pierścień węglowy. Dzięki prostej budowie SMS możliwa jest lepsza/blizsza

interakcja pomiędzy ogonami hydrofobowymi, momentami dipolowymi i wiązaniami wodorowymi. Cząsteczki GS są połączone między sobą silniej przez wiązania wodorowe niż w SMS. GS krystalizuje w postaci rozety, a SMS ma prosty, igłowy kształt.[123]

Sposób krystalizacji struktury zależy od rozpuszczalnika. GS w oleju chia wykazuje dużo niższą krystaliczność niż SMS. GS tworzy odwróconą dwuwarstwową fazę lamelarną z hydrofobowymi ogonami na zewnątrz i hydrofilowymi głowami do wewnątrz. Wiązanie wodorowe między hydrofilowymi głowami glicerolowymi, ściśniętymi w środku dwuwarstwy pozwala na krystalizację ogonów alifatycznych.[121] W oleju canola SMS krystalizuje w postaci dwuwarstwy o grubości 5,9 nm. Hydrofobowe ogony są oddzielone od siebie w dwuwarstwie na odległość 0,4 nm.[23],[122]

SMS może współkrystalizować zarówno z triglicerydami jak i wolnymi kwasami tłuszczowymi. Wykazano, że monostearynian sorbitanu ma wpływ na właściwości oleożelu opartego na kwasie stearynowym. SMS wpływa na zmianę wielkości kryształów i mikrostruktury żelu. Analiza XRD wykazała, że wraz ze wzrostem stężenia monostearynianu sorbitanu, następuje zmniejszenie wielkości kryształów i stopnia krystaliczności kryształów kwasu stearynowego. Struktura z płytkowej ulega zmianie w rozgałęzioną, włóknistą siatkę. W konsekwencji zaobserwowano zwiększenie ruchliwości cząsteczek rozpuszczonych w żelu. Dodatek ten nie tylko skraca czas indukcji zarodkowania kwasu stearynowego, ale wywołuje również krystalizację wtórną. Wyższe stężenie dodatku zapewnia lepszą fizyczną stabilność.[124]

Zbadano wpływ dodatku emulgatorów z grupy gliceroli i sorbitanów na właściwości oleożelu na bazie etylocelulozy. Analizowano wpływ budowy chemicznej „głowy” i „ogona” emulgatora. Wykazano dodatkowe zorganizowanie struktury dzięki dodatkowi surfaktanta. Stwierdzono obniżenie temperatury przejścia zol-żel i żel-zol, przy czym największe dla związków na bazie glicerolu, mniejsze dla związków zawierających reszty sorbitanowe. Wy tłumaczono to lepszymi właściwościami plastyfikującymi mniejszej „głowy” glicerolowej w stosunku do sorbitanowej. Surfaktanty usztywniały sieć polimerową w wyniku interakcji surfaktant-polimer.[115]

8.5 Lecytyna

Lecytyna ma wiele zastosowań w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym. Używana jest jako nośnik związków bioaktywnych, służy do enkapsulacji enzymów, a w połączeniu z innymi składnikami żeluje oleje.[72],[76],[125],[126] Posiada właściwości zmiękczające i odżywcze dla skóry.[46] Występuje w komórkach zwierząt i roślin.[7]

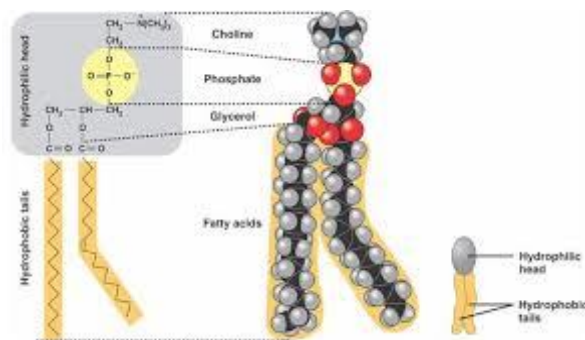
Pierwszym wyizolowanym składnikiem z lecytyny była cholina, stąd często fosfatydylocholina nazywana jest lecytiną.[7] Komercyjna lecytyna to mieszanina wielu

składników: fosfolipidów i lipidów zawierających resztę kwasu fosforowego (Tabela 2). W zależności od pochodzenia może różnić się składem. Źródłem lecytyny jest najczęściej olej sojowy.[88],[127] Ze względu na zawartość oleju, lecytyna może przybierać różną formę: od ciekłej do stałej. W lecytynie olejowej zawartość fosfolipidów waha się od 60 do 65%. W formie odolejonej może dochodzić nawet do 90%.[54]

Tabela 2. Skład lecytyny

Składnik	Stężenie procentowe [%]
Fosfatydylocholina	12–18
Fosfatydyloetanolamina	10–15
Fosfatydyloinozytol	8–11
Kwas fosfatydynowy	3–8
Triglicerydy, wolne kwasy tłuszczowe, węglowodany	Do 100

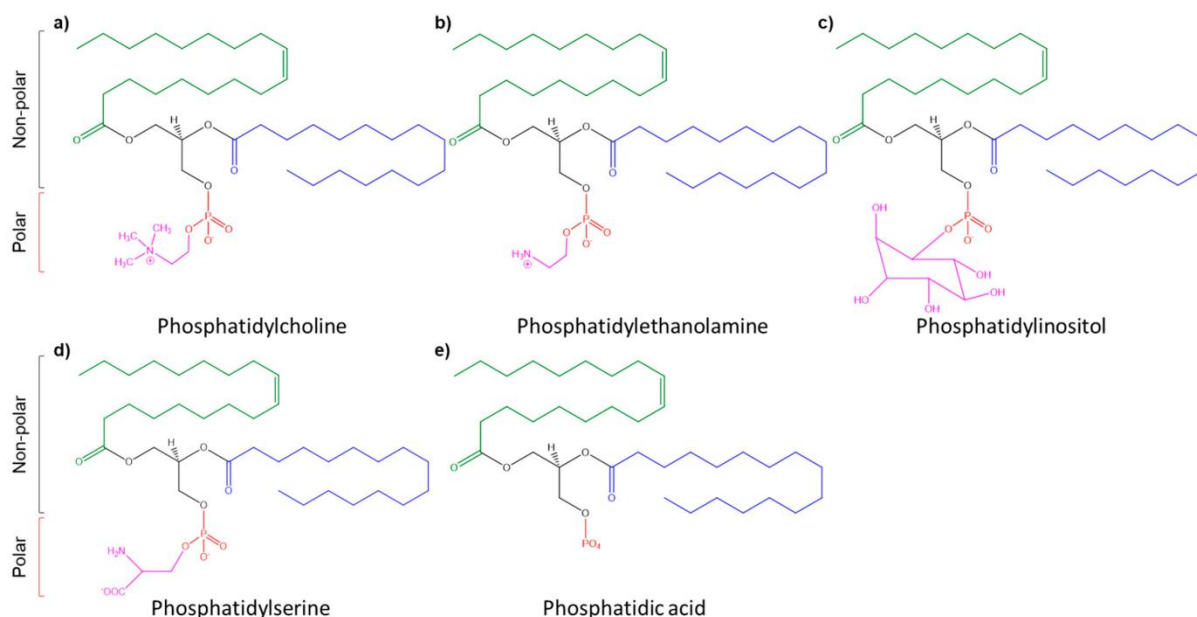
Fosfolipidy zawierają w swoim składzie fosfor, zbudowane są z kwasów tłuszczowych („ogon”) i polarnej grupy („głowa”) połączonych ze sobą wiązaniem estrowym (Rysunek 29). Najczęściej stosowane w przemyśle to glicerofosfolipidy. Wspólną cechą glicerofosfolipidów jest obecność w strukturze fosfolipidowej glicerolu. Lecytyna ma właściwości amfifilowe i możemy ją opisać parametrem HLB. Wartość HLB dla lecytyny wynosi od 2–7. To oznacza, że nie jest w stanie utworzyć emulsji o/w, jednak lecytyna o HLB 2 tworzy taką emulsję.[7]



Rysunek 29. Struktura fosfolipidu [128]

Właściwości fosfolipidów zmieniają się w zależności od: budowy polarnej głowy, poprzez długość i nasycenie hydrofobowych łańcuchów bocznych, rodzaj wiązania między resztami alifatycznymi a szkieletem glicerolu oraz liczby łańcuchów alifatycznych (Rysunek 30). Ze względu na zmienność główki fosfolipidy możemy podzielić na: fosfatydylocholinę (PC), fosfatydyloetanolaminę (PE), kwas fosfatydynowy (PA), fosfatydyloinozytol (PI).

Biorąc pod uwagę długość niepolarnych reszt można wymienić reszty kwasów: palmitynowego, stearynowego, oleinowego i linolowego.[54],[70],[76],[129]



Rysunek 30. Podstawowe składniki lecytyny[130]

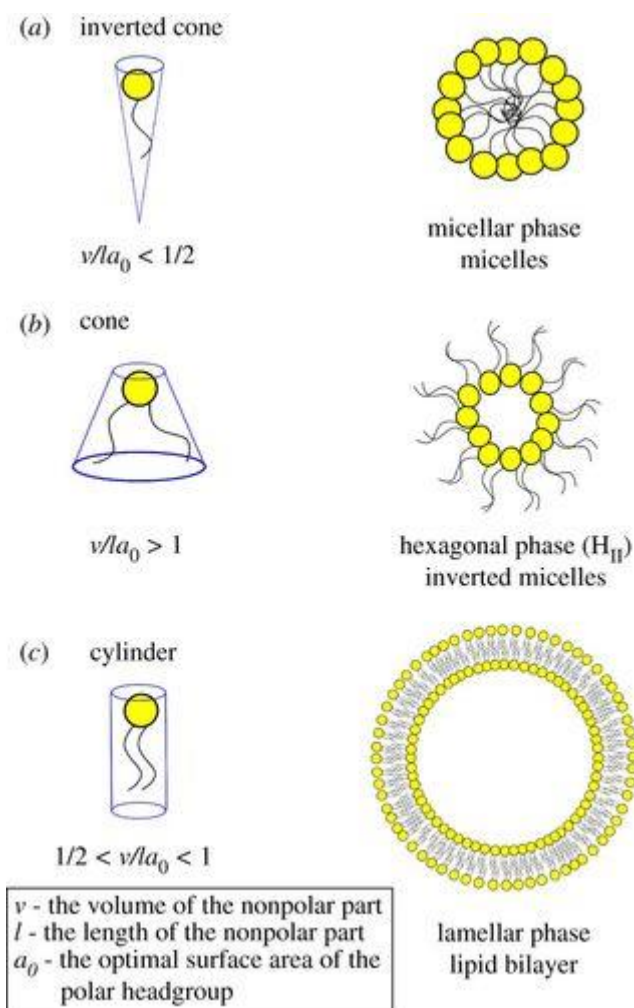
Do lipidów polarnych występujących w lecytynie możemy zaliczyć glikolipidy. Wyizolowano z surowej lecytyny 7,43% glikolipidów: digalaktozydylacyloglicerol (DGDG) (0,7%), glukozyd sterylowy (1,28%), cerebrozydy (2,72%), zestryfikowany glukozyd sterylowy (2,7%).[131]

8.5.1 Geometryczny kształt fosfolipidów, wpływ struktury na tworzenie ołożezi

Każda z cząsteczek fosfolipidów ma swoją trójwymiarową strukturę zależną od budowy i od wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami. Każda ma swój „geometryczny” kształt, który narzuca sposób w jaki cząsteczki będą się organizować (Rysunek 31).[7]

W zależności od wielkości oraz budowy „ogona” i „głowy”, geometryczne kształty mogą się różnić. Odwrócony stożek (ang. inverted cone) przyjmują cząsteczki o dużej „głowie” i „ogonie” zbudowanym z pojedynczego łańcucha. Duża „głowa” i podwójny łańcuch w „ogonie” daje kształt cylindryczny (ang. cylinder). Mała „głowa”, podwójny łańcuch w „ogonie” daje stożek (ang. cone).[7]

Fosfatydylocholiny (PC) i fosfatydyloinozytol (PI) przybierają charakterystyczny kształt cylindra, natomiast fosfatydyloetanolaminy (PE), kwas fosfatydynowy (PA) - kształt stożka, a lizo-fosfatydylocholiny (lyzo-PC) odwrócony stożek.[7]



Rysunek 31. Geometryczne kształty fosfolipidów, struktury tworzone w wodzie.[132]

Fosfatydyloetanolamina ma duże podobieństwo do fosfatydylocholiny, z wyjątkiem końcowej grupy funkcyjnej. Atom azotu w cholinie jest otoczony trzema grupami metylowymi, natomiast w etanoloaminie występują atomy wodoru. Ta różnica ma dwie ważne konsekwencje. Grupa aminowa może tworzyć wiązania wodorowe, wpływając w ten sposób na interakcje między cząsteczkami w obrębie miceli. Ponadto etanoloamina jest mniejsza niż cholina, co powoduje zmianę geometrii molekularnej. Fosfatydylocholina ma kształt cylindryczny a fosfatydyloetanolamina stożkowy. Po zmieszaniu fosfatydyloetanolaminy z fosfatydylocholiną następuje przegrupowanie strukturalne. Fosfatydyloetanolamina dodana do liniowego, rzędownego łańcucha fosfatydylocholiny ma tendencję do zakrzywiania go, powodując ograniczenia upakowania i przerwanie łańcucha.[126]

Nawet bardzo subtelne różnice w strukturze ogona lipofilowego wpływają na geometrię upakowania cząsteczek żelujących i zdolność żelowania. Budowa hydrofobowych ogonów lecytyny może stanowić przeszkodę przestrzenną i tym samym wpływać na krytyczny parametr

upakowania (w zależności od różnic w rozpuszczalności). Długość łańcucha węglowodorowego lecytyny wpływa na penetrację oleju do wnętrza lipofilowej części składnika żelującego.[103]

8.5.2 Właściwości lecytyny

Lecytyna posiada właściwości żelujące. Lista organicznych rozpuszczalników, które są żelowane przez lecytynę obejmuje więcej niż 50 substancji. Wśród nich są liniowe, rozgałęzione oraz cykliczne alkany, etery, estry, kwasy tłuszczowe i aminy. Nie obserwuje się żelowania w rozpuszczalnikach aromatycznych i chlorowcopochodnych.[126]

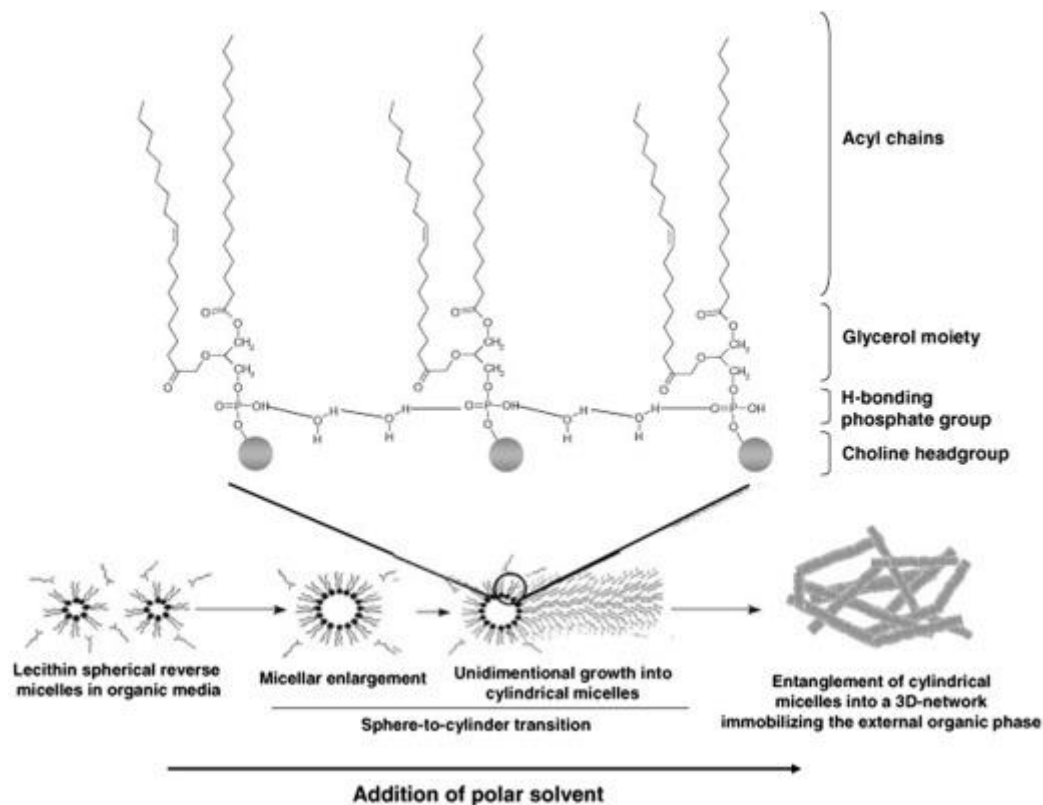
Działanie lecytyny w mechanizmie tworzenia oleożeli nie jest dokładnie określone.[126] Autorzy badań dochodzą często do sprzecznych wniosków. Według niektórych właściwości zagęszczania oleju posiada tylko lecytyna poddana procesowi odolejania.[7] Inni twierdzą, że przejście w stan oleożelu zaobserwowano tylko dla naturalnie występujących lecytyn, ze względu na obecność w cząsteczce nienasyconych kwasów tłuszczowych.[126] Kolejni wnioskują że oczyszczona fosfatydylocholina i syntetyczna lecytyna z pozostałością nienasyconych kwasów tłuszczowych nie są w stanie zżelować oleju. Efekt żelowania nie wystąpił również dla uwodornionej lecytyny sojowej.[72],[113] Tak duża rozbieżność obserwacji może być spowodowana rodzajem żelowanego oleju, stężeniem lecytyny, ewentualnym zanieczyszczeniem.

Lecytyna z nawet niewielką ilością wody samoorganizuje się tworząc żel. W niepolarnym medium gromadzi się w postaci odwróconych miceli. Dodatek niewielkiej ilości rozpuszczalnika polarnego indukuje, poprzez tworzenie wiązań wodorowych, jednoosiowy wzrost miceli w cylindryczne, robakowate (ang. worm), odwrócone micide skupione w postaci włókien. Ta supramolekularna struktura przypomina strukturę polimerów.

Inne dodatki polarne, tj. kwas askorbinowy lub α -tokoferol mają podobne działanie do wody. Kwas askorbinowy indukuje inwersję cylindrycznej odwróconej miceli do miceli w kształcie nieregularnej rurki poprzez związanie się z grupą fosforanową lecytyny (Rysunek 32).[34],[70],[72],[126],[133],[134]

Na samoorganizację lecytyny mają wpływ temperatura i jej stężenie. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie rozpuszczalność lecytyny w oleju, co oznacza zwiększenie oddziaływań van der Waalsa pomiędzy grupami lipofilowymi a olejem. Nie sprzyja to formowaniu miceli tubularnych, a współczynnik P się zwiększa.[103]

Fosfatydylocholina zmniejsza lepkość, ale ma niewielki wpływ na granicę płynności. Fosfatydyloetanoloamina nie ma tak dużego wpływu na lepkość, ale ma większy wpływ na granicę płynności. Dzięki zastosowaniu lecytyny o określonym składzie możemy sterować właściwościami produktu.[7]



Rysunek 32. Micele lecytyny w zależności od medium[135]

8.5.3 Wpływ lecytyny i innych fosfolipidów na krystalizację lipidów

Fosfolipidy mogą mieć różny wpływ na krystalizację lipidów. Potwierdzono ich udział we współkrystalizacji i w tworzeniu mikrostruktury matrycy lipidowej.[54] Mechanizm działania fosfolipidów, w tym lecytyny nie jest do końca jasny i wielu autorów próbuje określić jej funkcję. Niektóre z fosfolipidów będą proces przyspieszać, a niektóre spowalniać. Dodatek fosfolipidów powoduje zmiany w kształcie, wielkości i formie kryształów. Nie jest do końca znany mechanizm ich działania.[54]

Możliwe mechanizmy działania:

1. Fosfolipidy, a szczególnie fosfatydylocholina i fosfatydyloetanolamina mogą być zarodkami krystalizacji.[54],[136],[137]
2. Wpływ na krystalizację wydaje się powiązany ze stężeniem lecytyny. Im większe stężenie tym wolniejszy proces krystalizacji.[127]
3. Wzrost stężenia bardziej polarnych składników np. lizofosfatydylocholiny lub fosfatydyloinozytolu wyraźnie spowalnia proces krystalizacji. Niewielka ilość tych składników i odpowiednie stężenie fosfatydylocholiny przyspiesza proces krystalizacji.[54]
4. Obecność lecytyny przyspiesza krystalizację wewnętrznej sieci[60],[138] lub ma efekt odwrotny.[139],[140] Wykazano że lecytyna ma pozytywny wpływ na krystalizację

wosków roślinnych w medium olejów roślinnych, np. wosku candelilla, wosku carnauba, wosku ryżowego.[23],[33],[34],[55],[106],[114],[125],[127],[141]

5. Lecytyna wykazuje synergę z innymi emulgatorami.[125],[138]
6. Ma wpływ na stopień krystaliczności, rozmiar kryształów.[142]
7. Może modyfikować ułożenie kryształów w produkcie, ma wpływ na tworzenie i jakość sieci krystalicznej.[34]
8. Wpływa na przemiany polimorficzne, przyspiesza przekształcanie sieci lipidowej.[11],[125]

8.5.4 Zastosowanie lecytyny przy produkcji czekolady i w przemyśle cukierniczym

Lecytyna jest powszechnie używana do produkcji czekolady. Czekolada z lecytiną ma większą zawartość stałych lipidów. Wykazuje lepszą stabilność ze względu na pozytywny wpływ lecytyny na tworzenie właściwych, stabilnych form polimorficznych.[60] Dodatek ten pozwala na zmniejszenie zawartości masła kakaowego, przyspiesza krystalizację, zmniejsza lepkość, poprawia właściwości funkcjonalne oraz redukuje proces kwitnienia tłuszczu.[54],[60] Dodatek lecytyny na poziomie 0,1 i 0,5% do czekolady zwiększa krystaliczność i zmienia proces topnienia produktu. Zwiększenie stężenia lecytyny, zmniejsza temperaturę topnienia, pik temperaturowy i entalpię topnienia.[54],[61],[143] Lecytyna hamuje proces spiekania (ang. sintering) kryształów dzięki czemu znacząco redukuje ten proces w trakcie starzenia się produktu.[54]

Fosfolipidy dzięki grupie hydrofilowej mogą przyłączać cząsteczki wody. „Wysuszone” fosfolipidy zawierają 1–2 cząsteczki wody, nie poddane suszeniu nawet 23–34 cząsteczek wody. Amfifilowy charakter fosfolipidów może być podstawą ich znaczenia we wczesnych etapach krystalizacji masła kakaowego. Podczas zarodkowania i we wczesnych stadiach wzrostu kryształów konieczne są przesunięcia konformacyjne w rosnących kryształach, aby pomieścić krystalizujące triglicerydy z masła kakaowego. Fosfolipidy mogą działać jako płaszczyzny poślizgu w kryształach, zapewniając skuteczne łagodzenie naprężeń konformacyjnych w rozwijającym się kryształach. Biorąc pod uwagę możliwość tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy niepolarnymi fosfolipidowymi łańcuchami acylowymi a sąsiadującymi triglicerydami można podejrzewać ścisły związek między tymi dwoma cząsteczkami. Fosfolipidy mogą zakotwiczać się poprzez przeplatanie łańcuchów acylowych.[137]

Grupa polarna z cząsteczkami wody może działać między warstwami triglicerydu. Dzięki temu ułatwione byłoby dopasowanie molekularne między warstwami triglicerydów. O współkrystalizacji lecytyny z triglicerydami w czekoladzie może świadczyć temperatura topnienia kryształów odolejonej lecytyny, która jest dużo wyższa niż w mieszance z czekoladą (obniżenie z 58 do 35°C).[137]

Amfifilowa budowa lecytyny ma wpływ na deaglomerację kryształów lipidowych oraz cząstek stałych (np. cukier, kakao w czekoladzie).[54],[142] Czekolada z dodatkiem lecytyny ma mniejszą lepkość i lepsze parametry płynięcia.[7],[58],[59],[127] Lecytyna ma właściwości zwilżające hydrofilowe cząsteczki takie jak cukier lub pigmenty, ma to wpływ na lepkość końcowego produktu.[60],[143] Migruje do powierzchni cząstek cukru, pokrywa je, czyniąc ich powierzchnię lipofilową. Grupy hydrofilowe lecytyny łączą się z hydrofilową powierzchnią cukru, lipofilowe łańcuchy kwasów tłuszczowych, układają się w fazie lipidowej. Tego rodzaju warstwy działają jak smar, zmniejszając tarcie między cząstkami, a tym samym zmniejszając lepkość.[7] Zbyt duża zawartość lecytyny odwraca ten efekt i lepkość zaczyna rosnąć. Kiedy cząstki cukru zostaną całkowicie pokryte lecytiną, jej nadmiar zacznie się samoorganizować w warstwy lamelarne. W ten sposób kolejna warstwa zostanie zbudowana na kryształach cukru. Ogony lipofilowe będą się ustawiać do lipofilowej warstwy utworzonej na kryształach cukru, hydrofilowa część znajdzie się na zewnątrz. W rezultacie lepkość znowu wzrośnie.[7] Bardzo ważny jest moment dodania lecytyny. Dodana zbyt wcześnie może wiązać się z powierzchnią cząstek kakao i osłabić swoje działanie jako składnik funkcjonalny.[7]

W cukiernictwie lecytyna służy do lepszego ujednolicenia składników produktów. Wafle i ciasta łatwiej wychodzą z formy dzięki temu dodatkowi.[7]

8.5.5 Synergiczne działanie lecytyny (przykłady)

Oryzanol, Sitosterol

Synergiczne działanie lecytyny w połączeniu z oryzanolem polega na tworzeniu mieszanych miceli, w których pośredniczy wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. Następuje sieciowanie i powstaje żel. Dodatek oryzanolu do lecytyny powoduje wzrost lepkości. Włączenie wody do zmieszanego roztworu miceli zmienia lepkość z bardzo lepkiego żelu do żelu stałego.[144] Oleożel z oleju słonecznikowego na bazie sitosterolu z dodatkiem lecytyny charakteryzuje się lepszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu z żelem bez lecytyny.[70]

Alfa-tokoferol

Alfa-tokoferol ma różną od lecytyny geometrię. Fosfatydylocholina ma dużą część hydrofobową (ogon) i stosunkowo mały obszar hydrofilowy (głowę). Alfa-tokoferol to duża część hydrofilowa i niewielka hydrofobowa. Duży obszar hydrofobowy i mały hydrofilowy sprzyja tworzeniu małych kulistych miceli. Dodanie większego obszaru hydrofilowego w postaci alfa-tokoferolu prowadzi do zmiany geometrii upakowania cząsteczek, podobnych do upakowania w formie miceli cylindrycznych lub faz lamelarnych. Tworzą się polimery

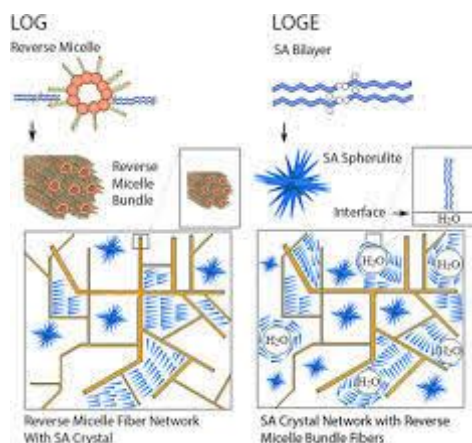
supramolekularne, które dzięki słabym wiązaniom niekowalencyjnym: wodorowym, van der Waalsa, elektrostatycznym budują trójwymiarową sieć zamykającą olej. Tego typu oleożele są bardzo wrażliwe na siły ścinające.[72]

Estry sorbitanu

Estry sorbitanu bez dodatku lecytyny nie są w stanie zbudować zwartej sieci krystalicznej. Lecytyna z STS (tristearynian sorbitanu) wykazuje właściwości synergiczne. Dzięki lecytynie STS krystalizuje w postaci igieł lub płytek. Możliwości tworzenia struktury krystalicznej powiązane jest z oddziaływaniem w postaci wiązań wodorowych pomiędzy sorbitanem a lecytyną.[114]

Alkohole i kwasy tłuszczowe

Zaobserwowano synergiczne działanie lecytyny z kwasem stearynowym. Hydrofilowa grupa kwasu może połączyć się z polarną główką lecytyny przy pomocy wiązania wodorowego (Rysunek 33). Powstała micela będzie miała mniejszą krzywiznę międzyfazową przez co zwiększy swoją średnicę. Reszta węglowodorowa kwasu wbudowuje się w hydrofobową strefę miceli, co ma dodatkowy wpływ na powiększenie średnicy. W rezultacie przypuszcza się, że w przypadku lipidowego oleożelu (LOG) olej zatrzymuje sieć utworzona przez splecione włókna powstałe z odwróconych miceli. Pozostały kwas stearynowy krystalizuje samodzielnie w postaci sferolitów. Jeżeli do układu zostanie dodana woda, to powstanie emulsyjna wersja lipidowego oleożelu (LOGE).[70]



Rysunek 33. Struktura lipidowego oleożelu (LOG) i emulsyjnego lipidowego oleożelu (LOGE)[70]

Dodatek lecytyny ma pozytywny wpływ na proces krystalizacji wosku z woskownicy amerykańskiej (*Myrica cerifera*) w oleju słonecznikowym. Wosk ten zawiera w swoim składzie głównie kwasy tłuszczowe 37% i alkohole tłuszczowe. Najprawdopodobniej dzięki oddziaływaniom molekularnym między alkoholami i kwasami tłuszczowymi, a polarnymi grupami lecytyny udało się uzyskać żel o większej wytrzymałości i zdolności wiązania oleju.

Zasugerowano wpływ lecytyny nie tylko na ułożenie kryształów w sieci krystalicznej, ale również na zmianę rozpuszczalności oleju.[34]

Kwas 12-hydroksystearynowy

Zbadano wpływ dodatku lecytyny na powstawanie żelu z kwasem 12-hydroksystearynowym (12-HSA). Lecytyna zakłóca działanie grupy hydroksylowej kwasu, przez co następuje osłabianie żelu.[70] Między lecytiną i 12-HSA powstają kompleksy co powoduje zmianę strukturalną sieci włóknistej i wywołuje deformację żelu.[113]

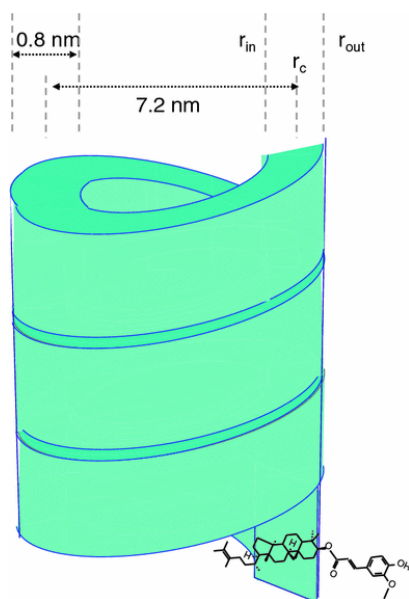
Sterole

Sterole należą do grupy niskocząsteczkowych składników mających właściwości żelujące oleje. Samodzielnie nie są jednak w stanie utworzyć żelu. Dopiero w połączeniu np. γ -oryzanolu z β -sitosterolem (Rysunek 34) tworzy mocne oleożele. Cząsteczki mieszaniny samoorganizują się w oleju budując strukturę krystaliczną w formie elastycznej rurki o średnicy 6,7–8,0 nm. Rurka ma grubość ściany: 0,8–1,2 nm. w tak powstałej sieci zostaje zamknięty olej.[23]

Możliwe są następujące synergiczne połączenia sitosterolu z lecytiną:

- 1) Sitosterol + lecytyna + estry sacharozy + kwasy tłuszczowe
- 2) Sitosterol + lecytyna + tokoferol
- 3) Sitosterol + lecytyna + woda + kwas stearynowy

Mieszane żele oparte na synergicznych oddziaływaniach tworzą stabilne i trwałe żele przy niskim stężeniu składnika żelującego. Dzięki zastosowanym połączeniom powstają sieci krystaliczne, zbudowane z samoorganizujących się sieci włókienek, rurek i niesferycznych miceli.[53]

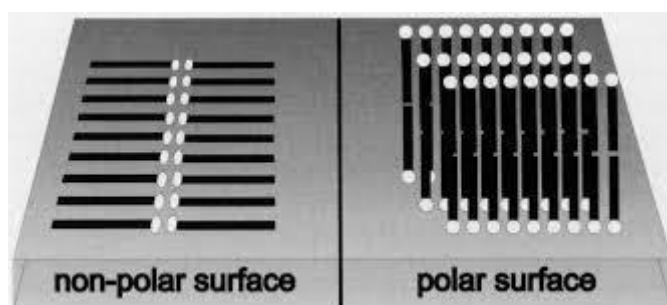


Rysunek 34. Rurka utworzona przez 60:40 γ -oryzanol i β -sitoserol w oleju

8.6 Cząstki stałe

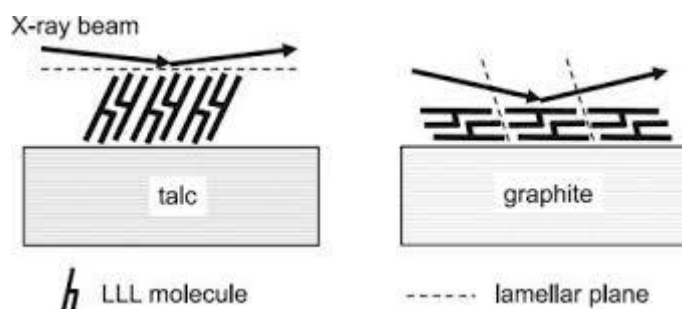
Cząstki stałe mogą być promotorami zarodkowania. Pełnią wtedy rolę dodatkowych zarodków lub ich powierzchnia służy jako oparcie dla rosnących kryształów. Przez odpowiedni dobór mogą być promotorem kryształów o określonej, pożądanej formie polimorficznej. Taki dodatek ma duże znaczenie termodynamiczne. Cząsteczki mogą łączyć się z dodatkiem i nie potrzebują energii do stworzenia jądra kryształu.[54]

W przypadku krystalizacji wosków roślinnych na powierzchniach o różnych polarnościach zaobserwowano różne ułożenie cząsteczek (Rysunek 35).[100]



Rysunek 35. Wpływ polarność powierzchni na ułożenie cząsteczek w krystalizującym wosku[100]

Podobnie na różnych podłożach zachowywał się izotaktyczny polipropylen.[145] Zaobserwowano również zależność ułożenia triglicerydów w stosunku do powierzchni w zależności od rodzaju dodatku (Rysunek 36).[146]



Rysunek 36. Orientacja cząsteczek triglicerydów na różnych podłożach[146]

Stałe cząstki mogą być stosowane w kosmetykach jako składniki stabilizujące emulsję dwóch niemieszających się ze sobą olejów, uczestnicząc w powstawaniu emulsji o/o. Dzięki nim można ustabilizować emulsje zbudowaną z oleju silikonowego i oleju roślinnego (s/v). W zależności od właściwości cząstek otrzymano stabilną emulsję s/v lub v/s. W wyniku wzrostu hydrofobowości cząstek stałych emulsja s/v zmieniała się na v/s. Tylko dostatecznie hydrofobowe cząstki (glinki, silikony, węglan wapnia, hydrofobizowana krzemionka) mogą działać jako skuteczny stabilizator emulsji v/s.[147]

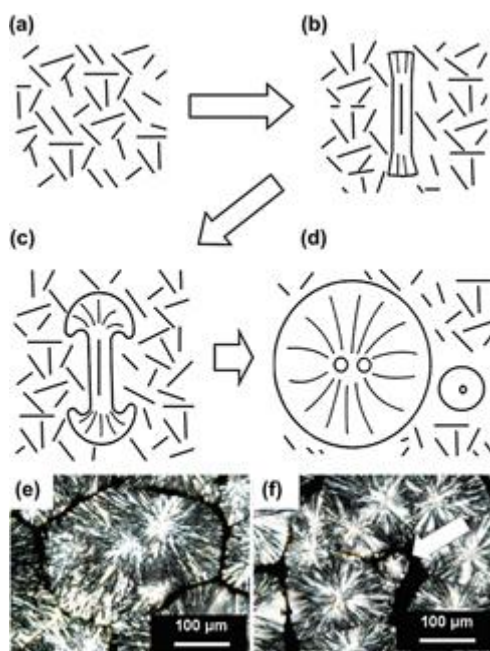
Nanocząstki TiO_2 zdyspergowane w matrycy wosku parafinowego w ilości poniżej 1% powodują obniżenie temperatury przemiany fazowej i wzrost utajonej pojemności cieplnej.[148]

8.6.1 Glinki montmorylonitowe

Bentonit należy do grupy wypełniaczy nieorganicznych. Jest to osadowa skała gliniasta, składająca się głównie z montmorylonitu (co najmniej 75%) i dużej ilości minerałów.[149] Montmorillonit (Mnt), to uwodniony krzemian glinu, magnezu i sodu, nanoglinka, minerał występujący w przyrodzie, znany ze swej lamelarniej struktury, dużej powierzchni oraz anionowego i kationowego ładunku.[150] Główne właściwości bentonitu to duża absorpcja, żelowanie, dyspergowanie w wodzie, wymiana jonowa, zwłaszcza jonów wapnia i magnezu. Bentonit jest hydrofilowy i nie jest kompatybilny z większością polimerów, ale można go modyfikować chemicznie kationowymi środkami powierzchniowo czynnymi. Jego powierzchnia staje się bardziej hydrofobowa.[149],[151] W takim połączeniu np. z czwartorzędowymi solami amoniowymi minerał ten charakteryzuje się większymi odległościami między warstwami i bardziej lipofilowymi właściwościami. Zmodyfikowany Mnt jest łatwiejszy w rozproszeniu i bardziej zgodny z fazą organiczną. Obserwacje mikroskopowe wykazały, że kompozyty POA/OMnt działają jako miejsca zarodkowania wosku i dają większe i bardziej zwarte „kłaczk” wosku. Większe kryształy i bardziej zwarte kryształy wpływają niekorzystnie na tworzenie się sieci krystalicznej.[152] Podobne właściwości wykazuje nanohybrydowy, lipofilizowany kompozyt PMMA i glinki nanokompozytowej (Mnt).[153] Organicznie modyfikowana glinka montmorylonitowa dodana do wosku parafinowego zwiększa jego sztywność, wytrzymałość i ciągliwość w porównaniu do czystego wosku parafinowego.[154]

Bentonit jest skutecznym modyfikatorem skurczu, twardości i krystaliczności wosku polietylenowego. Taka modyfikacja prowadzi do zmniejszenia skurczu liniowego o około 90% i twardości o 30% w porównaniu z czystym woskiem PE.[149]

Montmorylonit wpływa na krystalizację kompozytu glinki z polipropylenem (Rysunek 37). Rozwój kryształu rozpoczyna się na płycie glinki. Tworzy się podobny do pręta element, który następnie przekształca się w sferolit polipropylenu. Płytki gliny, które nie były zamknięte przez łańcuchy i kryształy PP były zazwyczaj wykluczane ze sferolitu.[151]



Rysunek 37. Krystalizacja polipropylenu w obecności nanoglinki [151]

8.6.2 Wpływ cząstek stałych na krystalizację czekolady

Czekolada jest złożoną zawiesiną zawierającą około 70% drobnych cząstek stałych (cukru i kakao) w ciągłej fazie tłuszczowej.[57],[58] Zawartość cukru w czekoladzie to około 50%.[119] Wielkość cukru krystalicznego to około 0,6–1,0 mm. Zostaje on jednak w procesie produkcji rozdrobniony do rozmiarów cząstek kakao 5–35 μm . Cukier w czekoladzie może znajdować się w dwóch formach: krystalicznej i amorficznej. Amorficzna jest formą niestabilną. Pod wpływem dostępu do wody cukier krystalizuje.[119] Im drobniejszy cukier, tym większe siły tarcia i tym większa lepkość masy czekoladowej.[7] Cząstki kakao mają bardziej porowatą powierzchnię niż cukier, przez co charakteryzują się większą powierzchnią właściwą. Ich wielkość w czekoladzie to 5–35 μm .[119]

Cząstki cukru i czekolady zakłócają proces krystalizacji masła kakaowego. Matryca jest nierówna (kryształy różnej wielkości), mniej zwarta w niektórych rejonach. Kakao (jego lipofilowe składniki) indukuje powstawanie wydłużonych kryształów w kształcie pręta, przez co struktura czekolady staje się niejednorodna. Dodatek cukru przyspiesza zarodkowanie i krystalizację.[60] Szybkość krystalizacji rośnie wraz ze wzrostem koncentracji cząstek stałych oraz ze zmniejszeniem ich rozmiaru, są one dodatkowymi jądrami krystalizacji.[57] Ujednolicenie i rozdrobnienie cząstek stałych w czekoladzie prowadzi do poprawy jednorodności struktury, większej gęstości sieci krystalicznej, większej odporności na pękanie i topienie.[61]

Cząstki stałe w czekoladzie mają wpływ na efekt synerozy i kwitnienia tłuszczu. Im mniejsza wielkość cząstek stałych tym mniejszy efekt kwitnienia lipidów „fat

blooming”.[119],[155] Nie zaobserwowano efektu „fat blooming” w czekoladzie z cukrem amorficznym. Na powierzchni czekolady z cukrem krystalicznym tworzą się widoczne kryształy o ostrych krawędziach. Przypuszcza się, że w tym przypadku może on być miejscem zarodkowania dla rekrytalizowanego tłuszczu. Powstające na powierzchni czekolady z cukrem amorficznym kryształy są gładkie i nie są widoczne (nie mają właściwości załamania światła). Zachodzące na powierzchni czekolady z cukrem amorficznym przemiany polimorficzne nie prowadzą do zmian w widoczności wykwitów tłuszczowych.[156]

Dodatek dwutlenku krzemu do czekolady hamuje proces synerozy i „fat blooming”. Podejrzewa się, że cząsteczka SiO_2 może tworzyć trójwymiarowe wiązania wodorowe z triglicerydami z masła kakaowego, przez co struktura jest bardziej zwarta, co zapobiega migracji oleju.[119]

8.6.3 Inhibitory krystalizacji

Ropa naftowa ma w swoim składzie dużą ilość wosków parafinowych. Stanowią one wyzwanie w przechowywaniu i w transporcie. Woski parafinowe mogą krystalizować i wytrącać się. Mogą łączyć się w aglomeraty, a nawet tworzyć ciągłą sieć kryształów. Gdy temperatura ropy naftowej spadnie poniżej temperatury krzepnięcia wosków, przepływ ropy w rurociągach może zostać zatrzymany, ze względu na zmniejszoną mobilność ropy. Woski mogą osadzać się na ścianach rurociągu. Aby temu zapobiegać stosuje się inhibitory krystalizacji (ang. Wax Inhibitor, WI). Są to najczęściej polimerowe związki, których specyficzna budowa wpływa na spowolnienie procesu krystalizacji.[157],[158]. Ich działanie polega na zmianie kształtu kryształu woskowego. Mogą modyfikować powierzchnię poprzez współkrystalizację z woskami parafinowymi, adsorpcję do powierzchni oraz wpływając na proces nukleacji. W efekcie będą hamować proces krystalizacji i tworzenie trójwymiarowej sieci.[152]

Inhibitory krystalizacji wosków (WI) można podzielić na trzy grupy:

- 1) termodynamiczne inhibitory wosku (np. rozpuszczalniki, które obniżają temperaturę krystalizacji/wyolejenia się wosku),
- 2) dyspergatory i środki powierzchniowo-czynne,
- 3) środki obniżające temperaturę krzepnięcia tzw. PPD (ang. pour point depressant).[90]

Pierwsza grupa jest rzadko stosowana, ponieważ wymaga dużej ilości rozpuszczalnika i jest przez to nieekonomiczna.

Druga grupa działa na powierzchnię kryształu wosku poprzez zmniejszenie przyczepności cząstka-cząstka lub cząstka-ściana kryształu.

PPD, czyli trzecia grupa, działają głównie jako modyfikatory kryształów. Zmniejszają skłonność łączenia się w grupy i budowania sieci, poprawiają rozpuszczalność wosku poprzez

budowanie rozpuszczalnych kompleksów.[90],[157],[159],[160] Dzięki podobnej budowie strukturalnej mogą współkrystalizować z woskami, zmieniając morfologię kryształu. Oprócz lipofilowych łańcuchów, powinowatych do wosków parafinowych mają w swojej strukturze hydrofilową grupę polarną. Grupa ta „wystaje” poza ściankę kryształu, tworząc przeszkodę steryczną dla cząsteczek wosków. Zostaje w ten sposób zaburzony proces krystalizacji, powstają kryształy zniekształcone, które wypadają z roztworu.[90],[161]

Niektóre PPD, w temperaturze powyżej temperatury krystalizacji wosków, samoorganizują się w micelopodobne agregaty, zbudowane z krystalicznego rdzenia i rozpuszczalnych „włochatych szczotek” otaczających rdzeń. Częściowo ekranowane jądra zmniejszają przesycenie, przez co zmniejszają tempo wzrostu kryształów i ułatwiają tworzenie się liczniejszych kryształów wosku.[157],[159]

9 Parametry procesu krystalizacji

Proces krystalizacji w przemyśle przebiega wieloetapowo i jest silnie powiązany z parametrami procesu produkcyjnego. Warunki procesu mają wpływ na sieć krystaliczną i żelowanie oleju, w związku z tym muszą być monitorowane w celu uzyskania produktu o odpowiedniej i powtarzalnej jakości. Temperatura i mieszanie determinują szybkość krystalizacji. Podwyższenie temperatury zmienia rozpuszczalność składników, ma wpływ na interakcje pomiędzy obszarami hydrofilowymi i hydrofobowymi.[54],[72].

Krystalizacja wosku candelilla może być przykładem wpływu parametrów procesu na funkcjonalność końcowego produktu. Cząsteczki *n*-hentriakontanu podczas mieszania krystalizują w formie rombowej. Jako że kryształy w konfiguracji jednoskośnej są bardziej stabilne termodynamicznie, wywnioskowano, że orientacja ta została wymuszona warunkami procesu. Tak otrzymany żel był niestabilny, następował efekt synerozy. Niestabilność żelu powiązano z przemianami polimorficznymi z formy rombowej do skośnej.[23],[92]

9.1 Temperatura

Wielkość kryształów, ich kształt i ułożenie w sieci krystalicznej można modyfikować poprzez regulację chłodzenia. Generalnie im szybsze chłodzenie, tym drobniejsze kryształy powstają. W efekcie szybkiego chłodzenia następuje przechłodzenie lub przesycenie. Zwiększa to szybkość zarodkowania, powodując więcej niedopasowań i rozgałęzień krystalograficznych, szczególnie w sieciach włóknistych. Zbyt szybkie chłodzenie nie pozwala cząsteczkom ułożyć się w najbardziej termodynamicznie optymalny sposób. Kryształy są mniejsze, a sieć jest luźniejsza i mniej uporządkowana.[23] W wyniku tak prowadzonego procesu powstaje

sferolityczna sieć o małych kryształach z silnymi oddziaływaniami pomiędzy cząstkami. Powstały żel jest twardszy.[29] Pewne odstępstwa mogą wystąpić w przypadku niektórych olejów, np. reguła ta nie ma zastosowania do stearynianu gliceryny w oleju chia.[121]

Wolne chłodzenie powoduje tworzenie się włóknistej sieci, mniej rozgałęzionej, o większych kryształach. Sieć jest mniej zwarta i o mniejszej gęstości.[16],[88]

9.2 Mieszanie

Mieszanie ma wpływ na właściwy transfer masy i ciepła. Szybszy transfer temperatury będzie miał wpływ na szybsze chłodzenie, a tym samym na krystalizację. W trakcie mieszania dochodzi do zderzeń cząstek kryształu między sobą, z mieszałem i ścianą mieszalnika. Może to powodować rozpad cząstek na drobniejsze, które staną się zarodkami następnych kryształów. Mieszanie może zwiększać grubość kryształów i powodować łączenie się ich w agregaty. Może mieć wpływ na kształt kryształów i powodować wzrost kryształu w kierunku wymuszonym przez strefy płynięcia powstałe w wyniku mieszania. Zbyt intensywne mieszanie może doprowadzić do powstania drobnych kryształów nie połączonych w sieć cząstek, które dadzą bardzo słaby żel. Żele otrzymane w trakcie mieszania charakteryzują się słabszym wiązaniem oleju.[16],[23],[28]

10 Warunki konieczne do wystąpienia synerezy

Przemysłowe produkty lipidowe w formie stałej (np. szminka, czekolada, margaryna) znajdują się w stanie termodynamicznie metastabilnym.

Konwersja do formy stabilnej prowadzi do zmian w ich funkcjonalności, przebiega jednak zgodnie z prawami termodynamiki. Nie można jej zupełnie zatrzymać, należy jednak spróbować ją spowolnić, aby zachować oryginalne właściwości produktu w całym okresie życia.[24],[162] Podczas komponowania nowego produktu musimy uwzględnić zmiany w sieci krystalicznej w czasie, aby przeciwdziałać im już na etapie tworzenia nowej formułacji.[54],[163] Pod wpływem zmian temperatury produkty ulegają przeobrażeniom. Wraz z upływem czasu kryształy podlegają agregacji, przemianom polimorficznym i dojrzewaniu Ostwalda – powierzchnie kryształów rosną kosztem powierzchni kryształów o wyższej energii międzyfazowej. W ten sposób duże kryształy rosną kosztem mniejszych. Dojrzewanie Ostwalda zmniejsza całkowitą energię powierzchniową fazy stałej. Średnia wielkość kryształów w układzie rośnie, a liczba małych kryształów maleje.[54],[57],[164] Wiąże się to z rozwojem kryształów o niepożądanych rozmiarach, osłabieniem sieci krystalicznej i utratą konsystencji produktu.[54] W wyniku procesu zlepiania (ang. sintering) powierzchni kryształów następuje z kolei niepożądane stwardnienie produktu.[54]

Czekolada może stracić swoją kremowość przez frakcjonowanie składników lipidowych masła kakaowego. W efekcie produkty lipidowe mogą utracić swoje właściwości: kremowość, jednorodność, połysk, mogą pokryć się białym nalotem w wyniku zjawiska zwanego „kwitnienia lipidów”. [24]

Jednym z najtrudniejszych do rozwiązania problemów w produktach sztyftowych jest zjawisko „pocenia się” sztyftu. Zjawisko to powiązane jest z separacją ciekłych składników od stałych, zwane jest również synerezą. Mechanizm nie jest do końca poznany. Polega na wydzielaniu się kropelek oleju na powierzchni szminki. Przyczyną pojawiania się kropelek oleju na powierzchni jest migracja oleju z wewnątrz sztyftu na powierzchnię pod wpływem zmian temperatury i wilgotności otoczenia. Zjawisko to związane jest z dyfuzją i zjawiskami kapilarnymi. Powiązane jest z defektami w sieci i uszkodzeniami produktu. Może prowadzić do zmian w teksturze i jakości produktu. [165], [166]

Sztyft szminki zbudowany jest z matrycy woskowej, w której jest zamknięty płynny olej. Struktura przypomina sztywną gąbkę. Gdy sieć woskowa nie jest w stanie zatrzymać oleju zaczyna on migrować na powierzchnię sztyftu. Skłonność sztyftu do „pocenia” może zależeć zarówno od kompozycji składników, od parametrów procesu oraz od warunków przechowywania. [11] Zebrano i przebadano (GC) krople wypocone na powierzchni sztyftu. W składzie odnaleziono nie tylko płynny olej użyty w formulacji ale również niewielką ilość składników pochodzących z wosku, tworzącego matrycę woskową. Składnik „wypłukany” z produktu zżelowanego woskiem candelilla to estry C_{24} - C_{42} . Są one składnikami z wosku candelilla. [165]

10.1 „Gęstość” matrycy woskowej

Właściwości wiązania oleju są większe dla oleożeli z „gęściejszą” matrycą woskową. Efekt „wypacania” jest mniejszy, gdy struktura jest gęsta i zwarta, większy w przypadku luźnej matrycy. Zaobserwowano mniej kropli oleju na powierzchni w przypadku sztyftu utworzonego przez wosk parafinowy niż przez candelilla. Woski parafinowe tworzą bardziej zwartą strukturę w porównaniu z woskiem candelilla. [165] Im więcej wosku, tym bardziej gęsta i zwarta sieć krystaliczna, tym mniejsza ilość kropli oleju na powierzchni. Szminka z 70% wosku candelilla „pociła” się bardziej niż podobna, ale z 85%. [165] Efekt zagęszczenia struktury możemy uzyskać zwiększając ilość wosku lub modyfikując parametry chłodzenia. Im szybsze chłodzenie masy, tym mniejsze kryształy powstają, matryca jest gęściejsza. Żel utworzony w niższej temperaturze jest bardziej zwarty i mocniejszy. Sieć, która tworzy się w wyższej temperaturze, jest luźniejsza. (preferowany jest przyrost w jednym kierunku, powstaje więcej długich włókien, jest mniej połączeń między kryształami). [82] Im szybsze mieszanie tym

więcej, mniejszych kryształów powstaje, tym większa jest zawartość stałych lipidów.[16],[88] Pory, pęknięcia i uszkodzenia są miejscem zwiększonej migracji oleju z wnętrza na powierzchnię produktu.[119]

W jednym z badań zaobserwowano odwrotną zależność. Autorzy stwierdzili, że im luźniejsza struktura woskowa w szmince, tym synereza jest mniejsza. Tłumaczyli ten fakt większymi przestrzeniami pomiędzy matrycą woskową. Olej zatrzymywany w mniejszych przestrzeniach był łatwiej wypychany na powierzchnię pod wpływem zmian temperatury. Zaproponowali, że bardziej korzystne jest powolne chłodzenie niż szybkie.[11]

10.2 Częstki stałe (wilgotność i temperatura otoczenia)

Na proces synerezy mają wpływ cząstki stałe zatopione w lipidowej matrycy. Im większe tym większe pory/kanaliki powstają i tym większa jest migracja oleju na powierzchnię. Na przykład czekolada z cząstkami o wielkości 50 μm charakteryzuje się większą synerezą niż ta z cząstkami o wielkości 18 μm . Czekolada z amorficznym cukrem tworzy bardziej zwartą i odporną na synerezę strukturę.[119]

Dodatek pigmentów do bazy szminki ma wpływ na rozmiar matrycy woskowej. Zaobserwowano różnice dla pigmentów organicznych i nieorganicznych. Bez względu na rodzaj pigmentu, w każdym przypadku następowało osłabienie siły wiązań pomiędzy woskiem a olejem, następował wzrost efektu synerezy. Dla pigmentów mineralnych matryca była luźniejsza, dla organicznych bardziej zwarta. Pomadki z pigmentami nieorganicznymi, dużo bardziej się 'pociły' niż te z pigmentami organicznymi.[11]

W przypadku cząstek stałych dodatkowe znaczenie wydaje się mieć zawartość wilgoci. Czerwone pigmenty organiczne zwiększają wypacanie oleju przy wilgotności względnej około 89%. Proces ten nie wystąpił przy wilgotności 22% i 50%. Efekt wypacania nie wystąpił przy sztyfcie z pigmentami mineralnymi: dwutlenkiem tytanu i czarnym tlenku żelaza, co powiązano z higroskopijnością pigmentów. Pigmenty organiczne są bardziej higroskopijne niż pigmenty mineralne. Im bardziej higroskopijny pigment, tym większy efekt wypacania oleju. Podobnie sprawa wygląda z wypełniaczami i składnikami higroskopijnymi. Ustalono, że zawartość wody w szmince powyżej 0,35% powoduje efekt pocenia się szminki. Im bardziej higroskopijna szminka, tym więcej kropli na powierzchni. Absorpcja wilgoci z otoczenia uruchamia proces wypacania oleju. Zaproponowano mechanizm wypacania. Wraz ze wzrastającą temperaturą i wilgotnością względną otoczenia krople oleju migrują kanalikami sieci krystalicznej w wyniku ekspansji (rozprężania) oleju w sieci lub wypychania oleju przez zaabsorbowaną przez higroskopijne

składniki szminki wodę. Utrzymywanie odpowiedniej zawartości wilgoci w szmince i odpowiednia lipofilowość wosku i oleju, mogą mieć znaczenie przy zjawisku pocenia się.[165]

Zaobserwowano znaczący wpływ temperatury otoczenia na wypacanie oleju. Wzrost temperatury powoduje pojawienie się kropeł oleju, które po obniżeniu temperatury znikają, aby się znów pojawić wraz ze wzrostem temperatury. Graniczną temperaturą jest około 20°C, poniżej której wypacanie nie występuje.[165]

10.3 Obecność wyższych kwasów tłuszczowych

Powstawanie krystalicznego nalotu na powierzchni jest powiązane z rozpuszczalnością wyższych kwasów tłuszczowych w oleju. Potwierdzono wpływ zawartości kwasu stearynowego na efekt „kwitnienia” lipidów.

Zaproponowano następujący mechanizm[165]:

- 1) Rozpuszczenie wyższych kwasów tłuszczowych w oleju.
- 2) Migracja rozpuszczonych kwasów wraz z olejem na powierzchnię.
- 3) Krystalizacja kwasu na powierzchni sztyftu w postaci białego nalotu.

Im większe stężenie kwasu w formulacji, tym większy nalot na powierzchni sztyftu. Badania GC zdjętego nalotu potwierdziły obecność kwasu stearynowego. Na efekt kwitnienia będzie miał wpływ układ woskowo-olejowy. Potwierdzono, że oleje o niskiej rozpuszczalności kwasu stearynowego, poniżej 0,5% (w/w) wywołują efekt kwitnienia. Niektóre woski dodatkowo zmniejszają rozpuszczalność kwasu stearynowego w układzie.

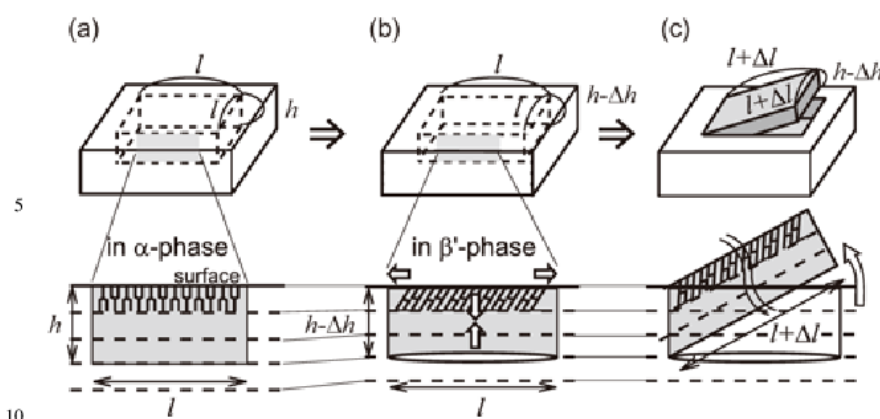
Brak kwasu stearynowego w formulacji nie wyklucza efektu „kwitnienia”, ale na pewno współuczestniczy on w procesie. Nie potwierdzono wpływu pigmentów i wilgotności względnej otoczenia na efekt „kwitnienia”.[165]

10.4 Temperatura i dodatki

Wydaje się, że efekt kwitnienia jest ściśle powiązany z powstawaniem wydłużonych kryształów. Polimorfizm wosków jest czynnikiem determinującym mechanizm kwitnienia. Zdjęcia SEM potwierdziły, że kryształy kwasu stearynowego, tworzące nalot na powierzchni sztyftu miały kształt dendrytyczny. Kwas stearynowy może występować w trzech formach krystalicznych: α , β' , β . α , β' jest metastabilna, a β stabilna. Kryształy na powierzchni sztyftu mogą być w formie α . Kryształy są wydłużone w jednym kierunku. Dodatek woskowego estru sacharozy zmienia zachowanie krystalizacyjne kwasu stearynowego, sprawił, że kryształy „rosły” równomiernie w każdym z kierunków.[165]

Zbadano wpływ szybkości chłodzenia sztyftu na efekt kwitnienia. Im szybsze chłodzenie tym efekt kwitnienia większy. Wolno chłodzone sztyfty były wolne od nalotu. Podczas szybkiego chłodzenia tworzyły się drobne kryształy w metastabilnej formie α . Podczas powolnego chłodzenia powstają stabilne kryształy kwasu stearynowego w formie β . Niestabilne kryształy są bardziej podatne do przemian, co sprzyja pojawieniu się nalotu.[165]

Przemiany polimorficzne są przyczyną fat blooming w przypadku tristearynianu glicerolu. W trakcie przejścia z formy α do β' zmieniają się wymiary nanopłytki. Cząsteczki w dwuwarstwie przechylają się, zmniejsza się grubość płytki, a zwiększa się długość. Nanopłytki przestają się mieścić, powstaje pęknięcie, płatek złuszcza się na powierzchni (Rysunek 38).[167]



Rysunek 38. Jedna z teorii tłumacząca efekt „fat bloomig”[167]

Niekorzystny efekt synergii i tworzenia się krystalicznego nalotu można ograniczyć poprzez łączenie wosków i olejów o podobnej polarności. Pomóc może także stosowanie wosków o rozgałęzionej strukturze, emolientów o wyższej lepkości oraz stosowanie emulgatorów o niskim HLB.[168] Z literatury znany jest pozytywny wpływ dodatku wybranych emulgatorów. Przykładem takiego działania jest dodatek lecytyny, który pozwala opóźnić lub częściowo wyeliminować efekt synergii. Emulgatory mają wpływ na kompatybilizowanie składników w mieszance, na proces krystalizacji wosków, wiązanie oleju i zapobieganie migracji oleju na powierzchnię.[7],[54],[58],[59],[106],[107],[117],[118] Potwierdzono wpływ woskowych estrów sacharozy na efekt kwitnienia. Dodatek 0,5% zahamował tworzenie się niepożądanego nalotu. Powiązano ten fakt z dwukrotnym zwiększeniem rozpuszczalności kwasu stearynowego w użytym w formulacji oleju w temperaturze 25°C, po zastosowaniu woskowego dodatku estru sacharozy.[165]

Najmniej narażonymi na pocenie produktami do ust są konturówki, których skład bogaty w proszki, ciała stałe i woski oraz często nieco inny mechanizm produkcji zapobiega migracji olejów do powierzchni sztyftu.[169]

11 Kwitnienie lipidów w czekoladzie

Nie ma zbyt wielu publikacji na temat efektu kwitnienia lipidów w kosmetykach. Można znaleźć podobieństwa strukturalne pomiędzy szminką a czekoladą, warto więc przeanalizować ten problem w analogii do czekolady. Na powierzchni czekolady bardzo często możemy zaobserwować szary, krystaliczny nalot.[156] Zjawisko to jest badane od wielu dekad, jednak jego mechanizm nadal nie jest do końca wyjaśniony.[117],[170] Najprawdopodobniej powiązany jest z migracją mniej stabilnych triglicerydów na powierzchnię i przemianami polimorficznymi w maśle kakaowym.[23],[60],[119]

Są dwie główne teorie próbujące wyjaśnić proces „fat blooming” w czekoladzie. Jedną z nich to przemiany polimorficzne masła kakaowego, druga związana z separacją faz. W pierwszej mniej stabilne polimorficzne kryształy masła kakaowego przekształcają się w bardziej stabilne. Teoria separacji faz jest oparta na różnicach temperatur topnienia triglicerydów zawartych w maśle kakaowym oraz niekompatybilnością użytych tłuszczów.[117] W podwyższonych temperaturach trójglicerydy o niższej temperaturze topnienia mogą zostać „wyciśnięte” z masy czekolady na jej powierzchnię, aby następnie wykryształizować w najbardziej stabilnej postaci, pojawiając się w postaci wykwitów.[171]

11.1 Czynniki mające wpływ na efekt kwitnienia lipidów w czekoladzie

Wzrost temperatury, duża wilgotność, upływ czasu to czynniki, które mają wpływ na starzenie się czekolady.[171],[172] Największy wpływ na „fat blooming” wydaje się mieć temperatura. Przechowywanie czekolady w temperaturze poniżej temperatury 18°C znacząco ogranicza ten proces. Temperatura powyżej 30°C przyspiesza pojawienie się nalotu na powierzchni czekolady.[173] Im wyższa temperatura tym krystalizacja jest mniejsza, zwiększa się migracja oleju. Co ciekawe osad na powierzchni czekolady jest największy w temperaturze około 20°C. W wyższej temperaturze część kryształów się topi i nalot znika.[119] Znaczące wydają się cykliczne zmiany temperatur. Fluktuacja w czasookresie 3 godzin nie ma dużego wpływu. Zmiany temperatury trwające 7 i 11 godzin przyspieszają „fat blooming”. Wahania temperatury wywołują zmiany SFC (ang. solid fat content) i zmiany w rozpuszczalności wysokotopliwych tłuszczów w niskotopliwych. Zmiany te powodują zmniejszenie lepkości niskotopliwych tłuszczów, w których rozpuszczone są te wysokotopliwe, co sprzyja migracji na zewnątrz i krystalizacji na powierzchni. Ponieważ wahania temperatury przy powierzchni są największe, ciekłe tłuszcze są „wypompowywane” na powierzchnię w wyniku zjawisk kapilarnych i dyfuzji. Kryształy rekrystalizują na powierzchni w wyniku zmian rozpuszczalności i fluktuacji SFC. Aby wykwit był widoczny kryształy muszą mieć kształt igieł lub kolców.[156]

Na „fat blooming” w czekoladzie ma również wpływ zawartość stałych lipidów. Duża zawartość stałych lipidów SFC w czekoladzie zmniejsza zjawisko synerezy. Im więcej płynnych tłuszczów tym więcej rozpuszczonych w nich lipidów o wysokiej temperaturze topnienia. Migrują one wraz z płynnymi lipidami na powierzchnię, gdzie mogą krystalizować. Zwiększenie SFC jest powiązane ze zwiększeniem lepkości całego układu, co wpływa na większą odporność na migrację oleju, poprzez zmniejszenie zjawisk kapilarnych i dyfuzji.[156] Podobne działanie mają składniki żelujące oleje. Postrzegane są one jako składniki hamujące efekt wypacania się oleju.[172]

12 Metody badawcze stosowane do charakteryzacji właściwości szminek

W zależności od producenta, gotowa pomadka jest poddawana różnym testom. Wśród często stosowanych należy wymienić:

- 1) kontrolę temperatury topnienia,
- 2) stabilność termiczna,
- 3) twardość, wytrzymałość mechaniczna,
- 4) kontrola jakości partii produkcyjnych.

12.1 Kontrola temperatury topnienia

Temperatura topnienia pomadek jest stosowana w celu potwierdzenia stabilności układu w temperaturze użytkowania i magazynowania produktu. Może nam również wskazać różnice w wzajemnych oddziaływaniach kryształów w sieci krystalicznej.[13] Temperatura topnienia pomadki powinna wynosić 55–65°C. Jest wiele metod określających temperaturę topnienia szminek. Często stosowana metoda polega na umieszczeniu masy szminki w wąskiej kapilarze, następnie podgrzewanie jej aż do momentu, gdy na dole kapilary pojawi się kropla roztopionej masy. W praktyce przemysłowej używane są automatyczne aparaty do pomiaru temperatury topnienia.[47]

12.2 Skaningowa kalorymetria różnicowa

Temperatury topnienia mogą być badane dzięki zastosowaniu DSC (ang. Differential Scanning Calorimetry). Różnicowa kalorymetria skaningowa jest jedną z podstawowych technik analizy termicznej. Pozwala zbadać niewidoczne dla ludzkiego oka zmiany termiczne zachodzące w próbce.[88] W wyniku zachodzącej przemiany w badanej próbce energia cieplna jest pochłaniana lub uwalniana. Zmiany te są rejestrowane przez DSC w funkcji czasu i temperatury. Możemy zmierzyć efekt przemian endotermicznych (ciepło wpływa do próbki), np. topnienie, odwodnienie lub egzotermicznych (ciepło wypływa z próbki) takich jak: krystalizacja, sieciowanie.[174],[175]

DSC jest techniką szeroko stosowaną w badaniu polimerów. Dzięki niej możemy oznaczyć temperaturę topnienia, przemian polimorficznych, temperaturę zeszklenia, ciepło właściwe topnienia

i krystalizacji. Przy badaniach polimerów wykorzystywana może być do opisu „historii termicznej” próbki.[176] W mieszaninach o podobnych składnikach wyniki badania DSC są trudne do interpretacji. Przejścia fazowe mogą się nakładać na siebie, przez co są trudne do interpretacji.[177]

Interpretacja pomiarów DSC układów woskowo-olejowych, typu szminka nie jest proste. Każdy z użytych surowców jest mieszaniną wielu składników. Pojedyncze woski dają wyraźne, ostre sygnały dzięki czemu łatwo je scharakteryzować. Sygnałów jest zazwyczaj kilka, jako że są one złożonymi substancjami. Na krzywych topnienia mogą pojawić się niewielkie wzniesienia, zapady i nieregularności. W przypadku szminek, które są mieszaninami wielu wosków nie jest możliwe przypisanie zmian termicznych pojedynczemu składnikowi.[178]

Termogram grzania szminek może pokazywać jeden szeroki pik lub kilka mniejszych, oddzielnych pików. Istnienie wielu pików nie jest do końca wyjaśnione. Prawdopodobnie powiązane jest z zawartością składników o różnych temperaturach topnienia. Pik w zakresie temperatur od 0–30°C może pochodzić od topnienia olejów, niskotopliwych masel lub od niestabilnych postaci polimorficznych. Kolejny pik (powyżej 30°C) może wskazywać na niskotopliwe woski i twarde tłuszcze. Trzeci pik (powyżej 45°C) to z kolei wysokotopliwe woski tworzące strukturę krystaliczną.[178]

Jeden szeroki pik świadczy o zmianach w krystaliczności w obrębie mieszaniny składników. Pomiędzy woskami, olejami i masłami może dochodzić do zjawisk takich jak: spiekanie, jednoczesna krystalizacja lub współkrystalizacja.[178]

Termogram pierwszego grzania zazwyczaj różni się od drugiego grzania. Trzecie grzanie przebiega bez zmian w stosunku do drugiego grzania.[178]

W przypadku szminek ważne będą następujące parametry: entalpia przemiany, temperatura początkowa przemiany, liczba pików, temperatury topnienia poszczególnych przemian. Mają one przełożenie na właściwości aplikacyjne i fizyko-chemiczne szminki.[178]

Im wyższa entalpia topnienia, tym mocniejsza sieć krystaliczna. Wysoka temperatura topnienia głównego pików będzie świadczyć o odporności sztyftu na podwyższoną temperaturę. Wysoka entalpia topnienia i wysoka temperatura topnienia świadczą o dużej stabilności sztyftu.[178]

Temperatura początkowa charakteryzuje temperaturę mięknięcia sztyftu. Idealna powinna być zbliżona do temperatury ust. Ogólnie rzecz biorąc, szeroki zakres temperatur topnienia jest korzystny. Szminka musi zmięknąć na ustach na początku aplikacji, nie może się jednak całkowicie stopić, aby po przyklejeniu do warg zachowała swoją integralność przez kilka godzin. Im mniejsza temperatura topnienia, tym łatwiej nanieść szminkę na usta, im wyższa, tym będzie trwalsza na wargach. Poza tym szminka musi być stabilna podczas

przechowywania i zachować swój kształt w podwyższonych temperaturach, np. latem. Idealny zakres temperatur topnienia dla szminek to około 55–75°C (maksimum pik).[178]

Modulowane DSC (MDSC) jest metodą która pozwala na rozdzielenie przemian odwracalnych i nieodwracalnych.[175] MDSC wykorzystuje jednocześnie dwie szybkości ogrzewania: liniową, która dostarcza te same informacje, co konwencjonalna DSC oraz sinusoidalną, która umożliwia rozróżnienie między odwracalnymi przemianami termicznymi od nieodwracalnych. W przypadku układów lipidowych jako przemiany odwracalne rejestrowane są endotermiczne piki przemian powstające w wyniku częściowego topnienia wosków. Przemiany te mogą ulec odwróceniu poprzez ponowną krystalizację. Jest ona możliwa dzięki obecności kryształów o wyższej temperaturze topnienia, które stanowią zarodki krystalizacji. W niektórych przypadkach rekrytalizacja nie przebiega zbyt szybko z powodu zbyt małego przechłodzenia. Krystalizację opisuje egzotermiczny pik przemiany nieodwracalnej.[175],[176]

12.3 Stabilność termiczna

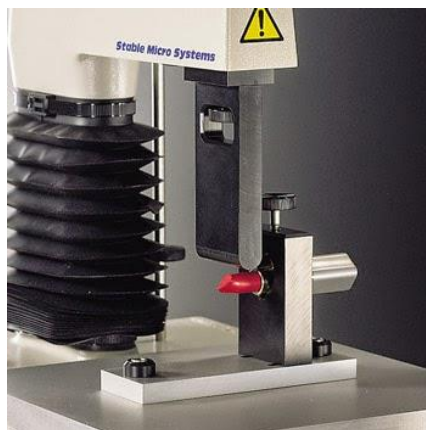
Jest to właściwość, która potwierdza, że szminka posiada wszelkie właściwości użytkowe w temperaturach, w których będzie używana i sprzedawana. Gotowy produkt dodatkowo musi „wytrzymać” temperatury w trakcie transportu i magazynowania w miejscu sprzedaży. Temperatury, w których szminka może być przechowywana mogą się wahać -25–55°C. Aby potwierdzić stabilność produktu w wyżej wymienionych warunkach przeprowadza się testy temperaturowe.[47]

Testy temperaturowe:

- 1) Stabilność szminki potwierdza się poprzez umieszczenie jej w pozycji horyzontalnej w komorach o stałych temperaturach: 25, 35, 45 i 55°C. Jako próbkę wzorcową stosuje się szminkę przechowywaną w temperaturze 25°C. Próbkę tę poddaje się dodatkowej ocenie pod kątem zmian w twardości i w teksturze po 6 miesiącach.
- 2) Sztyft nie powinien ulec zniekształceniu ani przekrzywieniu w oprawce po 24 h w 55°C.
- 3) Sztyft nie powinien ulec zniekształceniu i być stabilny w 45°C przez dwa miesiące.
- 4) Sztyft powinien nadawać się do użytku po dwóch miesiącach przechowywania w 35°C.[47]
- 5) Niskotemperaturowy test w -25°C przez 2 miesiące lub badanie cykliczne w zmiennych temperaturach -25°C i +25°C. Każdy z cykli powinien trwać przynajmniej 24 h i powtórzony około 20 razy. Test ma na celu wychwycenie zmian na powierzchni sztyftu pod kątem pojawiania się kryształów.[47]

12.4 Wytrzymałość mechaniczna

Szminka w trakcie standardowego stosowania i podczas transportu nie może ulegać złamaniu. Dlatego musi mieć też odpowiednią twardość. Dawna metoda badania wytrzymałości mechanicznej polegała na umieszczeniu na sztyfcie pozostającym na podwyższeniu, w pozycji horyzontalnej ciężarków o różnej masie, w kolejności od malejącej do rosnącej, przez jedną minutę.[47] Obecnie możliwy jest zakup na rynku urządzeń (Rysunek 39), które dokonują pomiaru w sposób automatyczny, określając siłę potrzebną do złamania sztyftu.[51]



Rysunek 39. Analizator tekstury TA. XT plus firmy Stable Micro Systems.

12.5 Właściwości reologiczne

Badania reologiczne służą do określenia lepkości. Lepkość jest zazwyczaj mierzona w zależności temperatury lub szybkości ścinania. Jest miarą oporu wewnętrznego materiału poddanego odkształceniom pod wpływem przyłożonego naprężenia. Badanie lepkości jest wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym ze względu na możliwe bezpośrednie przełożenie na badanie właściwości aplikacyjnych.[47] Trzeba jednak pamiętać, że pomiary reologiczne nie są w stanie zastąpić badań przeprowadzonych na panelu wyszkolonych probantów.[179]

Ważnym parametrem w reologii jest granica płynięcia. Definiuje się ją poprzez najmniejsze graniczne naprężenie styczne potrzebne do wywołania przepływu. Produkt kosmetyczny powyżej granicy płynięcia jest ciałem stałym, a poniżej zachowuje się jak ciecz.

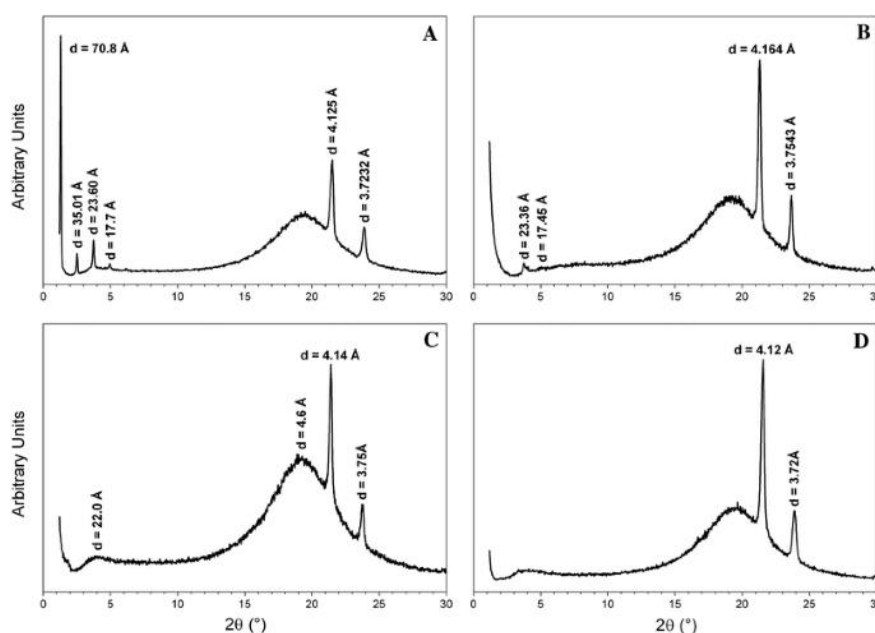
Lepkość szminki w temperaturze przechowywania musi być odpowiednio wysoka, aby powstał sztyft. Pod wpływem sił mechanicznych lepkość powinna zmaleć tak aby dała się nanieść na usta. Lepkość z kolei na ustach, w temperaturze 36°C, musi być na tyle duża, aby szminka nie wypływała poza kontur ust. Szminki są materiałami lepkosprężystymi, często wykazują właściwości tiksotropowe, co ułatwia aplikację.[178]

Do określania właściwości kosmetyku stosowany jest również parametr modułu sprężystości i granicy plastyczności. Na ich podstawie możemy określić właściwości tarcia

i nanoszenia szminki na usta. Nie jest możliwe opisanie przy pomocy reologii wszystkich odczuć sensorycznych konsumentów przy stosowaniu kosmetyku.

12.6 Rentgenografia strukturalna

Rentgenografia strukturalna może być stosowana w celu zbadania stopnia krystaliczności i wewnętrznej struktury oleożelu.[32] Przy pomocy badania XRD możliwe jest odróżnienie form polimorficznych,[165],[162] jak również zbadanie grubości lamelli.[24] Woski najczęściej stosowane w kosmetykach sztyftowych takie jak: ryżowy, candelilla, carnauba, pszczeli, słonecznikowy dają sygnały przy około 4,1 i 3,7 Å, co jest powiązane z odmianą polimorficzną β' , czyli odpowiada rombowemu prostopadłemu upakowaniu cząsteczek.[16],[35]



Rysunek 40. XRD wosków: a) ryżowy, b) słonecznikowy, c) candelilla, d) carnauba [35]

12.7 Metody przyspieszonych badań starzeniowych

Zanim kosmetyk zostanie dopuszczony do produkcji i sprzedaży producent musi mieć pewność, że produkt jest bezpieczny dla konsumenta, stabilny i nadający się do użytku podczas standardowych warunków transportu, przechowywania i stosowania.[180]

Kosmetyk podlega prawom fizyki i bez względu na to jaką ma formację, zmienia się w czasie.[181] Parametry, które mogą świadczyć o niestabilności to na przykład: procent rozkładu substancji czynnej, ubytek wody, zmiana całkowitej zawartości części stałych. Chemik formulator może jedynie próbować te zmiany spowolnić, tak aby były niezauważalne przez konsumenta.[181] Musi ponadto pamiętać, że kosmetyk ma ładnie wyglądać i pachnieć za każdym razem gdy konsument go używa.[46]

Testy stabilności w czasie rzeczywistym opóźniają wejście na rynek i nie są akceptowane przez firmy produkcyjne. Aby czas ten skrócić stosuje się przyspieszone testy starzeniowe. Programy badań są różne w różnych firmach i są wynikiem wielu lat prób i błędów. Są aktualizowane na bieżąco wraz z wynikami kolejnych doświadczeń. Testy stabilności służą do oceny produktu i zmian w obrębie jego kluczowych parametrów. Aby testy były użyteczne ważne jest ustalenie krytycznych parametrów oraz stopnia akceptowalnych zmian.[46],[180]

Aby przyspieszyć proces starzenia się kosmetyku stosuje się różne metody stresogenne. Kosmetyki poddawane są działaniu warunków takich jak: podgrzewanie, zamrażanie, wirowanie z dużą prędkością. Pozwalają one w krótszym czasie przewidzieć zachowanie produktu w całym okresie terminu trwałości.[181] Próbkę są przechowywane w warunkach stworzonych w celu przyspieszenia wszelkich zmian zachodzących w „normalnych” warunkach. Badania mają na celu sprawdzenie stabilności produktu pod wpływem działania czynników takich jak: podwyższona temperatura, ekspozycja na światło, wilgotność, pH, tlen. W celu przyspieszenia degradacji zaleca się stosować tylko jeden z czynników stresogennych jednocześnie.[180] Zbyt drastyczne parametry będą powodować zmiany, które nigdy nie zajdą w „normalnych” warunkach.[182]

Przed wstawieniem próbek na testy warto przeanalizować, na podstawie wcześniejszych doświadczeń, szanse na stabilność produktu. W pierwszym kroku należy wytypować składniki, które mogą mieć największy wpływ na stabilność. Pozwoli to na wybór z kilku kandydatów najlepiej rokujących próbek. Znając skład i formę produktu możemy następnie spróbować przewidzieć w jakich warunkach będzie on transportowany i sprzedawany (kraje o różnych klimatach) oraz jakie czynniki mogą powodować zmiany chemiczne lub fizyczne w produkcie.[180]

Przy ocenie stabilności produktu bierze się pod uwagę dwa aspekty:

1. stabilność masy produktu
2. kompatybilność masy z opakowaniem.

Stabilność masy produktu jest sprawdzana w neutralnym, nie wchodzącym w interakcje z produktem opakowaniu, chroniącym go od warunków zewnętrznych. Dopiero tak sprawdzony produkt powinien być poddawany testom na kompatybilność produktu z opakowaniem.[183]

Produkty kosmetyczne są oceniane subiektywnie. Oprócz ocen liczbowych możemy stosować skalę określeń, np.: ledwo dostrzegalne, niewielkie, odrębne, wyraźne, bardzo wyraźne. Ocenianie mogą być: wygląd, kolor, zapach, konsystencja. Produkty kosmetyczne są oceniane na podstawie porównania z próbką kontrolną.[182]

Najczęściej stosowanym testem jest przechowywanie produktów w podwyższonej temperaturze, dzięki której zmiany chemiczne i fizyczne zachodzą szybciej i możemy uzyskać więcej informacji w krótszym czasie.[182] Podwyższenie temperatury o 10°C podwaja

szybkość reakcji. Takie przybliżenie jest mało przydatne w przypadku kosmetyków, ze względu na fakt, że w temperaturach znacznie odbiegających od „normalnych”, powyżej 45°C, często zachodzą zmiany, które nigdy nie zachodzą w trakcie przechowywania kosmetyków. Produkt kosmetyczny pomimo tego że będzie stabilny chemicznie w 70–80°C nie będzie najprawdopodobniej stabilny fizycznie, co zafałszuje wyniki.[182] Podwyższona temperatura to parametr przed którym opakowanie nie jest w stanie uchronić kosmetyku. Szczelne, nieprzezroczyste szklane opakowanie osłania masę przed działaniem światła, tlenu i wilgoci.[180]

Sugerowane warunki przechowywania próbek to na przykład: 4, 20 lub 25, 37, 47°C. Można również stosować schemat: 20, 30, 40 lub 25, 35, 50°C. Ważne, aby próbki były przechowywane przynajmniej w trzech znacznie różnych temperaturach. Czas przechowywania próbek, to odpowiednio:

dla 4°C i temperatury pokojowej (20 i 25°C) – przez cały okres trwałości kosmetyku

dla 37°C – 3–6 miesięcy

dla 47°C – 1–3 miesięcy.

Użyteczne są również testy cyklicznych zmian temperatury.[182] Testy w warunkach cyklicznych zmian temperatury, np. w 24 h cyklach w temperaturze pokojowej i 45°C, ujawniają nieprawidłowości szybciej niż te przechowywane w stałej temperaturze.[182] Wszystkie produkty typu: roztwory, emulsje, kremy i wszystkie inne produkty płynne lub półstałe wymagają przeprowadzenia testów zamrażania i rozmrażania. Sugerowana minimalna liczba cykli to 6. Pozytywny wynik testu świadczy o stabilności emulsji, tendencji do krystalizacji, sedymentacji lub zmętnienia, oraz o odwracalności tych zmian. Zmiany, które nie cofają się, na przykład separacja emulsji eliminują produkt.[182]

Na podstawie analizy wyników badań stabilności chemik formulator ustala termin ważności kosmetyku. Sposób określania terminu ważności w przemyśle kosmetycznym nie jest sformalizowany ani narzucony przez przepisy. Pewne oznaki niestabilności w wyniku zmian fizycznych mogą być akceptowane, tak długo jak nie wpływają na satysfakcję klienta.[180],[181]

Chociaż testy starzeniowe dostarczają wielu użytecznych informacji o produkcie, ich pozytywne wyniki nie gwarantują trwałości kosmetyku przez cały okres użytkowania. Są jednak istotną wskazówką dotyczącą tego, jakie problemy mogą wystąpić i jak można im zapobiegać.[46]

13 Podsumowanie i wnioski z części literaturowej

Na podstawie przeprowadzonych badań literaturowych można stwierdzić, że sztyftowy produkt kosmetyczny to stop woskowo-olejowy wykazujący cechy krystaliczne. Podczas procesu produkcyjnego zachodzą procesy krystalizacji i żelowania olejów. Wewnątrz sztyftu tworzy się trójwymiarowa sieć krystaliczna, która buduje mocną, stałą strukturę.

Kosmetyczne produkty lipidowe po zakończonej produkcji znajdują się w stanie termodynamicznie metastabilnym. Rekrystalizacja i przebudowa struktury wewnętrznej trwają przez cały okres życia produktu. Produkt ulega naturalnym przemianom starzenia. W zależności od czynników zewnętrznych w jakich będzie przechowywany i transportowany, zmiany struktury wewnętrznej oraz konwersja do formy stabilnej może prowadzić do zmian w funkcjonalności i wyglądzie powierzchni. Przemiany te przebiegają zgodnie z prawami termodynamiki, nie można ich całkowicie wyłączyć, należy je jak najbardziej spowolnić.

Trudnym do rozwiązania problemem w przypadku sztyftów jest efekt synerезy i kwitnienia lipidów. Na powierzchni pojawiają się krople oleju, narasta szary nalot. Tak zmienione produkty nie znajdują nabywców, ponieważ wyglądają nieestetycznie i kojarzone są z zepsuciem. Aby zachować oczekiwane właściwości przez cały okres życia możemy sterować parametrami procesu wytwarzania lub zastosować odpowiednie mieszanki składników lub dodatków. Mają one wpływ zarówno na proces krystalizacji jak i starzenia się produktu w trakcie całego „życia”.

Na rynku dostępna jest ogromna liczba surowców kosmetycznych. Rzadko są one indywiduami chemicznymi, najczęściej stanowią mieszaninę kilku a nawet kilkunastu składników. Surowce użyte do produkcji kosmetyków muszą być bezpieczne i nie stanowić zagrożenia dla konsumenta w zakładanych warunkach i sposobach stosowania. Tylko niektóre są ograniczone poziomami stężenia, np. konserwanty, zapachy, filtry UV. Składy kosmetyków nie podlegają ściśle określonym normom w związku z tym ilość kombinacji jest praktycznie nieograniczona. Nie jest możliwe przewidzenie i przebadanie wszystkich połączeń. Warto jednak sprawdzić omówione składniki pod kątem wpływu na krystalizację i stabilność kosmetycznego produktu sztyftowego.

Najbardziej obiecujące wydają się składniki działające na poziomie nanostruktury. Mogą one zmieniać szybkość krystalizacji, wielkość i rodzaj kryształów, a tym samym wpływać na strukturę mikro- i makrokrystaliczną sztyftu. Szczególnie interesujące są składniki o właściwościach amfifilowych tworzące struktury supramolekularne i mające wpływ na krystalizację wosków. Budowa sieci krystalicznej na każdym poziomie, poczynając od nanopłytek, poprzez agregaty aż po trójwymiarową sieć krystaliczną może mieć wpływ na zahamowanie procesu synerезy i efektu kwitnienia lipidów. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi należy kierować się budową

strukturalną składników i jej dopasowaniem do nanostruktury sztyftu. Dodatkowo postanowiono zbadać wpływ mikrowypełniaczy o różnych właściwościach fizyko-chemicznych, na strukturę krystaliczną, właściwości i starzenie się szminek.

Istnieje wiele narzędzi do badania i kontroli zachodzących zmian. Efekt starzenia kosmetyku można przyspieszyć poprzez zaplanowanie odpowiednich testów starzeniowych. W tym celu przechowuje się kosmetyk w komorach o podwyższonej temperaturze.

Do badań nad skutecznością działania na strukturę sztyftu wymienionych składników może służyć pomiar DSC, kąt zwilżania powierzchni, XRD. Do oceny zmian na powierzchni sztyftu można wykorzystać mikroskop cyfrowy i skaningowy mikroskop elektronowy. Informację na temat właściwości struktury sztyftu można uzyskać poprzez badania odporności na złamanie oraz pomiary reologiczne.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

14 Materiały i odczynniki

Tabela 3 Zestawienie zastosowanych materiałów i odczynników

Odczynnik		źródło
Nazwa handlowa	INCI	
Antaron V216	VP/Hexadecene Copolymer	Ashland
Antracine BHT	BHT (Butylohydroksytoluen)	Jan Dekker
Amihope LL	Lauroyl Lysine	Ajinomoto
Apifil SG	PEG-8 Beeswax	Gattefose
Bentone 38 V	Steardimonium Hectorite	Elementis Specialties
Bergacare EM-16	Isopropyl Palmitate	Berg & Schmidt
Black Iron Oxide Powder E172	CI 77499 (Black Iron Oxide)	Direct Food Ingredients Ltd
Candelilla Wax	Candelilla Cera	Strahl & Pitsch
Carnauba Wax	Copernicia Cerifera Cera, Paraffin, C20-40 Alcohols, Polyethylene, Montan Cera, BHT	H. Erhard Wagner GmbH
Cera Bellina	Polyglyceryl-3 Beeswax	Koster Keunen
Cithrol DEGMS	PEG-2 Stearate	Croda Europe Ltd.
Cithrol GMS40	Glyceryl Stearate	Croda Europe Ltd.
Cithrol S20BW	Sorbeth-20 Beeswax	Croda Europe Ltd.
Cosphaderm GMCY	Glyceryl Caprylate	Cosphatec
Covabead PMMA	Polymethyl Methacrylate	Sensient Cosmetic Technologies
Covabead PMMA 2MUSI	Methyl Methacrylate Crosspolymer, Silica	Sensient Cosmetic Technologies
Covabead LH 170	Methyl Methacrylate Crosspolymer	Sensient Cosmetic Technologies
Covabead LH 85	Methyl Methacrylate Crosspolymer	Sensient Cosmetic Technologies
Dijodometan	Diiodomethane	Sigma Aldrich

DUB MSE	Methyl Stearate	Stearinerie Dubois
DUB PO	Ethylhexyl Stearate	Stearinerie Dubois
DUB SE3S	Sucrose Tristearate	Stearinerie Dubois
DUB SSIC	Isocetyl Stearoyl Stearate	Stearinerie Dubois
DUB TMTD	Tridecyl Trimellitate	Stearinerie Dubois
Dry Flo PC	Aluminum Starch Octenylsuccinate	AkzoNobel Surface Chemistry Personal Care
Dynasan 118	Tristearin	IOI Oleo GmbH
Emulium 22	Tribehenin PEG-20 Esters	Gattefose
Emulmetik 100	Lecithin	Lucas Meyer Cosmetics
Emulmetik 320	Hydrogenated Lecithin	Lucas Meyer Cosmetics
Emulmetik 950	Hydrogenated Lecithin	Lucas Meyer Cosmetics
Eutanol G	Octyldodecanol	BASF
Fiberlon 931-D1-S	Nylon-66	Sensient Cosmetic Technologies
Geoparl C Silver	Mica, CI 77891 (Titanium Dioxide)	Geotech International B.V.
Heart Fiber 15T-1MM	Nylon-6, Silica	KOBO
Imwitor PG3 DIS	Polyglyceryl-3 Diisostearate	OIO Oleo GmbH
Kahlwax 6202	Cera Microcristallina, BHT	KahlWax
KRONOS 1171	CI 77891 (Titanium Dioxide)	KRONOS
Lanolin anhydrous	Lanolin	Wujiang Fanrong Chemical Co., Ltd
Lincol BS	Butyl Stearate	Keyser&Mackay
Lipocire A	C10-18 Triglycerides	Gattefossé
Luxsil	Calcium Aluminum Borosilicate	Presperse Corporation
Magnesium Stearate	Magnesium Stearate	Merck
Microease 1132	Synthetic Wax, Microcrystalline Wax	Presperse
Mika M	Mica	Merck
Myrij 100	PEG-100 Stearate	Croda Europe Ltd.
Natpure Fiber HS 50	Cellulose, Pectin, Aqua, Hydrolyzed Vegetable Protein	Sensient Cosmetic Technologies

Naturchem GMHS	Glyceryl Trihydroxystearate	Aston Chemicals
NFW-3,6D-1T	Nylon-6, Silica	Daito Kasei Kogyo Co.
Olej rycynowy	Castor Oil	Alberdingk Boley GmbH
Palsgaard AMP 4448	Ammonium Phosphatide	Palsgaard
Paracera M	Microcrystalline Wax	Paramelt BV
Performathox 420	C20-40 Pareth-3	Aston Chemicals
PUHP 500	Boron Nitride	Saint-Gobain
Pure Ester 34	Stearyl Palmitate	Strahl&Pitch
Pure Ester 40	Stearyl Behenate	Strahl&Pitch
RFCB-10D-2R	Rayon (and) Silica (and) Carbon Black	Daito Kasei Kogyo Co.
Rheoparl ISK2	Stearoyl Inulin	Chiba Flour Milling Co.
Rheoparl KL	Dextrin Palmitate	Chiba Flour Milling Co.
Sasolwax 1800 (pastylki)	Cera Microcristallina, BHT	Sasol
Sensibead SI 175	Silica	Sensient Cosmetic Technologies
Sisterna SP-10C	Sucrose Distearate	Sisterna
Sisterna SP-30C	Sucrose Polystearate	Sisterna
Softisan 649	Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2	IOI Oleo GmbH
Span 40	Sorbitan Palmitate	Croda Europe Ltd.
Span 60	Sorbitan Stearate	Croda Europe Ltd.
Span 65	Sorbitan Tristearate	Croda Europe Ltd.
Span 85	Sorbitan Trioleate	Croda Europe Ltd.
SunPMMA – PH	Methyl Methacrylate Crosspolymer	Sunjin Beauty Science
Syntethic Mica Powder AP1250	Synthetic Fluorophlogopite	Orzeszyna, sp z o.o.
Thixicin R	Trihydroxystearin	Elementis
Unipure Black 989 HLC	CI 77499 (Black Iron Oxide), Hydrogenated Lecithin	Sensient Cosmetic Technologies
Unipure Red LC 381 HLC	CI 77491 (Red Iron Oxide), Hydrogenated Lecithin	Sensient Cosmetic Technologies

Unipure White LC 981 HLC	CI 77891 (Titanium Dioxide), Hydrogenated Lecithin	Sensient Cosmetic Technologies
Unipure Red LC 3071	CI 15850, Aluminum Hydroxide	Sensient Cosmetic Technologies
Unipure Red LC 327	CI 45410	Sensient Cosmetic Technologies
Woda demineralizowana	Water	Bell
Xiameter PMX-200	Dimethicone	Dow

15 Procedury wytwarzania szminek

15.1 Szminka odniesienia („0”)

Szminki odniesienia były otrzymywane wg następującej procedury:

1. Do szklanej zlewki o pojemności 250 ml odważyć składniki fazy A i rozpuścić w łaźni wodnej w temperaturze ok. 85–95°C.
2. Do plastikowej zlewki o pojemności 100 ml odważyć składniki fazy B i homogenizować przez 45 min (1700–1720 obr/min).
3. Do stopionej fazy A dodać fazę B i wymieszać szpatułką.
4. Dodać fazę C, dokładnie wymieszać, przy pomocy mieszadła mechanicznego, aż do uzyskania jednolitej masy (5 min, ok. 450 obr/min).
5. Masy szminek rozgrzewano do temperatur: 70, 90°C. Rozgrzane masy wylewano do form sztyftowych o temperaturze 25°C oraz 0–5°C, spryskanej uprzednio olejem Xiameter PMX 200. Po zastygnięciu sztyftu w wylewnicy, sztyfty przekładano do plastikowego opakowania na szminki dostępnego w firmie kosmetycznej Bell.

Tabela 4. Formulacja szminki odniesienia „0”

Nazwa surowca	INCI	Faza	Ilość [g]
Sasolwax 1800	Cera Microcristallina, BHT	A	5,91
Candelilla Wax	Candelilla Cera	A	6,89
Lipocire A	C10-18 Triglycerides	A	1,97
Carnauba Wax	Copernicia Cerifera Cera, Paraffin, C20-40 Alcohols, Polyethylene, Montan Cera, BHT	A	2,95
Kahlwax 6202	Cera Microcristallina, BHT	A	3,35

DUP PO	Ethylhexyl Palmitate	A	5,91
Antaron V216	VP/Hexadecene Copolymer	A	5,91
Softisan 649	Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2	A	5,91
Cosphaderm GMCY	Glyceryl Caprylate	A	0,39
Antrancine BHT	BHT	A	0,04
DUB SSIC	Isocetyl Stearoyl Stearate	A	5,91
Bergacare EM-16	Isopropyl Palmitate	A	1,58
Eutanol G	Octyldodecanol	B	7,88
DUB TMTD	Tridecyl Trimellitate	B	31,52
KRONOS 1171	CI 77891	B	1,97
Unipure Red LC 3071	CI 15850, Aluminum Hydroxide	B	1,97
Black Iron Oxide Powder E172	CI 77499	B	0,09
Unipure Red LC327	CI 45410	B	1,97
Synthetic Mica Powder AP1250	Synthetic Fluorophlogopite	C	7,88
	Suma		100,00

15.2 Szminki z dodatkiem lecytyny

Szminki z dodatkiem lecytyny były otrzymywane wg następującej procedury:

1. Do szklanej zlewki o pojemności 250 ml odważyć składniki fazy A i rozpuścić w łaźni wodnej w temperaturze ok. 85–95°C.
2. Do plastikowej zlewki o pojemności 100 ml odważyć składniki fazy B i homogenizować przez 45 min (1700–1720 obr/min).
3. Do stopionej fazy A dodać fazę B i wymieszać szpatułką.
4. Dodać fazę C, dokładnie wymieszać, przy pomocy mieszadła mechanicznego, aż do uzyskania jednolitej masy. (5 min, ok. 450 obr/min)
5. Masy szminek rozgrzewano do temperatur: 70, 90°C. Rozgrzane masy wylewano do form sztyftowych o temperaturze 24°C oraz 0–5°C, spryskanej uprzednio olejem Xiameter PMX 200. Po zastygnięciu sztyftu w wylewnicy, sztyfty przekładano do plastikowego opakowania na szminki dostępnego w firmie kosmetycznej Bell.

Tabela 5. Skład szminek z dodatkiem 0,5%, 1%, 2% lecytyny EMULMETIK 100, 320, 950

Nazwa surowca		INCI	Faza	Ilość [g]
Sasolwax 1800		Cera Microcristallina, BHT	A	5,91
Candelilla Wax		Candelilla Cera	A	6,89
Lipocire A		C10-18 Triglycerides	A	1,97
Carnauba Wax		Copernicia Cerifera Cera, Paraffin, C20-40 Alcohols, Polyethylene, Montan Cera, BHT	A	2,95
Kahlwax 6502		Cera Microcristallina, BHT	A	3,35
DUP PO		Ethylhexyl Palmitate	A	5,91
Antaron V216		VP/Hexadecene Copolymer	A	5,91
Softisan 649		Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2	A	5,91
Cosphaderm GMCY		Glyceryl Caprylate	A	0,39
Antrancine BHT		BHT	A	0,04
DUB SSIC		Isocetyl Stearoyl Stearate	A	5,91
Bergacare EM-16		Isopropyl Palmitate	A	1,58
Eutanol		Octyldodecanol	B	7,88
DUB TMTD		Tridecyl Trimellitate	B	31,52
KRONOS 1171		CI 77891	B	1,97
Unique Red LC3071		CI 15850, Aluminum Hydroxide	B	1,97
Black Iron Oxide Powder E172		CI 77499	B	0,09
Unique Red LC327		CI 45410	B	1,97
Synthetic Mica Powder		Synthetic Fluorophlogopite	C	7,88
		Suma		100,00
EMULMETIK	100	Lecithin	B	0,5 lub 1 lub 2 lub 10 (% masy końcowej)
	320	Hydrogenated Lecithin		
	950	Hydrogenated Lecithin		

15.3 Szminka z pigmentami otoczkowanymi lecytyną

Szminki z pigmentami otoczkowanymi lecytyną były otrzymywane według następującej procedury:

1. Do szklanej zlewki o pojemności 250 ml odważyć składniki fazy A i rozpuścić w łaźni wodnej w temperaturze ok. 85–95°C.
2. Do plastikowej zlewki o pojemności 100 ml odważyć składniki fazy B i homogenizować przez 45 min (1700–1720 obr/min).
3. Do stopionej fazy A dodać fazę B i wymieszać szpatułką.
4. Dodać fazę C, dokładnie wymieszać, przy pomocy mieszadła mechanicznego, aż do uzyskania jednolitej masy. (5 min, ok. 450 obr/min)
5. Masy szminek rozgrzewano do temperatur: 70, 90°C. Rozgrzane masy wylewano do form sztyftowych o temperaturze 24°C oraz 0–5°C, spryskanej uprzednio olejem Xiameter PMX 200. Po zastygnięciu sztyftu w wylewnicy, sztyfty przekładano do plastikowego opakowania na szminki dostępnego w firmie kosmetycznej Bell.

Tabela 6. Skład szminki z pigmentami otoczkowanymi lecytyną

Nazwa surowca	INCI	Faza	Ilość [g]
Sasolwax 1800	Cera Microcristallina, BHT	A	5,91
Candelilla Wax	Candelilla Cera	A	6,90
Lipocire A	C10-18 Triglycerides	A	1,97
Carnauba Wax	Copernicia Cerifera Cera, Paraffin, C20-40 Alcohols, Polyethylene, Montan Cera, BHT	A	2,96
Kahlwax 6502	Cera Microcristallina, BHT	A	3,35
DUP PO	Ethylhexyl Palmitate	A	5,91
Antaron V216	VP/Hexadecene Copolymer	A	5,91
Softisan 649	Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2	A	5,91
Cosphaderm GMCY	Glyceryl Caprylate	A	0,39
Antrancine BHT	BHT	A	0,04
DUB SSIC	Isocetyl Stearoyl Stearate	A	5,91
Bergacare EM-16	Isopropyl Palmitate	A	1,58
Eutanol	Octyldodecanol	B	7,89
DUB TMTD	Tridecyl Trimellitate	B	31,55

UNIPURE BLACK LC989 HLC	CI 77499, Hydrogenated Lecithin	B	0,09
UNIPURE WHITE LC981 HLC	CI 77891, Hydrogenated Lecithin	B	3,94
UNIPURE RED LC381 HLC	CI 77491, Hydrogenated Lecithin	B	1,97
Synthetic Mica Powder	Synthetic Fluorophlogopite	C	7,89
	Suma		100,00

15.4 Zmiany w składnikach bazowych szminki wyjściowej

Szminki, z zmienionymi składnikami bazowymi (woskami i olejami), przygotowano w następujący sposób:

1. Do szklanej zlewki o pojemności 250 ml odważyć składniki fazy A i rozpuścić w łaźni wodnej w temperaturze ok. 85–95°C.
2. Do plastikowej zlewki o pojemności 100 ml odważyć składniki fazy B i homogenizować przez 45 min (1700–1720 obr/min).
3. Do stopionej fazy A dodać fazę B i wymieszać szpatułką.
4. Dodać fazę C, dokładnie wymieszać, przy pomocy mieszadła mechanicznego, aż do uzyskania jednolitej masy. (5 min, ok. 450 obr/min)
5. Masy szminek rozgrzewano do temperatur: 70, 90°C. Rozgrzane masy wlewano do form sztyftowych o temperaturze 24°C oraz 0–5°C, spryskanej uprzednio olejem Xiameter PMX 200. Po zastygnięciu sztyftu w wylewnicy, sztyfty przekładano do plastikowego opakowania na szminki dostępnego w firmie kosmetycznej Bell.

15.4.1 Zmiany składników w fazie woskowej

Nowe składniki woskowe dodawano do fazy A, lecytynę (Emulmetik 100) do fazy B do dyspergowania pigmentów.

Tabela 7. Skład szminek ze zmienionymi surowcami w fazie woskowej

Nazwa surowca	INCI	Faza	Szminka „0” [g]	WAX1 [g]	WAX2 [g]	WAX3 [g]	WAX4 [g]	WAX4L EC [g]
Sasolwax 1800	Cera Microcristallina, BHT	A	5,91	16,00	3,10		16,00	16,00
Candelilla Wax	Candelilla Cera	A	6,89	3,10	16,00		3,10	3,10
Microease 1132	Synthetic Wax, Microcrystalline Wax	A				19,10		
Lipocire A	C10-18 Triglycerides	A	1,97	1,97	1,97			
Carnauba Wax	Copernicia Cerifera Cera, Paraffin, C20-40 Alcohols, Polyethylene, Montan Cera, BHT	A	2,95					
Kahlwax 6502	Cera Microcristallina, BHT	A	3,35					
DUP PO	Ethylhexyl Palmitate	A	5,91	5,91	5,91	5,91	5,91	5,91
Antaron V216	VP/Hexadecene Copolymer	A	5,91	5,91	5,91	5,91	5,91	5,91
Softisan 649	Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2	A	5,91	5,91	5,91	5,91	5,91	5,91
Cosphaderm GMCY	Glyceryl Caprylate	A	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
Antracine BHT	BHT	A	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
DUB SSIC	Isocetyl Stearoyl Stearate	A	5,91	5,91	5,91	5,91	5,91	5,91
Bergacare EM-16	Isopropyl Palmitate	A	1,58	1,58	1,58	1,58		
Eutanol G	Octyldodecanol	B	7,88	7,88	7,88	7,88	9,50	9,50
DUB TMTD	Tridecyl Trimellitate	B	31,52	31,52	31,52	31,52	33,49	31,52

Emulmetik 100	Lecithin	B						1,97
KRONOS 1171	CI 77891	B	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97
Unique Red LC3071	CI 15850, Aluminum Hydroxide	B	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97
Black Iron Oxide Powder E172	CI 77499	B	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
Unique Red LC327	CI 45410	B	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97
Synthetic Mica Powder AP1250	Synthetic Fluorophlogopite	C	7,88	7,88	7,88	7,88	7,88	7,88
	Suma		100,00	100,00	100,00	98,03	100,04	100,04

15.4.2 Zmiany składników w fazie olejowej

Składniki olejowe wprowadzano do fazy A lub do fazy B do dyspergowania pigmentów.

Tabela 8. Skład szminek ze zmienionymi surowcami fazy olejowej

Nazwa surowca	INCI	Faza	„0” [g]	OIL1 [g]	OIL2 [g]	OIL1LEC [g]	OIL2LEC [g]
Sasolwax 1800	Cera Microcrystallina, BHT	A	5,91	5,91	5,91	5,91	5,91
Candelilla Wax	Candelilla Cera	A	6,89	6,89	6,89	6,89	6,89
Lipocire A	C10-18 Triglycerides	A	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97
Carnauba Wax	Copernicia Cerifera Cera, Paraffin, C20-40 Alcohols, Polyethylene, Montan Cera, BHT	A	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95
Kahlwax 6502	Cera Microcrystallina, BHT	A	3,35	3,35	3,35	3,35	3,35
DUP PO	Ethylhexyl Palmitate	A	5,91	7,49	15,37	7,49	15,37
Antaron V216	VP/Hexadecene Copolymer	A	5,91	5,91	5,91	5,91	5,91
Softisan 649	Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2	A	5,91	5,91	5,91	5,91	5,91
Cosphaderm GMCY	Glyceryl Caprylate	A	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39

Antrancine BHT	BHT	A	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
DUB SSIC	Isocetyl Stearoyl Stearate	A	5,91	5,91	5,91	5,91	5,91
Bergacare EM-16	Isopropyl Palmitate	A	1,58				
Eutanol G	Octyldodecanol	B	7,88	7,88		7,88	
DUB TMTD	Tridecyl Trimellitate	B	31,52	31,52	31,52	31,52	31,52
KRONOS 1171	CI 77891	B	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97
Unique Red LC3071	CI 15850, Aluminum Hydroxide	B	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97
Black Iron Oxide Powder E172	CI 77499	B	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
Unipure Red LC327	CI 45410	B	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97
Synthetic Mica Powder AP1250	Synthetic Fluorophlogopite	C	7,88	7,88	7,88	7,88	7,88
Emulmetik 100	Lecithin	B				2,00	2,00
Suma			100,00	100,00	100,00	102,00	102,00

15.5 Szminki z dodatkami amfifilowymi oraz pochodnymi stearynowymi

Szminki z dodatkami amfifilowymi oraz pochodnymi stearynowymi przygotowano w następujący sposób:

1. Do szklanej zlewki o pojemności 250 ml odważyć składniki fazy A i rozpuścić w łaźni wodnej w temperaturze ok. 85–95°C.

2. Do plastikowej zlewki o pojemności 100 ml odważyć składniki fazy B i homogenizować przez 45 min (1700–1720 obr/min).
3. Do stopionej fazy A dodać fazę B i wymieszać szpatułką.
4. Dodać fazę C, dokładnie wymieszać, przy pomocy mieszadła mechanicznego, aż do uzyskania jednolitej masy. (5 min, ok. 450 obr/min)
5. Masy szminek rozgrzewano do temperatur: 70, 90°C. Rozgrzane masy wylewano do form sztyftowych o temperaturze 24°C oraz 0-5°C, spryskanej uprzednio olejem Xiameter PMX 200. Po zastygnięciu sztyftu w wylewnicy, sztyfty przekładano do plastikowego opakowania na szminki dostępnego w firmie kosmetycznej Bell.

Tabela 9. Skład szminek z dodatkami amfifilowymi i pochodnymi stearynowymi

Nazwa surowca	Nazwa INCI	Faza	Ilość [g]
Sasolwax 1800	Cera Microcristallina, BHT	A	5,91
Candelilla Wax	Candelilla Cera	A	6,89
Lipocire A	C10-18 Triglycerides	A	1,97
Carnauba Wax	Copernicia Cerifera Cera, Paraffin, C20-40 Alcohols, Polyethylene, Montan Cera, BHT	A	2,95
Kahlwax 6202	Cera Microcristallina, BHT	A	3,35
DUP PO	Ethylhexyl Palmitate	A	5,91
Antaron V216	VP/Hexadecene Copolymer	A	5,91
Softisan 649	Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2	A	5,91
Cosphaderm GMCY	Glyceryl Caprylate	A	0,39
Antrancine BHT	BHT	A	0,04
DUB SSIC	Isocetyl Stearoyl Stearate	A	5,91
Bergacare EM-16	Isopropyl Palmitate	A	1,58
Dodatek amfifilowy lub pochodna stearynowa (2% masy końcowej)	Wykaz dodatków w rozdziale 24, 21, 25	A	2,00
Eutanol G	Octyldodecanol	B	7,88
DUB TMTD	Tridecyl Trimellitate	B	31,52
KRONOS 1171	CI 77891	B	1,97

Unipure Red LC 3071	CI 15850, Aluminum Hydroxide	B	1,97
Black Iron Oxide Powder E172	CI 77499	B	0,09
Unipure Red LC327	CI 45410	B	1,97
Synthetic Mica Powder AP1250	Synthetic Fluorophlogopite	C	7,88
Suma			100,00

15.6 Szminiki z mikrowypełniaczami o różnych właściwościach fizykochemicznych

Szminiki z mikrowypełniaczami przygotowano według następującej procedury:

1. Do szklanej zlewki o pojemności 250 ml odważyć składniki fazy A i rozpuścić w łaźni wodnej w temperaturze ok. 85–95°C.
2. Do plastikowej zlewki o pojemności 100 ml odważyć składniki fazy B i homogenizować przez 45 min (1700–1720 obr/min).
3. Do stopionej fazy A dodać fazę B i wymieszać szpatułką.
4. Dodać fazę C, dokładnie wymieszać, przy pomocy mieszadła mechanicznego, aż do uzyskania jednolitej masy. (5 min, ok. 450 obr/min)
5. Masy szminek rozgrzewano do temperatur: 70, 90°C. Rozgrzane masy wylewano do form sztyftowych o temperaturze 24°C oraz 0–5°C, spryskanej uprzednio olejem Xiameter PMX 200. Po zastygnięciu sztyftu w wylewnicy, sztyfty przekładano do plastikowego opakowania na szminiki dostępnego w firmie kosmetycznej Bell.

Tabela 10. Receptura szminek z mikrowypełniaczami

Nazwa surowca	INCI	Faza	Ilość [g]
Sasolwax 1800	Cera Microcristallina, BHT	A	5,91
Candelilla Wax	Candelilla Cera	A	6,89
Lipocire A	C10-18 Triglycerides	A	1,97
Carnauba Wax	Copernicia Cerifera Cera, Paraffin, C20-40 Alcohols, Polyethylene, Montan Cera, BHT	A	2,95
Kahlwax 6202	Cera Microcristallina, BHT	A	3,35
DUP PO	Ethylhexyl Palmitate	A	5,91
Antaron V216	VP/Hexadecene Copolymer	A	5,91
Softisan 649	Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2	A	5,91

Cosphaderm GMCY	Glyceryl Caprylate	A	0,39
Antrancine BHT	BHT	A	0,04
DUB SSIC	Isocetyl Stearoyl Stearate	A	5,91
Bergacare EM-16	Isopropyl Palmitate	A	1,58
Eutanol G	Octyldodecanol	B	7,88
DUB TMTD	Tridecyl Trimellitate	B	31,52
KRONOS 1171	CI 77891	B	1,97
Unipure Red LC 3071	CI 15850, Aluminum Hydroxide	B	1,97
Black Iron Oxide Powder E172	CI 77499	B	0,09
Unipure Red LC327	CI 45410	B	1,97
Wypełniacz	Wykaz wypełniaczy w rozdziale 23.1	C	7,88
	Suma		100,00

15.6.1 Szminiki z gliną hektorytową

Szminiki z gliną hektorytową przygotowano według następującej procedury:

1. Do szklanej zlewki o pojemności 250 ml odważyć składniki fazy A i rozpuścić w łaźni wodnej w temperaturze ok. 85–95°C.
2. Do plastikowej zlewki o pojemności 100 ml odważyć składniki fazy B i homogenizować przez 45 min (1700–1720 obr/min). Glinę hektorytową dyspergować razem z pigmentami.
3. Do stopionej fazy A dodać fazę B i wymieszać szpatułką.
4. Dodać fazę C, dokładnie wymieszać, przy pomocy mieszadła mechanicznego, aż do uzyskania jednolitej masy. (5 min, ok. 450 obr/min)
5. Masy szminek rozgrzewano do temperatur: 70, 90°C. Rozgrzane masy wlewano do form sztyftowych o temperaturze 24°C oraz 0–5°C, spryskanej uprzednio olejem Xiameter PMX 200. Po zastygnięciu sztyftu w wylewnicy, sztyfty przekładano do plastikowego opakowania na szminiki dostępnego w firmie kosmetycznej Bell.

Tabela 11. Skład szminki z glinką hektorytową

Nazwa surowca	INCI	Faza	Ilość [g]
Sasolwax 1800	Cera Microcristallina, BHT	A	5,91
Candelilla Wax	Candelilla Cera	A	6,89
Lipocire A	C10-18 Triglycerides	A	1,97
Carnauba Wax	Copernicia Cerifera Cera, Paraffin, C20-40 Alcohols, Polyethylene, Montan Cera, BHT	A	2,95
Kahlwax 6202	Cera Microcristallina, BHT	A	3,35
DUP PO	Ethylhexyl Palmitate	A	5,91
Antaron V216	VP/Hexadecene Copolymer	A	5,91
Softisan 649	Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2	A	5,91
Cosphaderm GMCY	Glyceryl Caprylate	A	0,39
Antrancine BHT	BHT	A	0,04
DUB SSIC	Isocetyl Stearoyl Stearate	A	5,91
Bergacare EM-16	Isopropyl Palmitate	A	1,58
Eutanol G	Octyldodecanol	B	7,88
DUB TMTD	Tridecyl Trimellitate	B	31,52
KRONOS 1171	CI 77891	B	1,97
Unipure Red LC 3071	CI 15850, Aluminum Hydroxide	B	1,97
Black Iron Oxide Powder E172	CI 77499	B	0,09
Unipure Red LC327	CI 45410	B	1,97
Glinka hektorytowa	Disteardimonium Hectorite	B	7,88
	Suma		100,00

15.7 Szminka z polisacharydami

Szminki z polisacharydami przygotowano według następującej procedury:

1. Do szklanej zlewki o pojemności 250 ml odważyć składniki fazy A i rozpuścić w łaźni wodnej w temperaturze ok. 85–95°C.
2. Do plastikowej zlewki o pojemności 100 ml odważyć składniki fazy B i homogenizować przez 45 min (1700–1720 obr/min).
3. Do stopionej fazy A dodać fazę B i wymieszać szpatułką.

4. Dodać fazę C, dokładnie wymieszać, przy pomocy mieszadła mechanicznego, aż do uzyskania jednolitej masy. (5 min, ok. 450 obr/min).

5. Masy szminek rozgrzewano do temperatur: 70, 90°C. Rozgrzane masy wylewano do form sztyftowych o temperaturze 24°C oraz 0-5°C, spryskanej uprzednio olejem Xiameter PMX 200. Po zastygnięciu sztyftu w wylewnicy, sztyfty przekładano do plastikowego opakowania na szminki dostępnego w firmie kosmetycznej Bell.

Tabela 12. Skład szminki z dodatkiem polisacharydów

Nazwa surowca	Nazwa INCI	Faza	Ilość [g]
Sasolwax 1800	Cera Microcristallina, BHT	A	5,91
Candelilla Wax	Candelilla Cera	A	6,89
Lipocire A	C10-18 Triglycerides	A	1,97
Carnauba Wax	Copernicia Cerifera Cera, Paraffin, C20-40 Alcohols, Polyethylene, Montan Cera, BHT	A	2,95
Kahlwax 6202	Cera Microcristallina, BHT	A	3,35
DUP PO	Ethylhexyl Palmitate	A	5,91
Antaron V216	VP/Hexadecene Copolymer	A	5,91
Softisan 649	Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2	A	5,91
Cosphaderm GMCY	Glyceryl Caprylate	A	0,39
Antrancine BHT	BHT	A	0,04
DUB SSIC	Isocetyl Stearoyl Stearate	A	5,91
Bergacare EM-16	Isopropyl Palmitate	A	1,58
Eutanol G	Octyldodecanol	B	7,88
DUB TMTD	Tridecyl Trimellitate	B	31,52
KRONOS 1171	CI 77891	B	1,97
Unipure Red LC 3071	CI 15850, Aluminum Hydroxide	B	1,97
Black Iron Oxide Powder E172	CI 77499	B	0,09
Unipure Red LC327	CI 45410	B	1,97
Polisacharyd	Stearoyl Inulin, Dextrin Palmiate	C	7,88
	Suma		100,00

16 Metody analityczne

16.1 Mikroskopia cyfrowa

Zmiany powierzchni szminek obrazowano przy pomocy mikroskopu cyfrowego HIROX KH-7700 znajdującego się w firmie Bell PPHU. Jest to zintegrowany system złożony z: kamery cyfrowej, źródła światła, monitora LCD, komputera i oprogramowania. Używany obiekt: MXG-5040SZ, z możliwością powiększenia od 50 do 400 razy. Metoda nie wymaga specjalnego przygotowania próbek. Obrazowanie może być wykonane dla gotowych produktów.

16.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa

Obrazowanie SEM przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-6010PLUS/LV InTouchScope™ Jeol znajdującego się w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie (IPPT). Wykorzystano tryb SEI (secondary electron imaging – elektrony wtórnie rozproszone) przy napięciu przyspieszającym 7 kV. Pokrojone na kawałki sztyftów o wymiarach 1x2x3 mm umieszczono w kąpeli z ciekłego azotu i przechowywano przez 24 h w lodówce. Tak przygotowane próbki umieszczano na stoliku aluminiowym pokrytym taśmą węglową i napyłano warstwą złota przez 8 min, a następnie wykonano analizę SEM.

16.3 Mikrotomografia rentgenowska

Pomiary mikrotomograficzne (microCT) przeprowadzono na rentgenowskim mikrotomografie XRadia XCT-400 (Zeiss, Niemcy). Źródło promieniowania, lampa rentgenowska została ustawiona na napięcie 40 kV i moc 10 W. Z pomiaru uzyskano 1000 zdjęć rentgenowskich, a każde z nich powstało dla danej pozycji kątowej próbki w zakresie od 0–181 stopni.

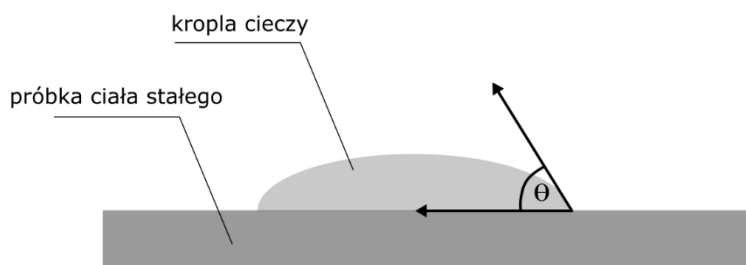
Pomiary tomograficzne przeprowadzono z rozdzielczością 18 μm . Na podstawie otrzymanych zdjęć rentgenowskich dokonano rekonstrukcji przekrojów poprzecznych obiektu, korzystając z algorytmu Feldkamp'a.

Obrazy zrekonstruowanych przekrojów importowano do dedykowanych programów. Podstawowe funkcje tych programów pozwoliły na odpowiednie zobrazowanie wewnętrznej budowy badanej próbki oraz ich analizę morfometryczną w trójwymiarze. Pomiary mikrotomograficzne zostały wykonane we współpracy z Zespołem Prof. Świąszkowskiego na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

16.4 Kąt zwilżania i obliczenia swobodnej energii powierzchniowej

Płynną masę szminkotwórczą rozgrzaną do temp. 90°C wylewano do metalowych blaszek o średnicy 4 cm. Kąt zwilżania badano powierzchni gładkiej zastygniętej masy.

Kroplę cieczy (wody oraz diiodometanu) umieszczano na powierzchni próbki i rejestrowano za pomocą kamery. Obraz analizowano przy pomocy komputera wyposażonego w program TopView. Wykonano przynajmniej 3 pomiary kąta zwilżania każdym z rozpuszczalników, z których następnie wyliczono wartość średnią i odchylenie standardowe (Rysunek 41).



Rysunek 41. Kropla cieczy na powierzchni ciała stałego

Do wyznaczenia SEP wybrano metodę Owensa-Wendta. Posłużono się wartościami literaturowymi składowych dyspersyjnej i polarnej wybranych rozpuszczalników (Tabela 13).[184]

Tabela 13. Wartości literaturowe składowej dyspersyjnej i polarnej cieczy pomiarowych

Ciecz pomiarowa	Składowa [mJ/m ²]	
	dyspersyjna	polarna
woda	21,8	51,0
dijodometan	48,5	2,3

W metodzie Owensa-Wendta swobodna energia powierzchniowa (γ_s) ciała stałego jest sumą składowej polarnej i dyspersyjnej. Składowa polarna (γ^p) stanowi sumę sił oddziaływań wodorowych, kwasowo – zasadowych oraz indukcyjnych, natomiast składowa dyspersyjna (γ^d) określa wielkość oddziaływań międzycząsteczkowych nazwanych siłami Londona. [184]

Zależność tą opisuje równanie Owensa-Wendta:

Równanie 1

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

Równanie 2

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$$

Równanie 3

$$(\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)^{0,5} + (\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p)^{0,5} = 0,5 \cdot \gamma_l \cdot (1 + \cos\theta)$$

Gdzie:

γ_s – SEP ciała stałego,

γ_l – SEP cieczy,

γ_s^d , γ_l^d – składowe dyspersyjne dla ciała stałego i dla cieczy,

γ_s^p , γ_l^p – składowe polarne dla ciała stałego i dla cieczy,

θ – kąt zwilżania ciała stałego dla danej cieczy pomiarowej.

Dysponując wartościami kąta zwilżania θ dla dwóch cieczy pomiarowych o znanych wartościach składowych γ_l^d i γ_l^p można obliczyć wartość SEP dla badanego ciała stałego.[185]

16.5 Reologia

Badania reologiczne przeprowadzono przy użyciu reometru Kinexus Pro firmy Malvern Instruments, metodą płytka-płytką (mniejsza o średnicy 40 mm). Mierzono lepkość w funkcji temperatury. Wykorzystano tryb oscylacyjny, płytki oscylowały kątowo z amplitudą (0,1%) oraz częstotliwością (1 Hz). Szerokość szczeliny pomiarowej 0,2 mm. Zakres temperatur 90–20°C z szybkością chłodzenia 5°C/min.

16.6 Skaningowa kalorymetria różnicowa

Pomiary mocy cieplnej mas kosmetycznych zostały przeprowadzone przy użyciu skaningowego kalorymetru różnicowego DSC Q2000 firmy TA Instruments znajdującego się w Instytucie Chemii Przemysłowej. Próbkę badano w zakresie temperatur od -70 do 150°C z szybkością chłodzenia/grzania 20°C/min. Zastosowano atmosferę helu przy przepływie 25ml/min. Wykorzystano zamykane aluminiowe naczynka w których umieszczano od 7 do 9 mg próbki, którą następnie badano wykorzystując metodę grzanie/chłodzenie/grzanie. Przed pomiarami wykonano kalibrację celi na dwa wzorce ind ($T_m=156,63^\circ\text{C}$; $\Delta H=29,21\text{ J/g}$) oraz adamantan ($T_m=-65,23^\circ\text{C}$; $\Delta H=19,82\text{ J/g}$). Jako próbkę odniesienia wykorzystano puste naczynko.

16.7 Rentgenografia strukturalna

Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowano w oparciu o skany na dyfraktometrze D8 Discover, Bruker. Pomiary prowadzono w trybie odbiciowym, w geometrii Bragg-Brentano (źródło promieniowania i jednowymiarowy detektor poruszają się symetrycznie po obwodzie koła goniometrycznego). Źródłem promieniowania była lampa miedziana (średnia długość fali promieniowania Alpha average = 1,5418 Angstrema, Alpha1 = 1,5406 Angstrema). Moc lampy ustawiona była na 1600 W, wielkość kroku na 0,02 stopnia, czas zliczania na krok 1s.

16.8 Szerokokątowa rentgenografia strukturalna

Pomiary metodą WAXS wykonano dyfraktometrem Bruker D8 Discover Mannheim (Niemcy) z promieniowaniem $\text{CuK}\alpha$ pracującym przy napięciu 40 kV i prądzie 20 mA. Wszystkie pomiary wykonano w trybie odbicia, z wykorzystaniem optyki Goebela do formowania wiązki: szczelina 0,6 mm i kolimator Sollercollimator. Zastosowano wysoce czuły silikonowy detektor taśmowy Lynx Eye 1-D. Zakres kąta dyfrakcji, 2θ , wynosił od 5° do 35° , z krokiem $0,01^\circ$ i czasem gromadzenia danych w punkcie kątowym 0,2 s. Odjęto „pusty” skan bez próbki i zastosowano domyślną funkcję odejmowania tła. Następnie profile WAXS dekonwoluowano numerycznie przy użyciu oprogramowania PeakFit, przyjmując funkcje Pearsona VII i Gaussa odpowiednio dla sygnałów dyfrakcji kryształów z amorficznego halo. Stopień krystaliczności określono jako stosunek powierzchni wszystkich pików dyfrakcji krystalicznej do całkowitej powierzchni profilu. Pełną szerokość w połowie maksimum (FWHM) wykorzystano do określenia względnej średniej wielkości kryształów L , bez poprawki na rozszerzenie instrumentalne, z równania Scherrera: $L = K\lambda / \beta \cos\theta$ (1), gdzie K jest bezwymiarowym współczynnikiem kształtu Scherrera, przyjmowanym jako 0,9, β to linia poszerzająca się przy FWHD, λ to długość fali promieniowania rentgenowskiego, a θ to kąt Bragga.

16.9 Test łamania sztyftów

Test łamania sztyftów przeprowadzono przy użyciu specjalnie zaprojektowanego na potrzeby badań w laboratorium R&D firmy Bell PPHU (Rysunek 42). Przygotowano po 3 sztyfty z każdej masy.



Rysunek 42. Urządzenie do pomiaru wytrzymałości sztyftu na złamanie metodą łamacza

Próbki szminek umieszczano w otworze odpowiednim do średnicy sztyftu. Belkę opierano na sztyfcie a do zbiornika wlewano jednostajnie wodę aż do złamania sztyftu. Objętość wody

w strzykawce odczytaną z podziałki strzykawki przeliczono na masę przyjmując gęstość wody równą $1 \frac{g}{ml}$. Wyniki zostały uśrednione. Dla niektórych sztyftów pojemność strzykawki była zbyt mała, dla tych zastosowano większą strzykawkę. Do obliczeń siły potrzebnej do złamania sztyftu wykorzystano masę belki oraz pustej strzykawki (80,77 g) lub (89,42 g).

Równanie 4

$$F = m \cdot g$$

Gdzie:

F – siła [N]

m – masa [kg]

g – przyspieszenie ziemskie [$9,81 \frac{m}{s^2}$]

Traktując ten układ jako dźwignię jednostronną z punktem podparcia w miejscu mocowania belki oraz przyjmując założenie, że środek ciężkości belki znajduje się w połowie jej długości, dla układu znajdującego się w stanie równowagi można zapisać:

Równanie 5

$$M_{sz} = M_b + M_s$$

Gdzie:

M_{sz} – moment siły dla szminki

M_b – moment siły dla belki

M_s – moment siły dla strzykawki z wodą

Stąd:

Równanie 6

$$Fx = \frac{1}{2}lQ_b + lQ_s$$

Gdzie:

l – długość belki (i jednocześnie odległość strzykawki od osi obrotu) równa 20,0 cm

x – odległość szminki od osi obrotu równa 4,7 cm

F – siła działająca na szminke

Q_b – ciężar belki

Q_s – ciężar strzykawki z wodą

Ciężar belki oraz strzykawki z wodą można obliczyć ze wzorów:

Równanie 7

$$Q_b = m_b \cdot g$$

Równanie 8

$$Q_s = (m_s + m_w) \cdot g$$

Gdzie:

m_b – masa belki równa 44,05 g

m_s – masa strzykawki równa 36,72 g lub 45,37 g

m_w – masa wody wlanej do strzykawki

g – przyspieszenie ziemskie równe 10 m/s^2

Przekształcając równanie 5 otrzymano wzór na siłę działającą na szminek:

Równanie 9

$$F = \frac{l}{x} \left(\frac{1}{2} Q_b + Q_s \right)$$

16.10 Testy starzeniowe

Testy przeprowadzono w firmie kosmetycznej Bell PPHU. Przygotowano po trzy sztuki szminek w każdym wariancie. Dwie były przeznaczone do testów, a trzecia służyła jako próbka kontrolna. Oceniano zmianę powierzchni sztyftu, zwracano szczególną uwagę na krople oleju oraz wykwyty tłuszczowe. Do obserwacji wykorzystano skalę od 0 do 3 z krokiem o 0,5. 0 oznaczało brak różnicy między badaną próbką a próbką kontrolną, natomiast 3 – stan próbki znacznie odbiegał od próbki kontrolnej. Badania prowadzono na trzech próbkach z każdej receptury.

16.10.1 Metoda przyśpieszona (metoda cyklera)

Jedną z trzech próbek umieszczono w komorze grzewczej BINDER BD, w której przeprowadzono test starzeniowy polegający na 10 cyklach. Test składał się z 12 h mrożenia do $-15^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, a następnie 12 h grzania do $40^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Obserwacje przeprowadzono po 5 oraz 10 cyklu. Po zakończeniu 5 cyklu przed obserwacjami próbki przebywały 1 h w temperaturze $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Po zakończeniu testów zobrazowano powierzchnię badanych szminek przy użyciu mikroskopu optycznego z kamerą (HIROX DIGITAL MICROSCOPE KH-7700).

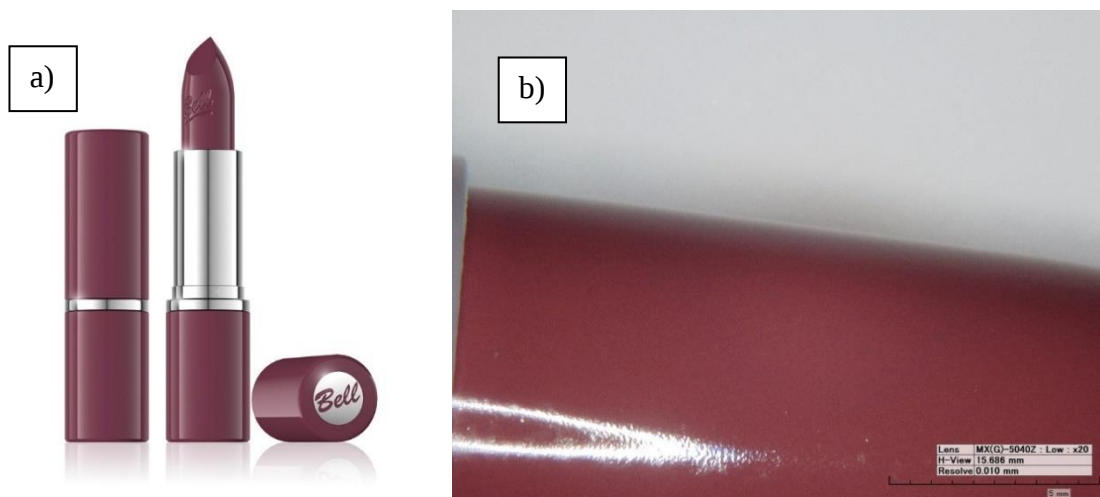
16.10.2 Metoda standardowa (metoda cieplarki)

Druga z trzech próbek została umieszczona w komorze grzewczej BINDER MODEL MK 53(E2) o zadanej temperaturze $40^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Przeprowadzono test starzeniowy polegający na obserwacji zmian sztyftów kosmetycznych po 1, 4, 8 oraz 12 tygodniach. Przed obserwacjami próbki przebywały przez 1 h w temperaturze $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

CZĘŚĆ BADAWCZA

17 Stabilność produktów sztyftowych, wybór obiektu badawczego

Sztyft pomadki musi charakteryzować się określonymi właściwościami użytkowymi. Oprócz odpowiednich cech aplikacyjnych, powinien mieć gładką, błyszczącą powierzchnię (Rysunek 43). Wszystkie te cechy powinny być zachowane przez cały czas „życia” produktu, zarówno podczas przechowywania w magazynie, ekspozycji w sklepie, jak i użytkowania przez klienta.



Rysunek 43. a) wybrana szminka do badań (materiały firmy Bell PPHU), b) obraz powierzchni sztyftu bez efektu synerezy i kwitnienia lipidów (mikroskop Hirox, powiększenie x20)

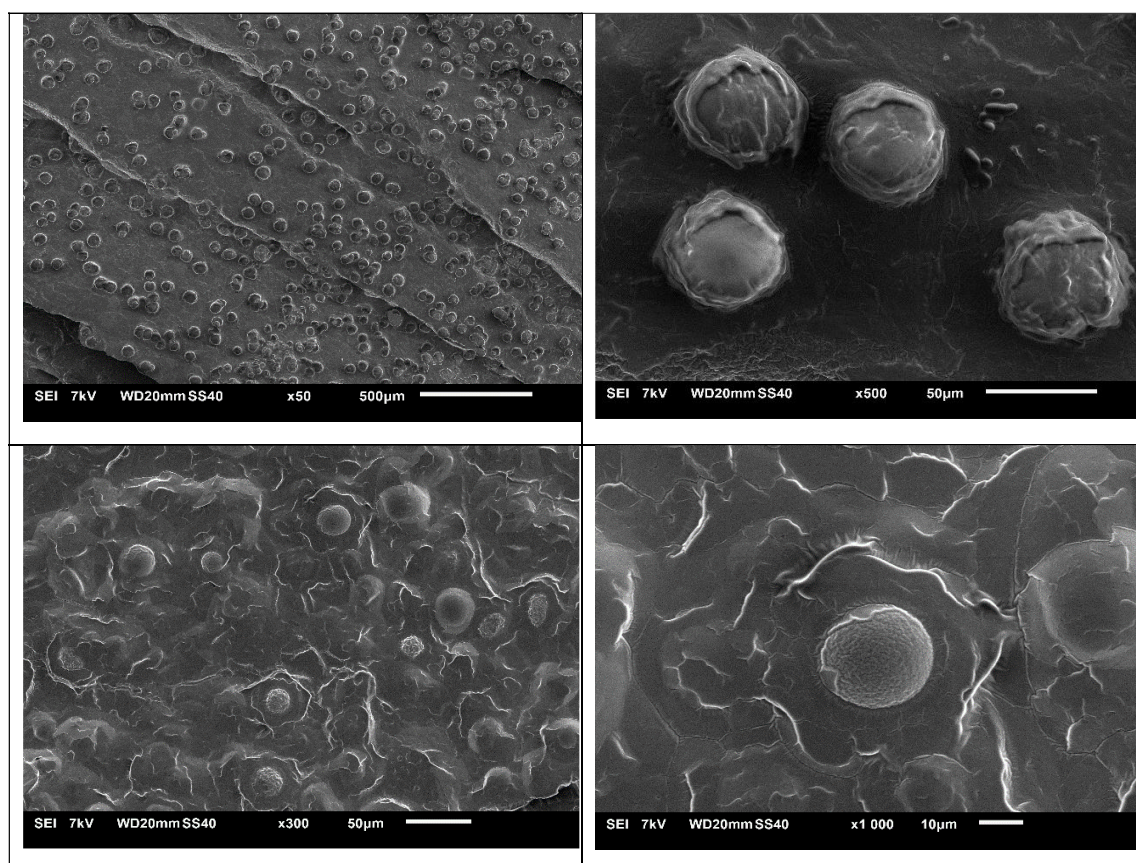
Do badań nad stabilnością wybrano jeden z produktów opracowanych przez firmę Bell PPHU. Jest to szminka w formie sztyftu (dalej nazywana próbką odniesienia lub 0). Pomadka odniesienia wykazuje objawy niestabilności. Po procesie produkcji, na powierzchni sztyftu pojawiają się krople oleju i wykwyty tłuszczowe, które obniżają wartość rynkową produktu (Rysunek 43). Pojawienie się zmian na powierzchni sztyftu jest odbierane przez klientów jako objaw „zepsucia” produktu. Z punktu widzenia przedsiębiorstwa wiąże się to ze stratami finansowymi z powodu reklamacji i zwrotów z rynku.

Podczas wielu lat funkcjonowania przedsiębiorstwa Bell PPHU zaobserwowano wiele problemów ze stabilnością sztyftów pojawiających się przy wdrażaniu do produkcji nowych produktów. Doświadczenie produkcyjne pozwoliło na sformułowanie kilku prawidłowości. Synereza występuje w wielu, różnych produktach sztyftowych (np. szminka, konturówka). Nie da się jej przewidzieć na podstawie składu formułacji czy warunków wytwarzania szminki. Nie jest też ściśle związana z użytymi pigmentami (kolorem) sztyftu. Występuje we wszystkich produkowanych kolorach. Promotorem wypacania się oleju na powierzchnię sztyftu są zmiany

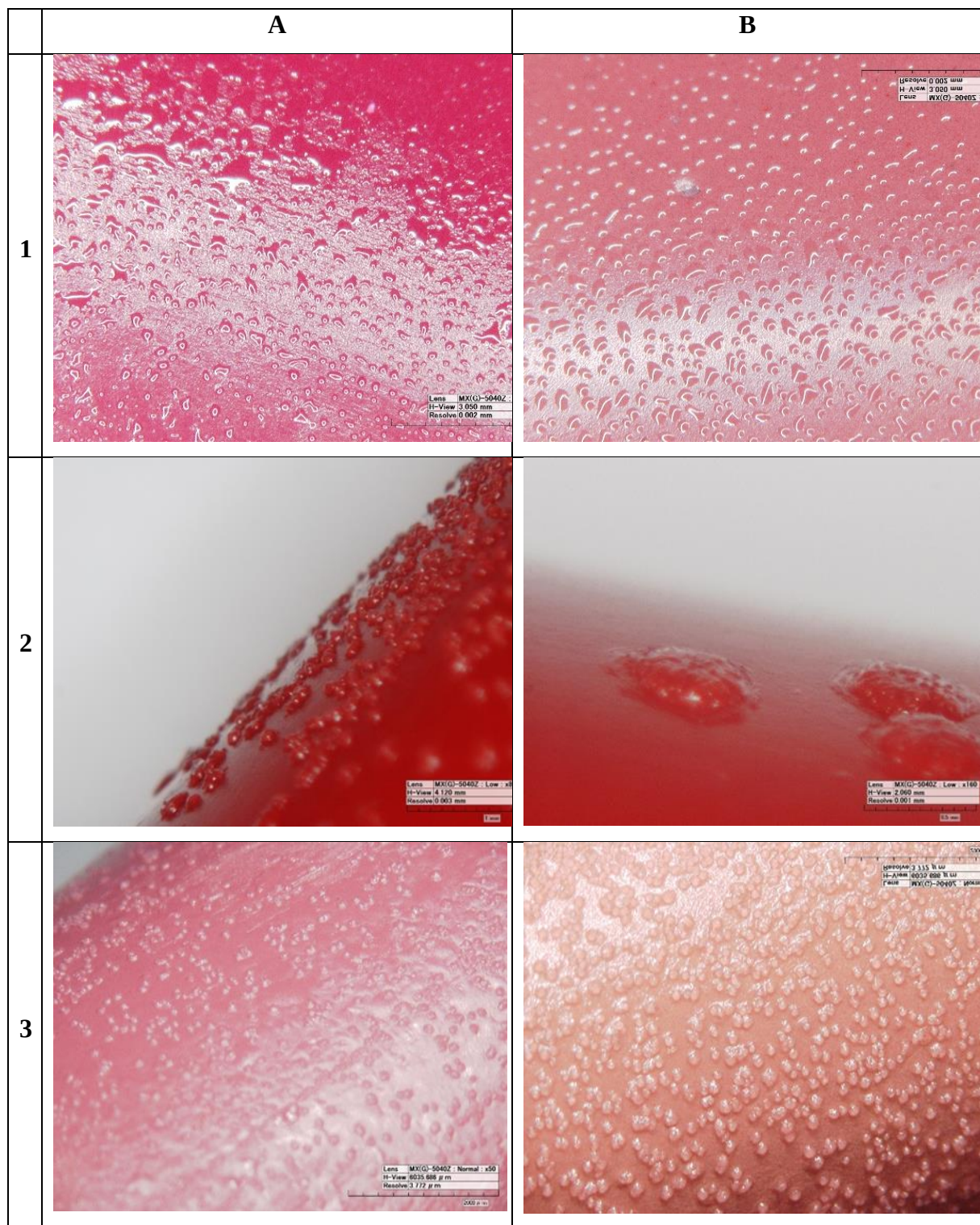
temperatury. Przy podwyższaniu temperatury przechowywania krople pojawiają się na powierzchni, a po obniżeniu zostają wchłonięte do wnętrza sztyftu. Proces migracji oleju jest najintensywniejszy tuż po procesie produkcji (w świeżych pomadkach). Później zanika na rzecz powstawania wykwitów tłuszczowych (lipidowych).

Wykwity lipidowe przybierają różne formy i kształty. Wraz z upływem czasu powiększają się i zajmują coraz większą powierzchnię sztyftu. Ich wielkość i kształt zależą od parametrów procesu wytwarzania szminki oraz warunków jej przechowywania. Są bardzo trwałe i silnie związane z powierzchnią szminki. Nawet 24 h kondycjonowanie sztyftu w ciekłym azocie podczas przygotowania próbek do analizy SEM nie spowodowało usunięcia wykwitów lipidowych (Rysunek 44). Zastosowanie 24 h kąpieli w ciekłym azocie miało na celu usztywnienie struktury sztyftu oraz usunięcie z niego ciekłych olejów.

Przedstawione obserwacje oraz wieloletnie doświadczenie w opracowywaniu nowych formułacji szminek zainicjowało podjęcie badań nad wyjaśnieniem przyczyn zmian na powierzchni sztyftów w czasie.



Rysunek 44. Obrazy SEM wykwitów tłuszczowych na powierzchni sztyftu po 24 h kondycjonowaniu w ciekłym azocie.



Rysunek 45 Obrazy z mikroskopu optycznego Hirox: 1a, b) synereza, krople oleju na powierzchni sztyftu (powiększenie x100); 2a, 2b, 3a, 3b) wykwity tłuszczowe na powierzchni sztyftu (2a powiększenie x80, 2b powiększenie x160, 3a, b powiększenie x50).

17.1 Wpływ parametrów procesu otrzymywania szminek na synerezę

W pierwszym etapie badań zbadano wpływ parametrów procesowych na stabilność wyrobu końcowego. Podejrzewano, że temperatura masy szminkotwórczej i temperatura formy (wylewnicy) mają duży wpływ na późniejszą stabilność wyrobu. W celu weryfikacji tej hipotezy przygotowano masę z przepisu na szminekę „0”. Następnie roztopioną masę o temperaturach: 70 i 90°C, wlało do form metalowych, których temperatura wynosiła odpowiednio: 5, 25, 50°C.

Tabela 14. Wpływ temperatury masy szminkotwórczej i wylewnicy na jakość sztyftu

Temperatura masy [°C]	Temperatura wylewnicy [°C]		
	5	25	50
70	sztyfty zastygały najszybciej, łatwo odchodziły od ścianek formy,	sztyfty zastygały dość szybko,	sztyfty zastygały wolno, po procesie były miękkie, nie udało się ich wyjąć z formy,
90			

Nie zaobserwowano wpływu temperatury masy szminkotwórczej na jakość otrzymywanego sztyftu (Tabela 14). Niezależnie czy masa była ogrzewana do temperatury 70 czy 90°C otrzymywane sztyfty były bardzo podobne. Z punktu widzenia prowadzenia produkcji, korzystniej jest prowadzić proces w niższej temperaturze (70°C). Jest to bardziej ekonomiczne z powodu mniejszego zużycia energii. Z drugiej strony niższa temperatura masy szminkotwórczej pozwala na ochronę surowców szczególnie wrażliwych na degradację termiczną.

Zdecydowanie większy wpływ na stabilność produktu ma temperatura wylewnicy. Obniżenie temperatury wylewnicy do 5°C skraca proces produkcyjny. W tej temperaturze sztyfty zastygają zdecydowanie najszybciej. Warstwa skórki sztyftu jest gęściej upakowana dzięki czemu można je łatwiej wyjąć z formy.[11],[48] Sztyfty wylane do wylewnic o temperaturze 25°C zastygały dość szybko. Po zastygnięciu można było je łatwo wyjąć z formy. Powierzchnia tych sztyftów pozbawiona była defektów. Masy wylane do formy podgrzanej do 50°C zastygały bardzo wolno. Po procesie produkcyjnym sztyfty były tak miękkie, że nie można ich było wydobyć z formy. Uznano, że jest to zbyt wysoka temperatura, która nie sprzyja odpowiedniej krystalizacji skórki na powierzchni sztyftu. Dalsze badania prowadzono na sztyftach otrzymanych w wylewnicach o temperaturze 5 i 25°C.

17.2 Ocena stabilności produktów sztyftowych w czasie

Próbki szminek otrzymanych w różnych wariantach temperaturowych poddano standardowym testom starzeniowym. Korzystano z metodyki opracowanej przez firmę Bell PPHU. Badania prowadzono wg dwóch procedur: przyspieszonej (metoda cyklera) i standardowej (metoda ciepłarki).

Przygotowano po trzy sztuki szminek w każdym badanym wariantcie. Dwie były przeznaczone do testów, a trzecia służyła jako próbka kontrolna. Ocenie sensorycznej poddano zmianę wyglądu powierzchni sztyftu w stosunku do próbki kontrolnej w skali 0–3. **0** oznacza brak różnicy między badaną próbką a próbką kontrolną, natomiast **3** stan próbki znacznie odbiega od próbki kontrolnej. Szczególną uwagę zwracano na pojawiające się krople oleju i wykwity lipidowe.

17.2.1 Metoda przyspieszona (metoda cyklera)

Do badań wykorzystano urządzenie. Próbki umieszczono w urządzeniu, w którym temperatura zmienia się cyklicznie (tzw. cykler). Próbki były poddane zmianom temperatury według następującego schematu: pierwsze 12 godzin $-15 \pm 2^{\circ}\text{C}$, następnie wzrost do $40 \pm 2^{\circ}\text{C}$ na kolejne 12 godzin. Cykl ten był powtarzany przez 10 dni (Rysunek 46). Metoda ta służy uzyskaniu w krótkim czasie informacji na temat stabilności szminki w czasie przechowywania i użytkowania.



Rysunek 46. Schemat badania próbek metodą przyspieszoną (w cyklerze)

Szminka odniesienia bez względu na warunki wylewania wykazywała zmiany na powierzchni po 10 cyklach (Tabela 15). Zmiany na powierzchni były mniejsze (ocena 1), gdy temperatura wylewnicy wynosiła 5°C . W temperaturze 25°C zmiany na powierzchni sztyftu były zdecydowanie większe (ocena 2). Natomiast temperatura, do której była podgrzewana masa szminkotwórcza (70°C i 90°C) nie miała wpływu na stabilność. Potwierdza to obserwacje z etapu zastygania sztyftu.

Tabela 15. Wyniki badań metodą przyspieszoną (w cyklerze) szminki odniesienia otrzymanej w różnych temperaturach

Nazwa próbki	T_{masy}			
	70°C		90°C	
	$T_{\text{wylewnicy}}$			
	5°C	25°C	5°C	25°C
szminka odniesienia „0”	1	2	1	2

17.2.2 Metoda standardowa (metoda cieplarki)

Przeprowadzono badania porównawcze, wykorzystując metodę standardową, stosowaną w firmie Bell PPHU. Kolejne próbki szminek umieszczono w „cieplarce”, czyli komorze grzewczej utrzymującej temperaturę $40 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Wygląd sztyftów sprawdzono po 1, 4, 8 oraz 12 tygodniach (Rysunek 47). Ocenę sensoryczną przeprowadzano stosując dokładnie tą samą skalę jak w metodzie cyklera.



Rysunek 47 Schemat standardowego badania starzeniowego sztyftów (metoda cieplarki)

Przeprowadzono analizę uzyskanych wyników po 3 miesiącach testu stabilności (Tabela 16). Nie zaobserwowano różnic w wyglądzie sztyftów poddanych procesowi starzenia w zależności od temperatur wylewanej masy: 70°C i 90°C . Sztyfty otrzymały taką samą oceną niezależnie od temperatury masy szminkotwórczej. Jest to wynik zbieżny z tym otrzymanym w metodzie cyklera. Próbki wylane do wylewnicy o temperaturze 5°C otrzymały najlepszą ocenę (0), co świadczy o ich największej stabilności w czasie badania. Próbki wylane w formy o temperaturze 25°C , uległy bardzo dużej zmianie (ocena 3). Świadczy to o jej niestabilności w czasie, która może być związana z „luźną” warstwą skórki sztyftu.

Wyniki uzyskane metodą cyklera i cieplarki były najlepsze dla próbek wlewanych w formy o temperaturze 5°C . Wszystkie te próbki otrzymały najlepszą ocenę (0 lub 1) (Tabela 16). Szybsze chłodzenie masy szminkotwórczej ma pozytywny wpływ na stabilność sztyftu. Im szybsze chłodzenie masy, tym mniejsze kryształy powstają. Otrzymywana matryca szminki jest gęściejsza. Sieć, która tworzy się w wyższej temperaturze, jest luźniejsza. Preferowany jest przyrost w jednym kierunku, jest mniej połączeń między kryształami).[82] Jest to obserwacja zgodna z doniesieniami literaturowymi.

Tabela 16. Wyniki badań standardowego starzenia (m. cieplarki) szminki wyjściowej otrzymanej w różnych temperaturach

Próbka	T_{masy}			
	70°C		90°C	
	$T_{\text{wylewnicy}}$			
	5°C	25°C	5°C	25°C
szminka odniesienia „0”	0	3	0	3

17.3 Analiza kalorymetryczna próbki odniesienia

Skaningowa kalorymetria różnicowa została wytypowana jako potencjalne narzędzie do śledzenia przemian zachodzących w szmince wraz z upływem czasu oraz do oceny jej stabilności. Badanie szminki odniesienia wykonano metodą: grzanie I, chłodzenie, grzanie II (Rysunek 48).

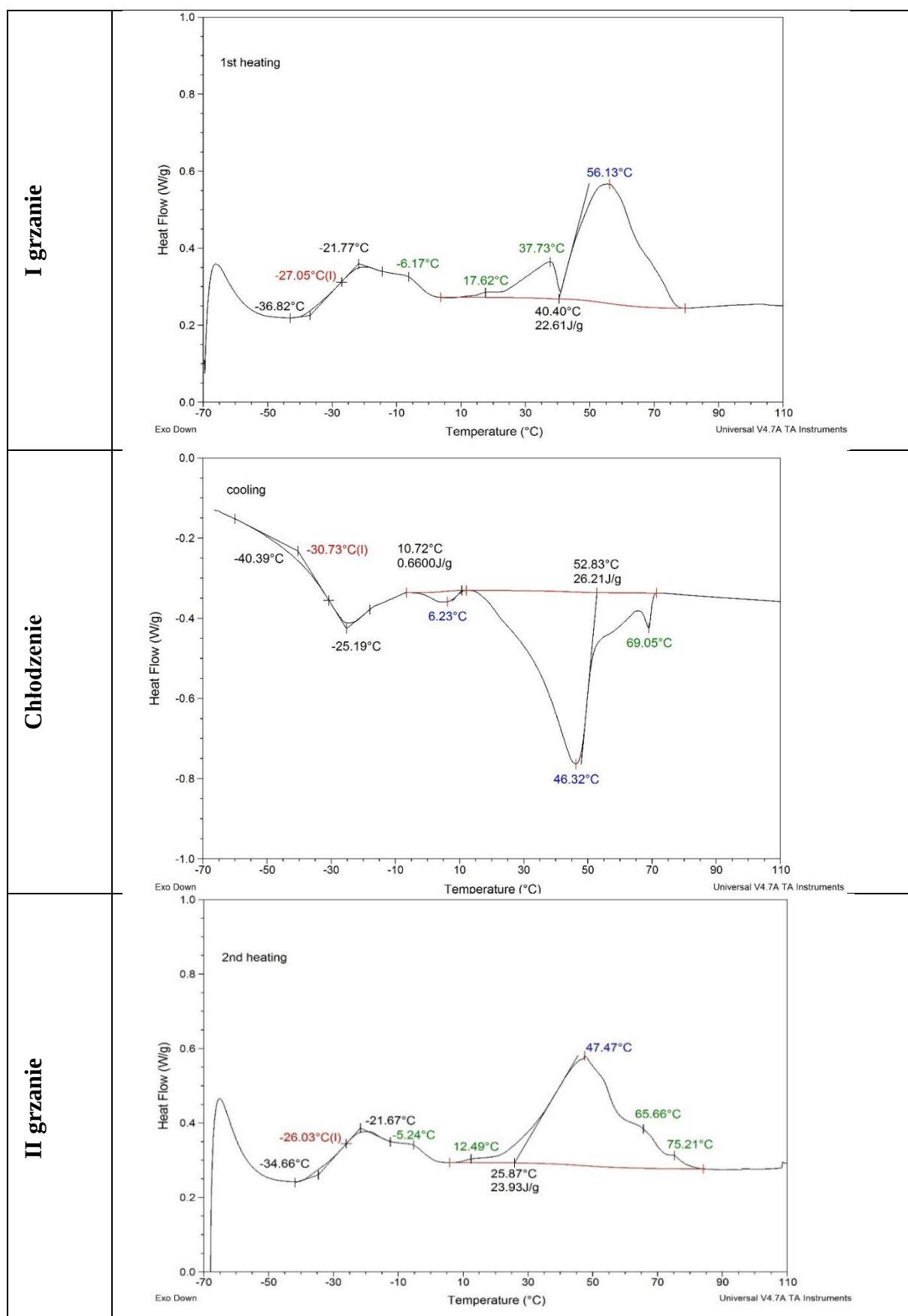
Grzanie I traktowano jako szczególnie istotne. Pokazywało wszelkie procesy które zaszły w szmince podczas przechowywania. II grzanie traktowano jako obraz próbki „świeżej”, tuż po produkcji. Przemiany cieplne w I grzaniu różnią się znacząco od tych obserwowanych w drugim. Największe różnice występują w obszarze temperatur 20–80°C. Na termogramie II grzania pojawia się jeden szeroki sygnał przemiany topnienia o maksimum 47,47°C, o entalpii przemiany 23,93 J/g. W I grzaniu sygnał ten dzieli się na dwa osobne, jeden mniejszy z maksimum 36,87°C i drugi większy o maksimum 56,13°C. Entalpia przemiany wynosi 22,61 J/g.

Podobne obserwacje zostały już opisane[4]. Autorzy stwierdzili, że za szeroki zakres temperatur w którym topi się mieszanina może odpowiadać kilka zjawisk. Pierwszym jest wieloskładnikowość mieszaniny. Poszerzony sygnał powstał w wyniku wielu nałożonych pojedynczych sygnałów pochodzących od kilku surowców. Drugą przyczyną może być zjawisko współkrystalizacji różnych wosków obecnych w recepturze. Jako trzecią przyczynę podano obecność kryształów o różnej wielkości. Jako pierwsze ulegają stopieniu drobne kryształy, duże kryształy topią się wolniej.

Są to teorie pasujące do procesów zachodzących w sztyfcie oraz opisu stabilności szminki. W sztyfcie występuje wiele składników, z których każdy jest też mieszaniną kilkunastu związków chemicznych a nie jest indywiduum chemicznym. Każdy ze sztyftów składa się z mieszaniny wosków, który z może krystalizować lub współkrystalizować w innej formie. Dodatkowy sygnał (z maksimum 36,87°C) w termogramie I grzania, świadczy o frakcjonowaniu mieszaniny woskowej. Najprawdopodobniej jest to spowodowane wzajemną niekompatybilnością wosków lub olejów. Najbardziej labilne są triglicerydy i przypuszczalnie to one oddzielają się od pozostałej części wosków. Triglicerydy charakteryzują się temperaturą topnienia około 35–36°C. W badanej recepturze szminki są obecne w surowcu Lipocire A.

Maksimum głównego sygnału I grzania w porównaniu z II grzaniem przesuwają się w kierunku wyższych temperatur. Może to świadczyć o frakcjonowaniu wewnętrznym i oddzieleniu się wosków wysokotopliwych od reszty mieszaniny oraz o wzroście kryształów w czasie (tzw. dojrzewanie kryształów Ostwalda). Zgodnie z regułą Ostwalda duże kryształy rosną kosztem mniejszych. Duże kryształy mają też wyższą temperaturę topnienia niż mniejsze.[54],[57],[164]

Entalpia topnienia jest niższa w przypadku I grzania. Może to świadczyć o luźniejszym upakowaniu cząsteczek wewnątrz sztyftu (krystalizacja i rekrystalizacja w czasie) oraz o obecności większych kryształów.[164]



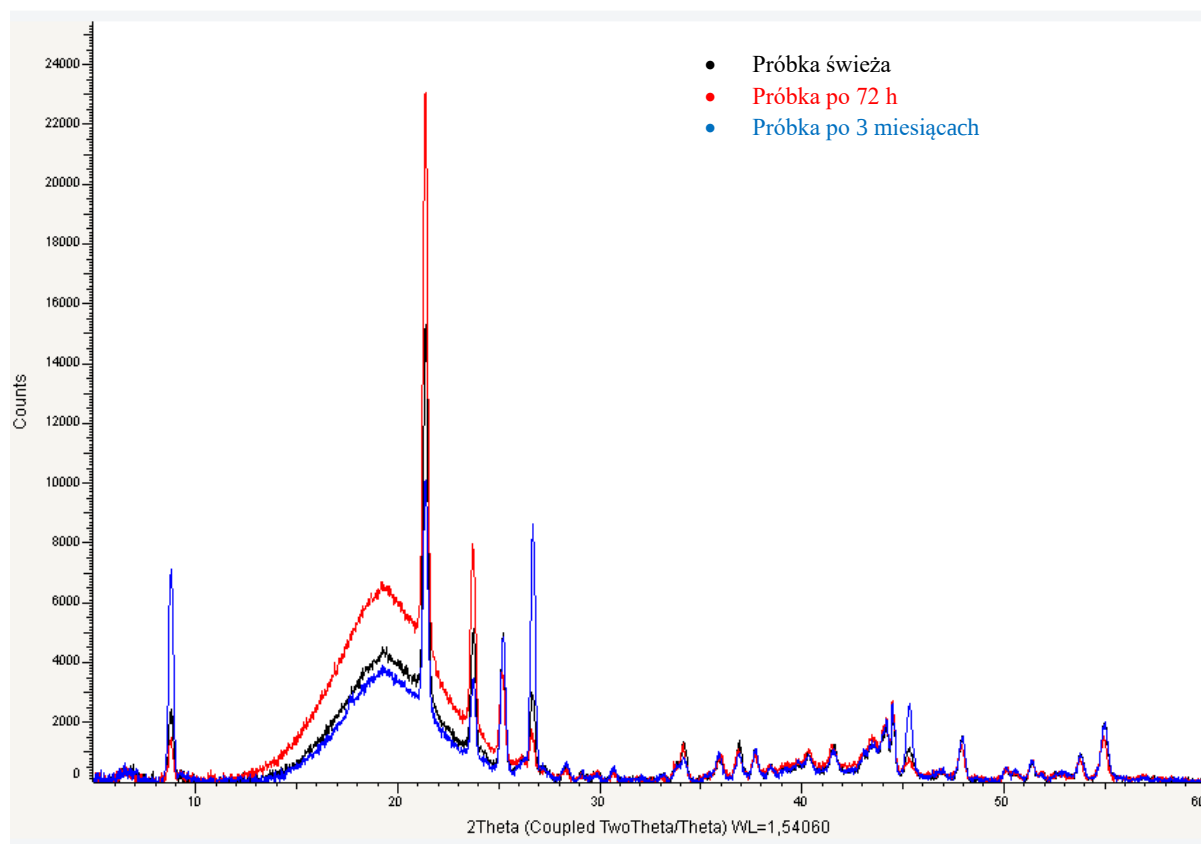
Rysunek 48. Termogramy DSC próbki odniesienia (I grzanie, chłodzenie, II grzanie)

17.4 Zmiany w krystaliczności szminki

Celem badania była próba oceny zmian krystaliczności w czasie szminki odniesienia („0”). Analizy dokonano metodą szerokokątnej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXS). Próbki badano w różnych temperaturach (25, 35, 45, 80°C) i w różnych czasach od zastygnięcia sztyftu (świeża, po 72 h, po 3 miesiącach, w temperaturze 25°C).

Wpływ czasu przechowywania

Analizowano sygnały na wykresie, biorąc pod uwagę fakt, że im bardziej krystaliczna i jednorodna w wielkości kryształów próbka, tym daje węższy i wyższy sygnał (Rysunek 49).



Rysunek 49. Pomiar krystaliczności (WAXS) szminki odniesienia, w różnym czasie od zastygnięcia (temperatura pomiaru 25°C)

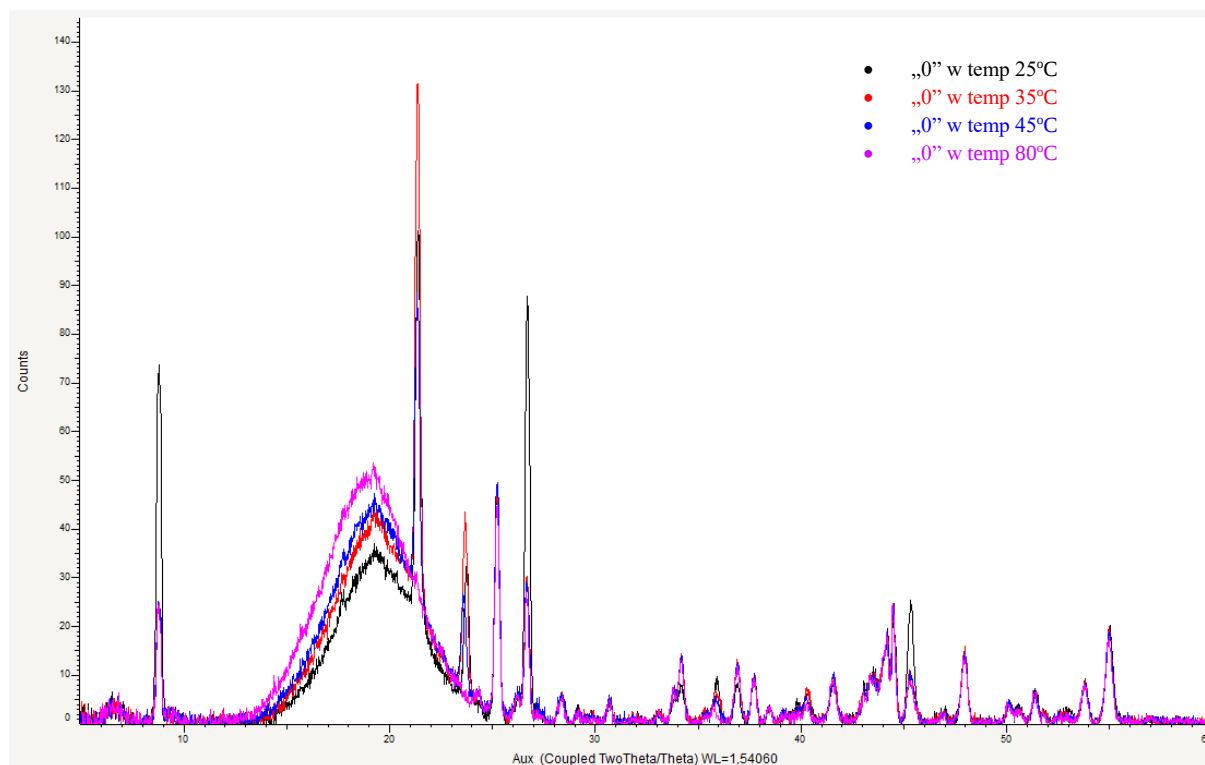
Zaobserwowano duży, szeroki sygnał, świadczący o wysokiej zawartości fazy amorficznej w szmince odniesienia (maksimum sygnału ok. 20). Wąskie, wysokie sygnały (9, 21, 24, 27) opisują krystaliczną fazę woskową, pigmenty i wypełniacze. Próbka świeża (czarna linia) charakteryzuje się pośrednimi wartościami sygnałów 21 i 24 (2Theta). Sygnały 21 i 24 (2Theta), odpowiadają $d=3,8$ i $4,2$ Å, wartości te są charakterystyczne dla rombowego układu krystalograficznego, w którym trzy osie różnej długości są w stosunku do siebie prostopadłe.[24] W próbce po 72 h (linia czerwona) obserwujemy zarówno wzrost fazy

amorficznej jak i wyraźny wzrost w krystaliczności próbki. Prawdopodobnie część kryształów topi się, a następnie krystalizuje jednocześnie porządkując się w układzie. Zgodnie z literaturą to woski rekrytalizują w czasie, przez co zwiększa się upakowanie cząstek krystalicznych.[164] Po 3 miesiącach od zastygnięcia (linia niebieska) zarówno zawartość fazy amorficznej jak i krystalicznej ponownie maleje. Faza krystaliczna traci na jednorodności. Najprawdopodobniej większe kryształy rosną kosztem mniejszych. Struktura krystaliczna nie jest tak jednorodna i gęstość (upakowanie) kryształów maleje.[54],[57],[164] Sygnały przy wartościach 9, 25 i 27 (2Theta) wyraźnie wzrastają w czasie. Najprawdopodobniej pochodzą one od obecnego w składzie wypełniacza, syntetycznej miki, w postaci cienkich płytek. Wzrost ten może świadczyć o bardziej uporządkowanym ułożeniu płytek miki względem siebie.

Na podstawie tego badania zaobserwowano, że wewnątrz sztyftu szminki w czasie zachodzą przemiany polegające na rekrytalizacji. Zmienia się zarówno wielkość, uporządkowanie i upakowanie sieci krystalicznej (sieć ulega przebudowie w czasie). Zmiana ułożenia płytek miki może być zarówno motorem jak i wynikiem zachodzących przemian.

Wpływ temperatury pomiaru

Zbadano zmianę krystaliczności szminki odniesienia („0”) w czterech różnych temperaturach: 25, 35, 45, 80°C (Rysunek 50). Postawiono hipotezę badawczą, że wzrost temperatury zmniejsza krystaliczność próbki.



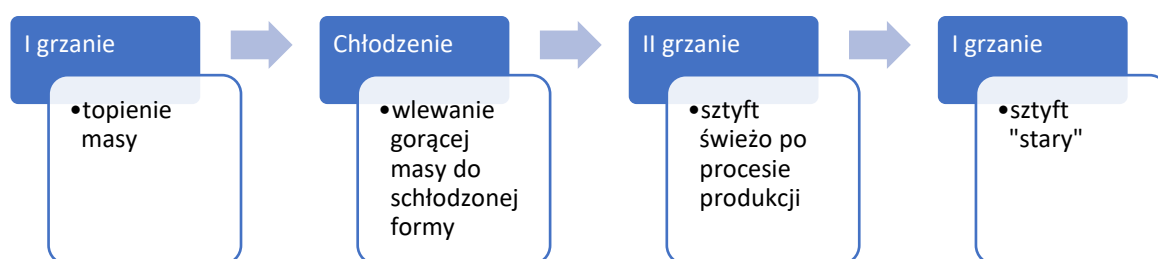
Rysunek 50. Pomiar krystaliczności szminki odniesienia w różnych temperaturach

Faza amorficzna (szeroki sygnał z maksimum około $20 2\theta$) wzrasta wraz ze wzrostem temperatury pomiaru. Część fazy krystalicznej woskowo-olejowej ulega stopieniu wraz z wzrostem temperatury pomiaru. Największą krystaliczność i uporządkowanie wykazują kryształy w temperaturze 35°C . Wysokie sygnały pochodzące od fazy woskowej świadczą o obecności kryształów o podobnej wielkości. Kryształy wosków w temperaturze 35°C , prawdopodobnie dzięki obecności większej ilości fazy amorficznej, w tym przypadku oleju, mają szansę ustawić się w bardziej korzystnym położeniu. Największą krystalicznością wykazała się próbka w 35°C , a nie jak zakładano w 25°C .

18 Ocena stabilności sztyftu w czasie metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej

Badanie DSC wytypowano jako potencjalne narzędzie do obserwacji kompatybilności poszczególnych składników w szmince odniesienia i ich wpływu na stabilność sztyftu w czasie przechowywania. Zazwyczaj przyjmuje się, że I grzanie nie dostarcza cennych informacji i traktuje się je jako procedurę zerowania historii termicznej próbki. Analizę próbki prowadzi się wykorzystując wynik II grzania. W badaniu stabilności szminek najwięcej informacji dostarcza pierwsze grzanie. Pokazuje procesy zachodzące w szmince w czasie zastygania i przechowywania. Z II grzania można uzyskać informacje dotyczące kompatybilności mieszaniny. Im mniej sygnałów występuje w II grzaniu tym próbka jest bardziej homogeniczna (kompatybilna).

Podczas analizy termogramów DSC szminki odniesienia stwierdzono zależność: poszczególne badania (I grzanie, chłodzenie, II grzanie) są analogiczne do etapów produkcji i starzenia się szminki (Rysunek 51).



Rysunek 51. Przypisanie etapów produkcji i starzenia szminki do poszczególnych procedur DSC

Analiza termogramów w różnych czasach od zastygnięcia szminki umożliwia śledzenie przemian zachodzących wewnątrz struktury woskowo-olejowej sztyftu.

1. Termogram chłodzenia odpowiada procesowi wylewania i zastygania szminki w formie.
2. Termogram II grzania charakteryzuje szminkę tuż po procesie zastygania w formie.

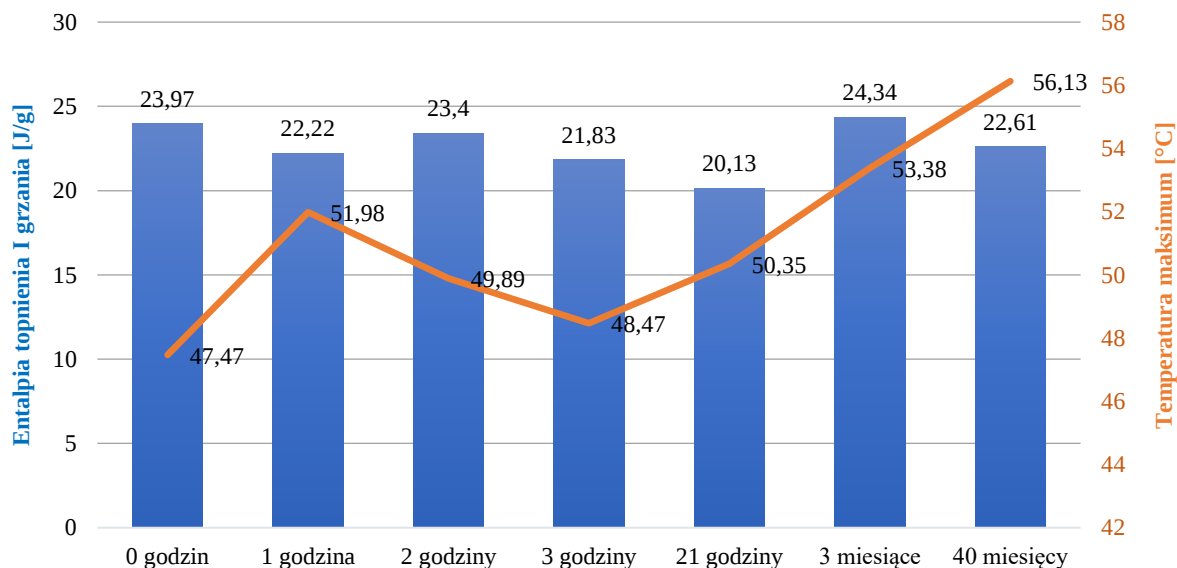
3. Termogram I grzania charakteryzuje szminkę po okresie starzenia, czyli po pewnym czasie od zakończenia produkcji. Obrazuje zmiany, zachodzące w czasie w strukturze wewnętrznej szminki (rekrytalizacja, rozdział faz, utrata kompatybilności składników).

Zaplanowano cykl pomiarów DSC, który miał dać informacje o procesach rekrytalizacji struktury woskowo-olejowej wewnątrz sztyftu w czasie (Rysunek 52). Oczekiwano, że w czasie przeprowadzanej analizy rozmiar kryształów będzie ulegał zmianie, będzie wzrastało uporządkowanie w sieci krystalicznej, a zmniejszeniu ulegnie zawartość fazy amorficznej.

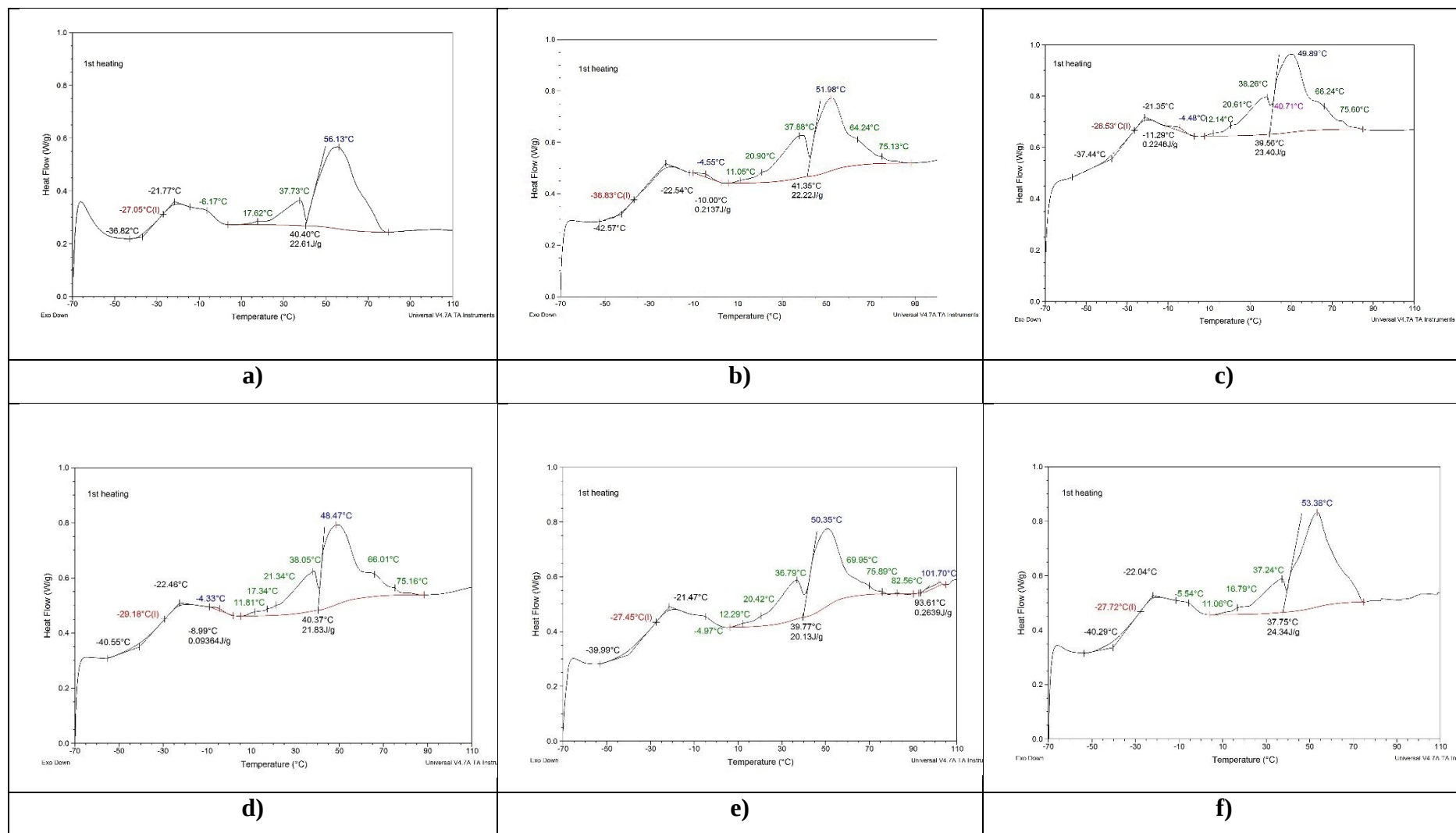


Rysunek 52. Schemat pomiarów DSC obrazujący badania zmian w strukturze szminki w czasie od 1 h do 3 miesięcy od zastygnięcia sztyftu.

Na podstawie otrzymanych wyników (Rysunek 54) stwierdzono brak zmian w termogramach II grzania i chłodzenia. Termogramy I grzania były różne w zależności od upływu czasu od stopienia do zastygnięcia próbki. Analizując wykresy możemy zaobserwować przemiany zachodzące wewnątrz sztyftu. Temperatura maksimum i entalpia topnienia największego sygnału wraz z upływem czasu ulega zmianie.



Rysunek 53. Porównanie zmiany entalpii i temperatury maksimum głównego sygnału w zależności od czasu od zastygnięcia sztyftu



Rysunek 54. Termogramy I grzania szminki odniesienia po a) 0 h od zastygnięcia (II grzanie), b) 1 h od zastygnięcia, c) 2 h od zastygnięcia, d) po 3 h od zastygnięcia, e) po 21 h od zastygnięcia, f) po 3 miesiącach

Zmiany zachodzące wewnątrz sztyftu (Rysunek 53, Tabela 17) są związane z entalpią topnienia i położeniem maksimum największego sygnału w termogramie DSC. W szmince świeżo wylanej (0 godzin) zachodzi szybka krystalizacja w postaci małych, dość ciasno upakowanych mieszanych kryształów. Zgodnie z literaturą ich topnienie charakteryzuje wysoka entalpia topnienia (duża liczba kryształów) oraz niska temperatura maksimum sygnału głównego (małe kryształy). Nie występuje podzielenie sygnału głównego na dwa. Jest to związane z dobrym wymieszaniem składników w sztyfcie.

Po 1 godzinie od zastygnięcia rozpoczyna się frakcjonowanie wosków. W termogramie DSC główny sygnał ulega rozdzieleniu na dwa. Część termodynamicznie niestabilnych kryształów ulega stopieniu (podwyższenie temperatury głównego sygnału i obniżenie entalpii topnienia).

Po 2 i 3 godzinie od wylania w sztyfcie zachodzi intensywna krystalizacja składników, która przeważa nad topnieniem pierwotnie powstałych małych kryształów (maleje temperatura topnienia w maksimum sygnału). Powstaje dużo drobnych kryształów w bardziej korzystnym energetycznie ułożeniu (zwiększa się wartość entalpii). Przez to sieć ulega zagęszczeniu i przebudowie.

Po 21 godzinach od zastygnięcia obserwowane jest dojrzewanie Ostwalda. Duże kryształy rosną kosztem małych (zwiększa się temperatura topnienia). Część niestabilnych kryształów topi się (zmniejsza entalpia topnienia). Sieć wewnętrzna sztyftu staje się luźniejsza.

Po 3 miesiącach znacznie wzrasta liczba dużych kryształów (wzrost temperatury topnienia sygnału głównego). Kryształy nadal rosną w czasie, co prowadzi do zagęszczenia sieci (wzrost entalpii topnienia).

Po 40 miesiącach zdecydowanie przeważają duże kryształy (wzrost temperatury topnienia sygnału głównego). Mniejsze kryształy uległy stopieniu (obniżenie entalpii topnienia).

Zmiany zachodzące wewnątrz szminki w czasie mogą być monitorowane przy pomocy DSC. Procesy przebudowy sztyftu w czasie (krystalizacja/rekrystalizacja/topnienie) są widoczne jedynie w termogramach I grzania. Termogramy II grzania i chłodzenia są takie same bez względu na czas, który upłynął od zastygnięcia sztyftu.

Tabela 17. Porównanie zmian zachodzących w sztyfcie w czasie ze zmianami w termogramach DSC

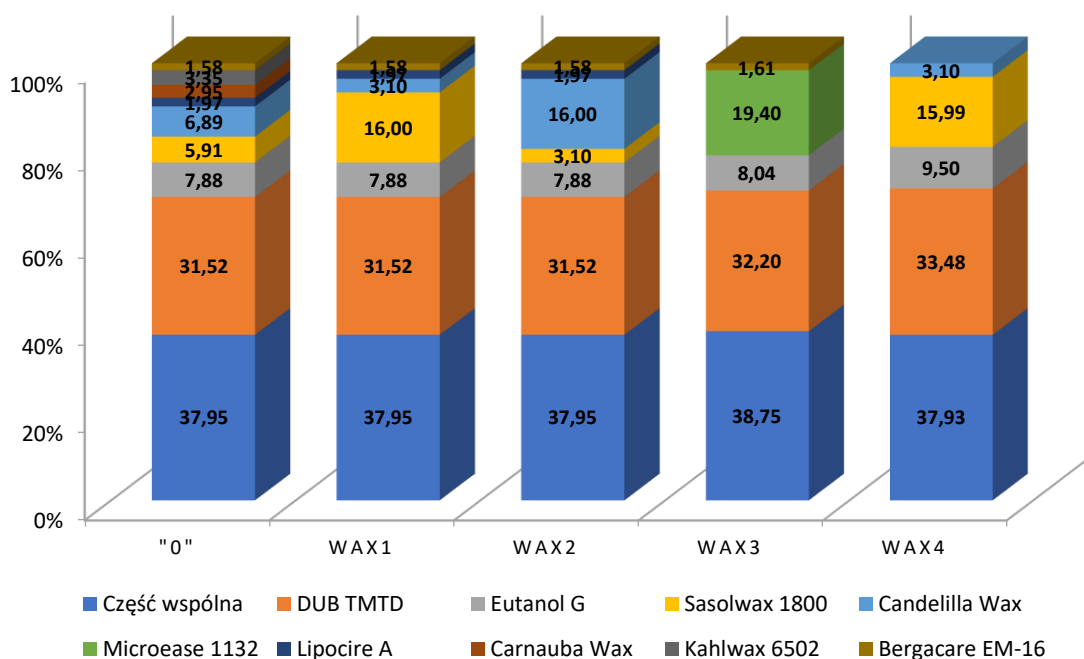
Czas od zastygnięcia	Przemiany w strukturze sztyftu	Efekt w DSC
0 godzin	• szybka krystalizacja małych, dość ciasno upakowanych, mieszanych kryształów,	• wysoka entalpia topnienia, niska temperatura maksimum, jeden sygnał główny,
1 godzina	• frakcjonowanie wosków, • topnienie kryształów termodynamicznie niestabilnych,	• podzielenie sygnału głównego na dwa, • podwyższenie temperatury topnienia głównego sygnału, • obniżenie entalpii topnienia,
2 godziny, 3 godziny	• intensywna krystalizacja przeważa nad topnieniem, • dużo drobnych kryształów bardziej korzystnym energetycznie ułożeniu, • sieć zagęszczona i przebudowana,	• wzrost entalpii topnienia, • spadek temperatury topnienia w maksimum sygnału.
21 godziny	• dojrzewanie Ostawalda (duże kryształy rosną kosztem małych), • część kryształów topi się, • sieć luźniejsza,	• wzrost temperatury topnienia, • spadek entalpii topnienia,
3 miesiące	• liczba dużych kryształów wzrasta, • kryształy nadal rosną w czasie, • sieć się zagęszcza,	• wzrost entalpii i maksymalnej temperatury topnienia,
40 miesięcy	• stopienie drobnych kryształów, • przewaga zawartości dużych kryształów,	• spadek entalpii topnienia, • wzrost maksymalnej temperatury topnienia,

19 Wpływ składników szminki na strukturę krystaliczną sztyftu

19.1 Zmiany składników w fazie woskowej

Kluczowym składnikiem, mającym wpływ na krystalizację sztyftu, są woski użyte w formulacji. Zbadano ich wpływ na właściwości termiczne próbki, kompatybilność składników oraz przemiany strukturalne w czasie. W tym celu wykorzystano badanie DSC. Przygotowano następujące próbki: WAX1, WAX2, WAX3, WAX4 różniące się między sobą zawartością składników fazy woskowej (Rysunek 55).

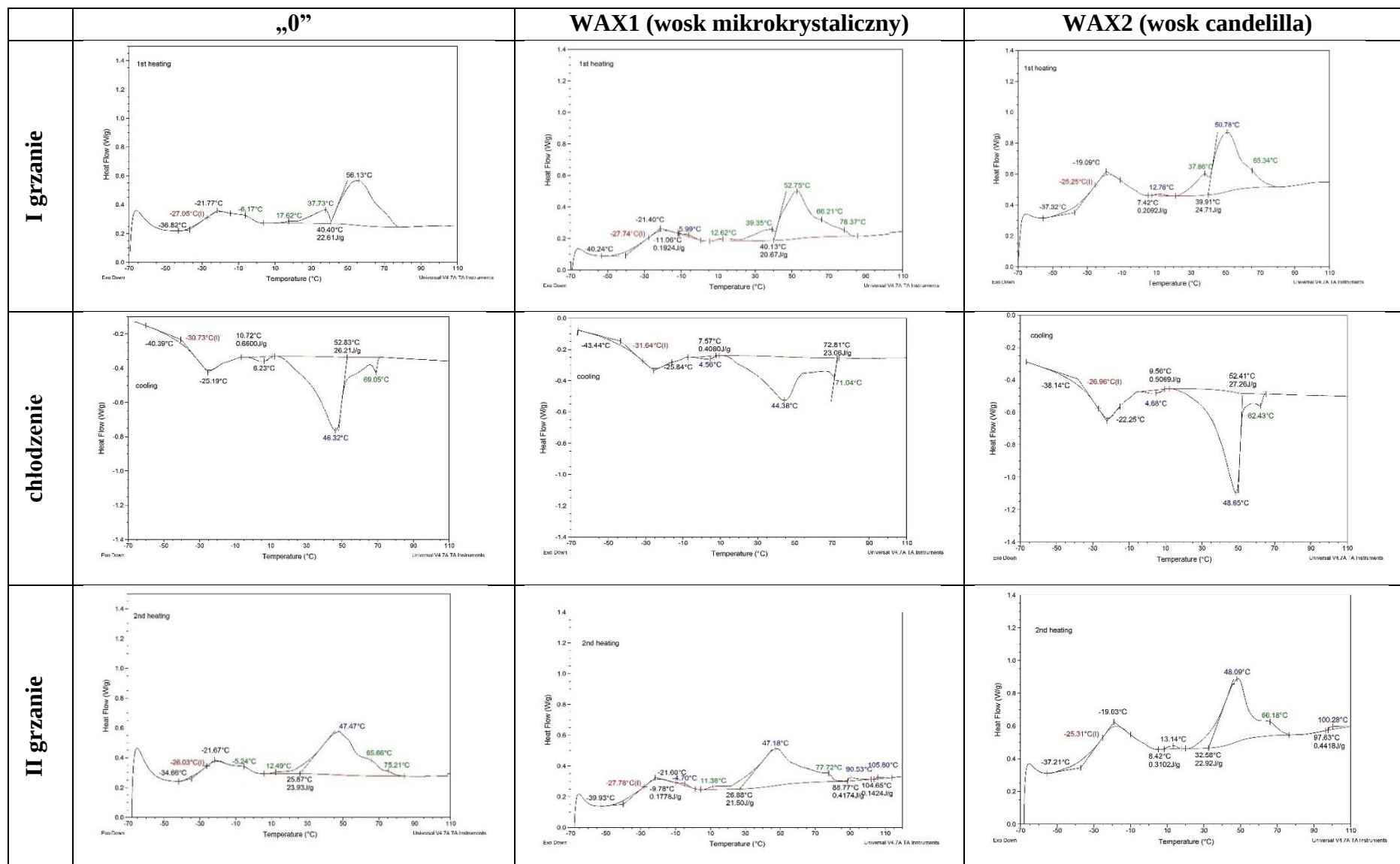
Do formulacji próbek WAX1, WAX2, WAX3 wprowadzono odpowiednio jako wosk wiodący: wosk candelilla, wosk mikrokrystaliczny lub wosk syntetyczny. Próbka WAX4 to propozycja nowej formulacji ze zmienionym układem wosków. W WAX4 wyeliminowano składniki: Bergacare EM-16 (Isopropyl Palmitate), Lipocire A (C10-18 Triglycerides), podejrzewane jako niekompatybilne z pozostałymi składnikami szminki.



Rysunek 55. Różnice w składach szminek „0”, WAX1, WAX2, WAX3, WAX4

19.1.1 Porównanie próbek z woskiem mikrokrystalicznym i z woskiem candelilla

W próbce WAX1 woskiem wiodącym jest wosk mikrokrystaliczny (Sasolwax 1800), w WAX2 wosk candelilla (Candelilla Wax). Porównano termogramy próbek WAX1 i WAX2 (Rysunek 56).



Rysunek 56. Termogramy DSC próbek: odniesienia („0”), z woskiem mikrokrystalicznym (WAX1) i woskiem candelilla (WAX2)

Wpływ poszczególnych wosków na matrycę woskowo-olejową sztyftu badano przez porównanie entalpii przemian próbek „0”, WAX1, WAX2 (Tabela 18). W I grzaniu entalpia topnienia próbki odniesienia („0”) jest najwyższa. Mieszanina wosków w szmince odniesienia jest najbardziej kompatybilna i tworzy najbardziej stabilną strukturę. W I grzaniu entalpia topnienia WAX2 jest znacznie większa (24,71 J/g) w porównaniu z WAX 1 (20,37 J/g). Próbką WAX2 charakteryzuje się bardziej stabilną, drobno-krystaliczną strukturą o dużej zawartości stałej fazy woskowej w porównaniu do WAX1. W WAX2 zwiększa się zawartość fazy krystalicznej wraz z upływem czasu. W badanych próbkach kryształy porządkują się i ujednolicają w czasie przez co entalpia I grzania (próbka starsza) jest wyższa niż II grzania (próbka świeża). W próbce WAX1 entalpia II grzania próbki jest nieznacznie wyższa (21,50 J/g) niż I grzania (20,67 J/g). Najprawdopodobniej część kryształów topi się wraz z upływem czasu.

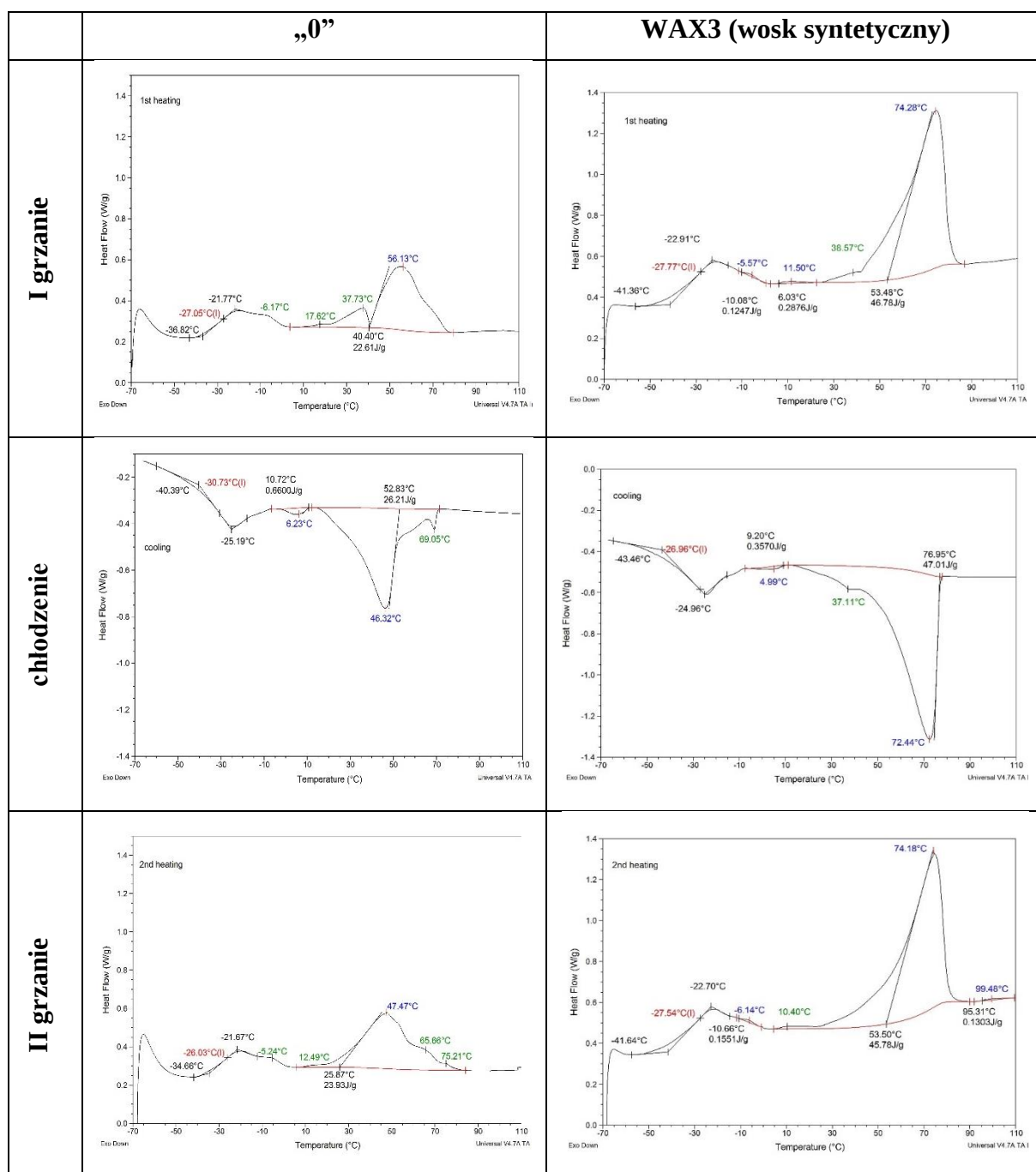
Na wykresie II grzania widać ostrzejszy sygnał pochodzący od topnienia próbki WAX2 (wosk candelilla) niż WAX1 (wosk mikrokrystaliczny). Szerszy sygnał próbki WAX1 może świadczyć o zawartości mieszaniny alkanów o różnej długości łańcucha w wosku mikrokrystalicznym, które topią się w szerokim zakresie temperatur. Wosk candelilla, pomimo że jest składnikiem naturalnym i mieszaniną wielu różnych chemicznie składników ma węższy zakres temperatur topnienia. Może to wynikać z synergii pomiędzy składnikami tego wosku.[30] Możliwe jest, utworzenie wiązań wodorowych pomiędzy wolnymi kwasami i alkoholami tłuszczowymi, które są składnikami wosku candelilla (ok. 30 %).[23],[186]

Tabela 18. Porównanie entalpii przemian próbek: „0”, WAX1, WAX2

	Entalpia przemiany [J/g]		
	„0”	WAX1	WAX2
I grzanie	25,01	20,67	24,71
II grzanie	23,97	21,50	22,92
chłodzenie	26,85	23,06	27,26

19.1.2 Wpływ wosku syntetycznego

W próbce WAX3 woskiem wiodącym jest wosk syntetyczny (Microease 1132). Dodatkowo brak jest składnika Lipocre A (C10 – C18 Trigliceryde). Podejrzewano, że ten składnik jest niekompatybilny z resztą mieszaniny. Postawiono hipotezę badawczą, że oddziela się od reszty receptury z upływem czasu. Utrata kompatybilności tego składnika z całą mieszaniną powinna być widoczna w termogramie I grzania, przez oddzielenie osobnego sygnału w zakresie 20–40°C. Próbkę WAX3 poddano badaniu DSC (Rysunek 57).



Rysunek 57. Termogramy DSC próbek „0” i WAX3

Próbka WAX3 w zakresie 30–80°C topi się pojedynczym, smukłym sygnałem (I i II grzanie). Świadczy to o zawartości podobnej długości łańcuchów węglowodorowych w fazie woskowej oraz o równomiernym ułożeniu kryształów. Syntetyczny, rozgałęziony wosk buduje wewnętrzną sieć, która zapobiega nierównomiernej krystalizacji.

Nie występują różnice pomiędzy I, a II grzaniem, co świadczy o stabilnej strukturze sztyftu. Prawdopodobnie rozgałęziony wosk syntetyczny stanowi przeszkodę przestrzenną, która blokuje rekrytalizację i wzrost kryształów w czasie. Próbka WAX3 ma ponad

dwukrotnie wyższą entalpię topnienia, w porównaniu do WAX1 i WAX2, co również świadczy o większej stabilności struktury. Maksymalna temperatura dużego sygnału wynosi około 74°C i jest wyższa o około 20°C niż w próbkach WAX1 i WAX2.

Wykres chłodzenia WAX3 jest inny niż próbek WAX1 i WAX2. Próbką WAX3 krystalizuje bardzo szybko i prawie od razu osiąga maksimum. W próbkach WAX1 i WAX2 następuje pierwsze pojawienie się kryształów w temperaturze ok. 70°C. Następnie proces zwalnia i dopiero poniżej 60°C znów przyspiesza. Można przypuszczać, że trójglicerydy spowalniają krystalizację matrycy woskowej.

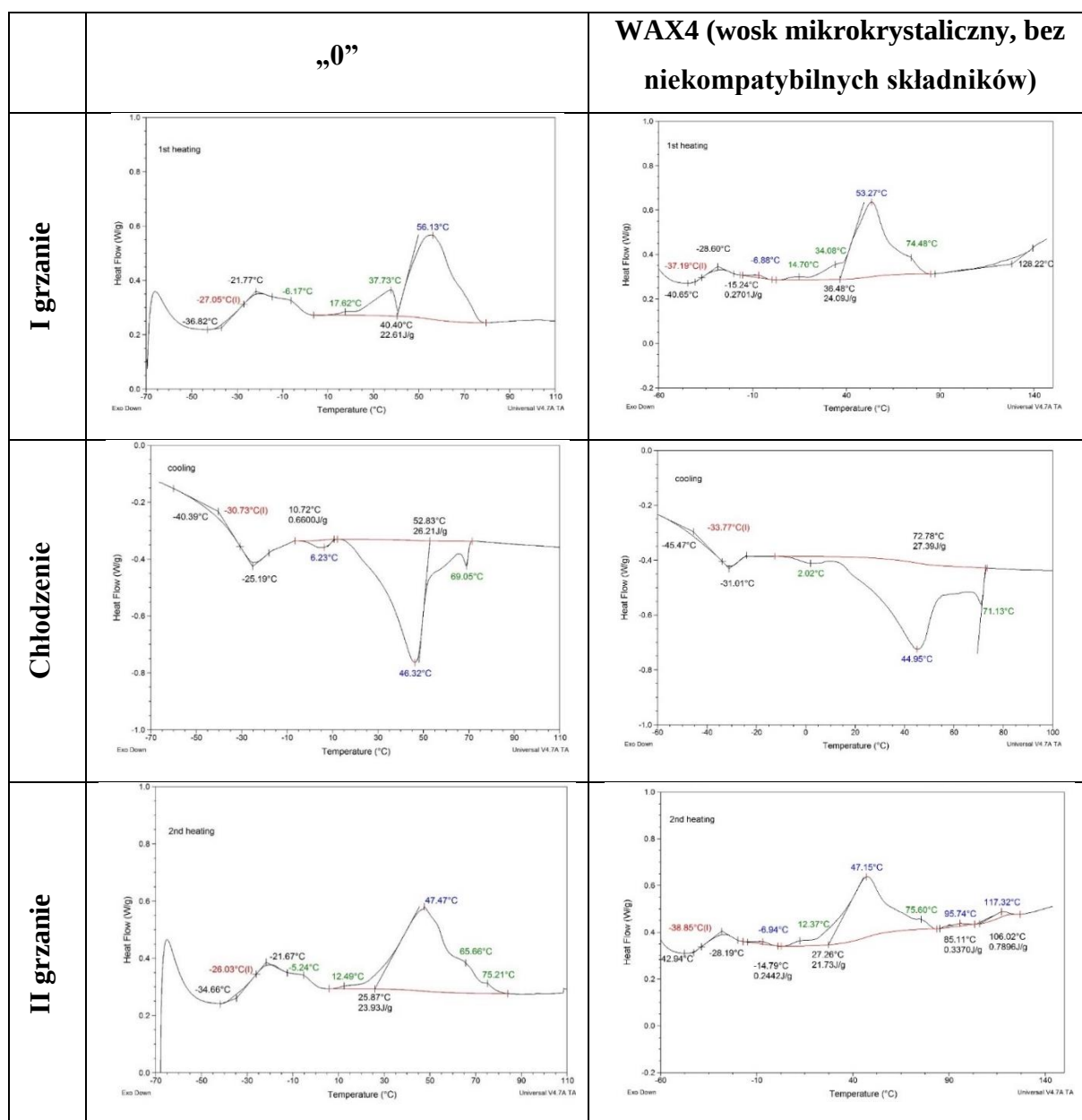
Na wykresie I grzania nie pojawił się mały sygnał o temperaturze maksimum 37–39°C. Potwierdziło to przypuszczenia, że pochodzi on od surowca Lipocire A (C10–18 Triglycerides). Składnik ten ma deklarowaną temperaturę topnienia około 36°C. Pozwoliło to w sposób pośredni potwierdzić postawioną hipotezę badawczą.

Na wszystkich wykresach (oprócz WAX3) widać, że triglicerydy krystalizują razem z pozostałymi woskami (pojedynczy sygnał po II grzaniu). Po krótkim czasie oddzielają się od wosku wiodącego (pojawia się dodatkowy mały sygnał). Składniki te są ze sobą niekompatybilne. Duża różnica w temperaturze topnienia powoduje frakcjonowanie się tych dwóch składników.

19.1.3 Stabilizacja struktury przez usunięcie niekompatybilnych składników

W próbce WAX4, podobnie jak w WAX1, woskiem wiodącym jest wosk mikrokrystaliczny. Palmitynian izopropylu (Bergacare EM-16) zastąpiono dodatkową ilością DUB TMTD (Tridecyl Trimellitate). Podobnie jak w próbce WAX3 nie dodano Lipocire A. Uważano, że pozwoli to na stworzenie szminki o jak najbardziej stabilnej strukturze. Założono, że potwierdzeniem stabilności tego układu będą termogramy I i II grzania o zbliżonym przebiegu. Usunięcie niekompatybilnych surowców miało wyeliminować frakcjonowanie się składników. Szminka zarówno w I jak i II grzaniu powinna topić się pojedynczym, wąskim sygnałem (Rysunek 58).

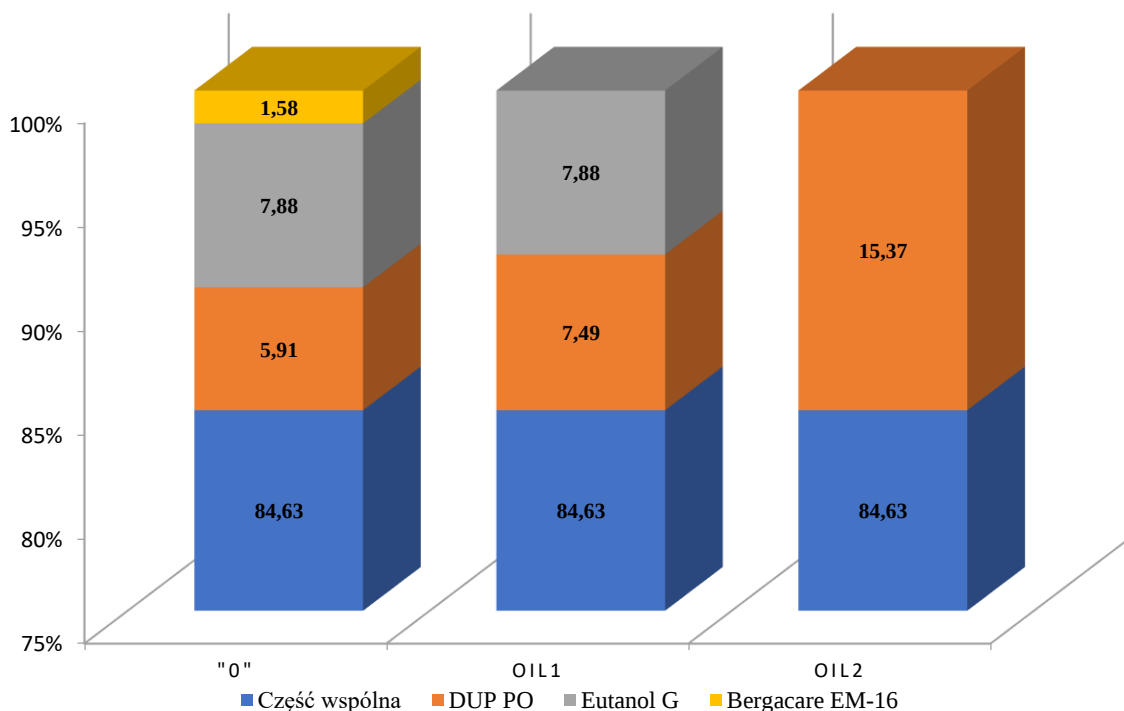
W temperaturze ok. 34°C pojawia się mały sygnał topnienia, pomimo braku w składzie Lipocire A. Spowodowane może to być brakiem w formulacji palmitynianu izopropylu, który jest dobrym rozpuszczalnikiem. Jego brak skutkuje tworzeniem się dodatkowych kryształów w tym obszarze, ze składników pochodzących od pozostałych surowców. Przeprowadzone badanie nie potwierdziło założeń badawczych. Nie otrzymano kompatybilnego, stabilnego sztyftu. Szminka jest układem wieloskładnikowym, w którym wzajemne interakcje pomiędzy składnikami trudno jest przewidzieć.



Rysunek 58. Termogramy DSC próbek „0” i WAX4

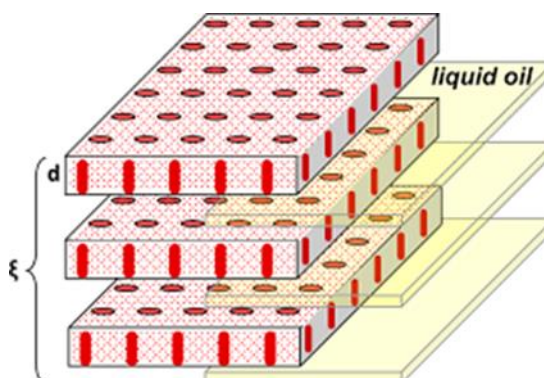
19.2 Zmiany surowców w fazie olejowej

Rodzaj użytych wosków jest kluczowy dla charakterystyki struktury szminki. Nie bez znaczenia są też składniki olejowe. W celu sprawdzenia wpływu płynnych surowców na sztyft pomadki przygotowano próbki: OIL1 bez surowca Bergacare EM-16 (Isopropyl Palmitate), OIL2 bez składników Bergacare EM-16 (Isopropyl Palmitate) oraz Eutanol (Octyldodecanol). W miejsce tych składników dodano odpowiednio więcej DUB PO (Ethylhexyl Palmitate) (Rysunek 59).

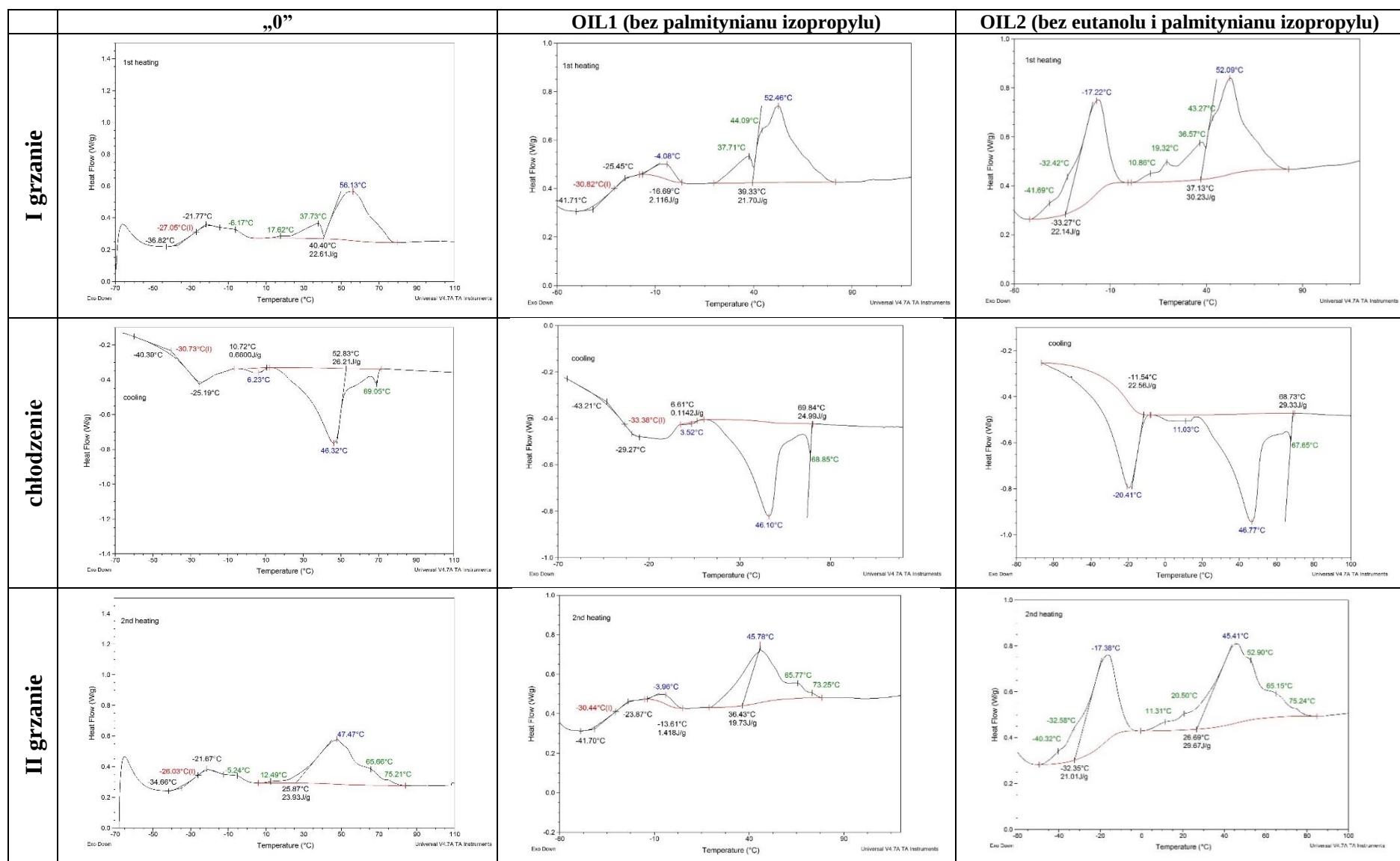


Rysunek 59. Różnice w składzie fazy olejowej próbek "0", OIL1, OIL2

Założono, że składniki olejowe mają wpływ na krystalizację wosków. W zależności od swoich właściwości mogą przyspieszać lub spowalniać proces zastygania szminki. Dobre rozpuszczalniki składników będą spowalniać krystalizację, a słabe przyspieszać. Oleje o niskiej lepkości, nierozgałęzionej strukturze (o liniowym alifatycznym łańcuchu) będą łączyć się z woskami przy pomocy oddziaływań van der Waalsa. Będzie to ograniczać tworzenie kryształów. Ograniczona ilość oleju o niskiej lepkości może oddziaływać z woskiem. Cząsteczki oleju w nadmiarze mogą tworzyć ze sobą sieć.[13] Niektóre oleje mogą też współkrystalizować z cząsteczkami wosku.[187],[188] Weryfikację tych doniesień literaturowych wykonano przez pomiary DSC (Rysunek 61).



Rysunek 60. Schemat wiązania oleju przez warstwy wosku parafinowego[187]



Rysunek 61. Termogramy próbek: odniesienia „0”, OIL1 i OIL2

Wpływ płynnych składników olejowych na przemiany termiczne szminek, przeanalizowano porównując wartości entalpii głównego sygnału. Zestawiono je z pomiarami szminki odniesienia (Tabela 19).

Tabela 19. Zestawienie wartości entalpii przemian szminki odniesienia „0”, OIL1 i OIL2

	Entalpia przemiany [J/g]		
	„0”	OIL1	OIL2
I grzanie	25,01	21,70	30,23
II grzanie	23,97	19,73	29,67
chłodzenie	26,85	24,99	29,33

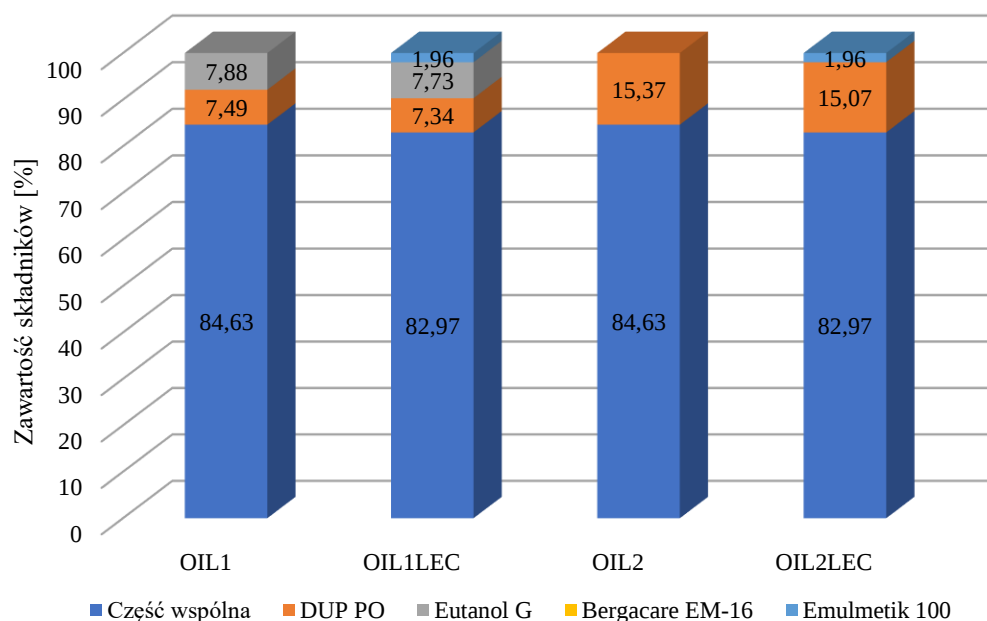
W termogramie próbki OIL1 entalpia topnienia zarówno I grzania jak i II grzania jest niższa od entalpii w szmince odniesienia „0” (Tabela 19). Palmitynian izopropylu jest dobrym rozpuszczalnikiem wosków w badanym układzie. Jego brak przyspiesza proces krystalizacji i obniża jego energię. Mniejsza entalpia topnienia próbki OIL1, może świadczyć o mniejszej zawartości stałej fazy lipidowej w porównaniu do próbki „0”. Duży sygnał z maksimum w 17,38°C pochodzi ze zwiększonej ilości DUB PO. Ethylheksyl Palmitate krystalizuje w pobliżu tej temperatury.

Entalpia topnienia I grzania i II grzania próbki OIL2 (bez octyldodecanolu) jest dużo wyższa niż szminki wyjściowej „0” i OIL1. Entalpia krystalizacji OIL2 jest też dużo wyższa. Octyldodecanol, podobnie jak i inne alkohole tłuszczowe obniża energię właściwą powierzchni kryształu. W zakresie 10–19°C pojawiają się niewielkie sygnały, nieobecne w próbce OIL1. Prawdopodobnie octyldodecanol jest dobrym rozpuszczalnikiem niskotopliwych składników szminki.

19.2.1 Wpływ dodatku lecytyny

Lecytyna jest składnikiem często stosowanym w przemyśle spożywczym. Jest dodatkiem mającym pozytywny wpływ na krystalizację wosków roślinnych w medium olejów roślinnych, np. wosku candelilla, wosku carnauba, wosku ryżowego.[23],[33],[34],[55],[106],[114],[125],[127],[139] Postanowiono sprawdzić jaki efekt na strukturę sztyftu będzie miał dodatek lecytyny. Próbkę OIL1LEC i OIL2LEC przygotowano zgodnie z przepisami OIL1 i OIL2, a następnie dodano ok. 2% wagowych lecytyny (Emulmetik 100) (Rysunek 62).

Biorąc pod uwagę sprzeczne doniesienia literaturowe dotyczące działania lecytyny, postanowiono sprawdzić jej wpływ na tworzenie struktury sztyftu. W literaturze stwierdzono, że obecność lecytyny przyspiesza krystalizację wewnętrznej sieci[60],[138] lub ma efekt odwrotny.[139],[140] Postanowiono sprawdzić działanie lecytyny w szminkach OIL1 i OIL2 metodą DSC (Rysunek 63).

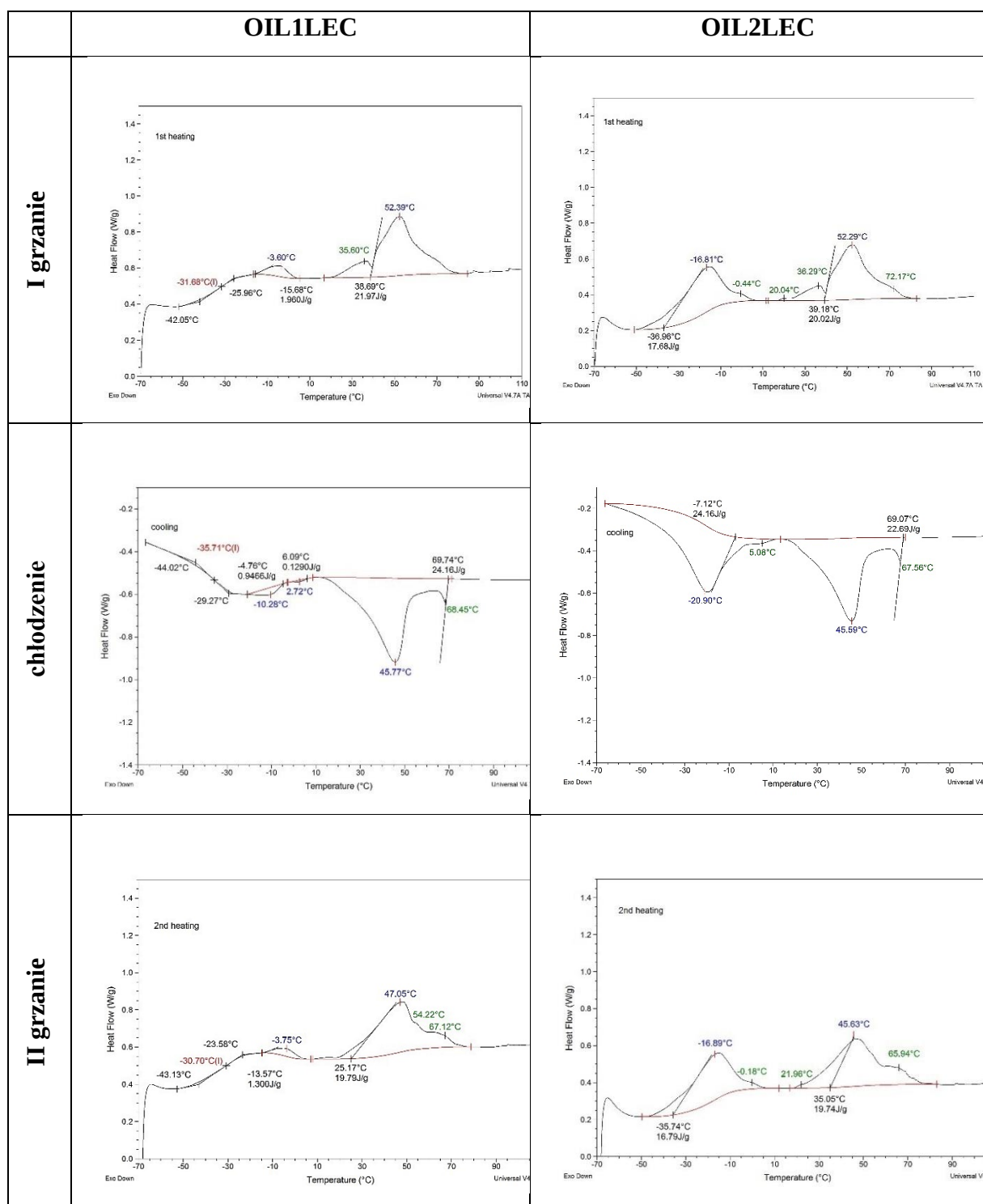


Rysunek 62. Różnice w składach próbek OIL1, OIL1LEC, OIL2, OIL2LEC

Przeanalizowano otrzymane wyniki pod kątem zmian w entalpiach przemian (Tabela 20). Różnica w termogramach próbek OIL1 i OIL1LEC jest niewielka. Dodatek lecytyny znacznie obniżył entalpię krystalizacji w przypadku OIL2LEC. Stabilność sztyftów zagwarantowała obecność octyldodecanolu. Pomimo dużych różnic w entalpiach pomiędzy OIL2 i OIL2LEC temperatura maksimum sygnału głównego i przebieg wykresu prawie się nie zmienił. Dodatki amfifilowe jakimi są zarówno lecytyna i octyldodecanol w znaczący sposób obniżają entalpię topnienia i krystalizacji. Nie mają dużego wpływu na zmiany temperatury topnienia i krystalizacji. Znacząco jednak ułatwiają proces topnienia i krystalizacji. Prawdopodobnie mają wpływ na morfologię tworzących się kryształów, być może tworzą kryształy mieszane, mogą mieć także wpływ na strukturę i upakowanie kryształów w sieci.

Tabela 20. Zestawienie entalpii przemian próbek: OIL1, OIL2, OIL1LEC, OIL2LEC

	Entalpia przemiany [J/g]			
	OIL1	OIL1LEC	OIL2	OIL2LEC
I grzanie	21,70	21,97	30,23	20,02
II grzanie	19,73	19,79	29,67	19,74
Chłodzenie	24,99	24,16	29,33	22,69



Rysunek 63. Termogramy DSC próbek OIL1LEC) i OIL2LEC

20 Wpływ lecytyny na strukturę krystaliczną sztyftu

Pozytywne działanie lecytyny w próbce OIL2LEC, było punktem wyjścia do dokładniejszego przeanalizowania jej wpływu na pomadki w formie sztyftu. Lecytyna jest surowcem często dodawanym do produktów spożywczych, np. czekolady. Jej amfifilowe właściwości mają pozytywny wpływ na strukturę lipidów: spowalniają procesy starzenia, hamują zjawisko synerezy i powstawania wykwitów tłuszczowych. Przygotowano próbki z trzema różnymi lecytinami dostępnymi na rynku: Emulmetik 100, 320 i 950 (Tabela 21).

Tabela 21. Charakterystyka lecytin dodawanych do mas produktów sztyftowych

EMULMETIK	INCI	Fosfolipidy i glikolipidy [%]	Fosfatydylocholina [%]	Charakterystyczne cechy
100	Lecithin	60	12	Gęsta, brązowa, lepka ciecz
320	Hydrogenated Lecithin	97	23	Żółty proszek
950	Hydrogenated Lecithin	97	97	Biały proszek

Według informacji od producenta lecytyna Emulmetik jest otrzymywana z soi. W zależności od pochodzenia lecytyna różni się składem (Tabela 22). Pochodzenie lecytyny determinuje także skład lipofilowych ogonów (Tabela 23).

Tabela 22. Stężenia fosfolipidów w odolejonej lecytynie sojowej[7]

Skład	Stężenie [%]
Phosphatidylcholine	24
Phosphatidylethanolamine	22
Phosphatidylinositol	15
Phosphatidic acid	7
Lysophospholipids	3
Others Phospholipids	5

Tabela 23 Zawartość procentowa kwasów tłuszczowych w lecytynie sojowej[7]

Kwasy tłuszczowe	Stężenie w przeliczeniu na całkowitą ilość kwasów [%]
16:0 Palmitic acid	21
18:0 Stearic acid	4
18:1 Oleic acid	12
18:2 Linoleic acid	57
18:3 Linolenic acid	6

Do pomadki wyjściowej „0” dodano odpowiednio: 0,5; 1,0; 2,0% wymienionych lecytyn. Masę szminkotwórczą o temperaturze 70 lub 90°C wlewano do wylewnicy o temperaturze 5 i 25°C.

Próbka z Emulmetik 320 nie zastygła w wylewnicy. Masa pozostała miękka, nie uformował się sztyft. Ten rodzaj lecytyny hamował krystalizację wosków. Próby z dodatkiem Emulmetik 100 i 950 wyjmowano z formy dużo łatwiej niż w przypadku szminki bez dodatku lecytyny. Emulmetik 320 dodatek, z którym sztyft się nie uformował, jest odolejoną i uwodornioną lecytiną. Według informacji producenta Emulmetik 320 zawiera w swoim składzie: 18–26% fosfatydylocholiny, 15–22% fosfatydyloetanolaminy, 10–16% fosfatydyloinositolu.

Emulmetik 950 jest praktycznie czystą wersją uwodornionej fosfatydylocholiny (97%). Sztyft krystalizował szybko, ale wyniki z testów starzeniowych nie były tak dobre jak w przypadku Emulmetik 100.

Porównując składy wszystkich badanych trzech lecytyn zaobserwowano, że składnikami utrudniającymi krystalizację jest uwodorniona wersja fosfatydyloetyloaminy lub fosfatydyloinositol. Wzrost stężenia bardziej polarnych składników np. lizofosfatydylocholiny lub fosfatydyloinozytolu wyraźnie spowalnia proces krystalizacji. Niewielka ilość tych składników i odpowiednie stężenie fosfatydylocholiny przyspiesza proces krystalizacji.[54] Fosfatydyloetanolamina ma duże podobieństwo do fosfatydylocholiny, z wyjątkiem końcowej grupy funkcyjnej. Atom azotu w cholinie jest otoczony trzema grupami metylowymi, natomiast w etanolaminie występują atomy wodoru. Ta różnica ma dwie ważne konsekwencje. Grupa aminowa może tworzyć wiązania wodorowe, wpływając w ten sposób na interakcje między cząsteczkami w obrębie miceli. Ponadto etanolamina jest mniejsza niż cholina, co powoduje zmianę geometrii molekularnej. Fosfatydylocholina ma kształt cylindryczny a fosfatydyloetanolamina stożkowy.[126]

20.1 Testy przyspieszonego starzenia szminek z dodatkiem lecytyny

Próbki z Emulmetik 100 i Emulmetik 950 poddano standardowym badaniom starzeniowym według metody cyklera (Tabela 24) i cieplarki (Tabela 25). Oceniano zmiany powierzchni porównując z próbką wyjściową, zgodnie z przyjętą skalą (0°3).

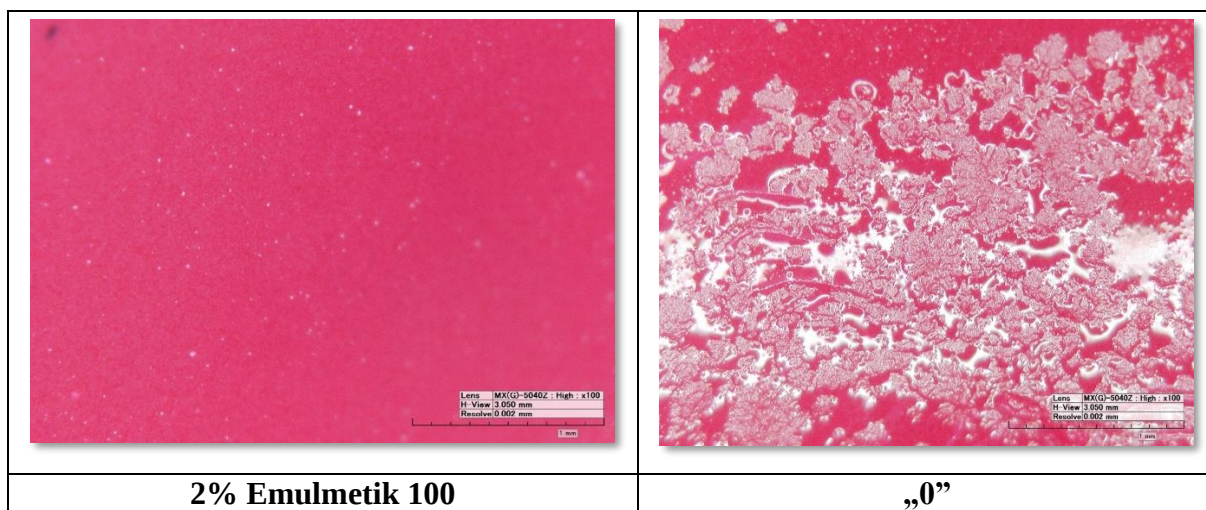
Tabela 24. Wyniki badań szminek z dodatkiem lecytyny (metoda cyklera)

Próbka			T _{masy}			
			70°C		90°C	
Receptura	Lecytyna		T _{wylewnicy}			
	Rodzaj	Zawartość	5°C	25°C	5°C	25°C
Szminka odniesienia	-	-	1	2	1	2
	EMULMETIK 100	0,5%	0	0	0	0
		1%	0	1	1	1
		2%	0	0	0	0
	EMULMETIK 950	0,5%	0	1	2	2
		1%	1	2	1	2
		2%	0	1	1	2

Tabela 25. Wyniki badań szminek z dodatkiem lecytyny (metoda cieplarki)

Próbka			T_{masy}			
			70°C		90°C	
Receptura	Lecytyna		$T_{wylewnicy}$			
	Rodzaj	Zawartość	5°C	25°C	5°C	25°C
Szminka odniesienia	-	-	0	3	0	3
	EMULMETIK 100	0,5%	0	1	1	1
		1%	0	1	1	2
		2%	0	0	0	0
	EMULMETIK 950	0,5%	1	2	2	2
		1%	1	2	1	2
		2%	2	1	1	2

Najlepsze wyniki zaobserwowano w próbkach z 2% dodatkiem lecytyny EMULMETIK 100. Temperatura wylewanej masy nie miała znaczenia. Sztyfty wylane w temperaturze 70°C jak i 90°C miały po zakończeniu testów starzeniowych w cieplarce i w cyklerze gładką powierzchnię bez widocznych kropli oleju i wykwitów tłuszczowych (Rysunek 64).



Rysunek 64. Powierzchnia pomadek po testach starzeniowych metodą cieplarki

Emulmetik 100 ma pozytywny wpływ na stabilność sztyftu w czasie. Sztyfty z 2% jego dodatkiem otrzymały ocenę **0** zarówno w metodzie cieplarki jak i cyklera. Sztyfty z mniejszym stężeniem lecytyny wykazały niestabilność w czasie testów. Postawiono hipotezę badawczą, że Emulmetik 100 ma najprawdopodobniej wpływ na krystalizację wosków matrycy szminki.[23],[33],[34],[55],[106],[114],[125],[127],[141] Lecytyna prawdopodobnie wpływa na stopień krystaliczności szminki i rozmiar powstających kryształów.[142] Dodatkowo może modyfikować ułożenie kryształów w produkcie, przez co wpływa na tworzenie i jakość sieci krystalicznej.[34],[60],[138]

20.2 Testy starzeniowe szminki z dodatkiem pigmentów otoczkowanych lecytiną

Wątkiem pobocznym, który postanowiono sprawdzić był wpływ pigmentów otoczkowanych lecytiną na stabilność szminek. Przygotowano próbki pomadek z komercyjnymi pigmentami w otoczce z uwodornionej lecytyny. Próbki poddano standardowym testom starzeniowym metodą cyklera (Tabela 26) i cieplarki (Tabela 27).

Tabela 26. Wyniki badań szminek z dodatkiem pigmentów otoczkowanych lecytiną (metoda cyklera)

Próbka		Tmasy			
		70°C		90°C	
		Twylewnicy			
		5°C	25°C	5°C	25°C
„0”	-	1	2	1	2
	pigmenty otoczkowane lecytiną	1	2	2	2

Tabela 27. Wyniki badań szminek z dodatkiem pigmentów otoczkowanych lecytiną (metoda cieplarki)

Próbka		T _{masy}			
		70°C		90°C	
		T _{wylewnicy}			
Receptura	Dodatek	5°C	25°C	5°C	25°C
„0”	-	1	2	1	2
	pigmenty otoczkowane lecytiną	2	2	2	2

Nie zaobserwowano pozytywnego wpływu pigmentów otoczkowanych lecytiną na stabilność szminek. Wyniki stabilności były gorsze niż w próbce odniesienia. Lecytyna związana z powierzchnią pigmentów nie miała możliwości wbudowania się w matrycę krystaliczną szminki, zatem nie mogła oddziaływać w taki sposób jak wolna lecytyna. W dalszych badaniach nie analizowano struktury tych sztyftów.

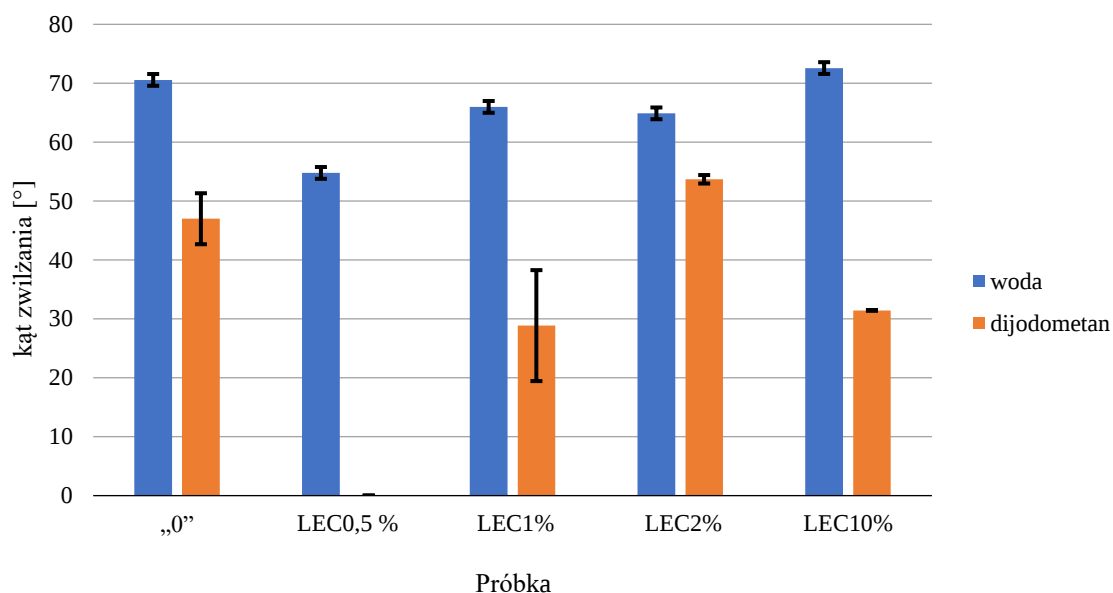
20.3 Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa szminek z dodatkiem lecytyny

Wartość kąta zwilżania powierzchni sztyftu dostarcza informacji o jego właściwościach hydrofilowo-hydrofobowych, a także adhezyjnych. Na jej podstawie możliwe jest obliczenie swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Wartość swobodnej energii powierzchniowej informuje o oddziaływaniu szminki z różnymi powierzchniami. Zgodnie z jej założeniami SEP jest sumą składowych: polarnej i dyspersyjnej. Wyższa składowa polarna świadczy o obecności grup polarnych na powierzchni sztyftu. Wyższa składowa dyspersyjna jest miarą lipofilowości powierzchni szminki.

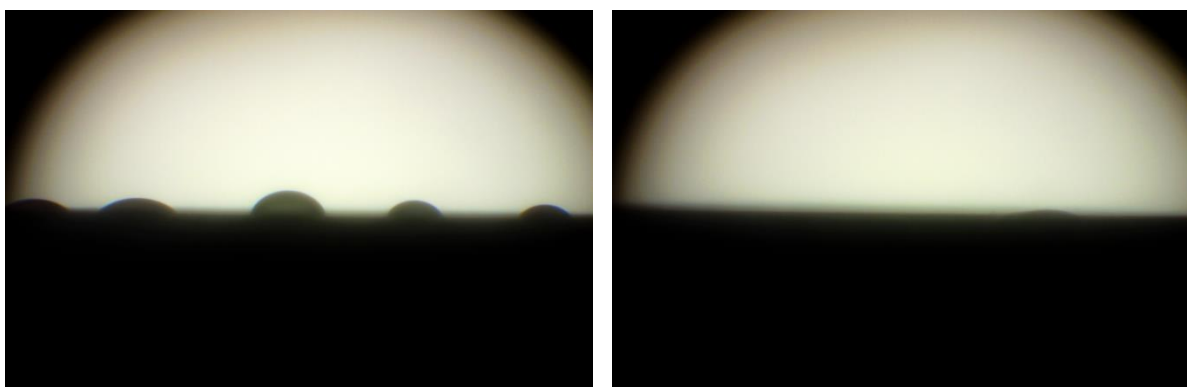
Pomiar kąta zwilżania wykonano poddając komputerowej obróbce zdjęcia kropli naniesionej na powierzchnię szminki odniesienia oraz szminek z różnym stężeniem lecytyny EMULMETIK 100 w masie (Tabela 28, Rysunek 65).

Tabela 28. Średnie wartości kątów zwilżania: wodą i diiodometanem próbek z różną zawartością lecytyny

Próbka	kąt zwilżania [°]	
	woda	dijodometan
„0”	70,57±1,61	47,00±4,33
LEC0,5 %	54,78±7,76	-
LEC1%	65,99±2,67	28,86±9,42
LEC2%	64,89±0,39	53,70±0,72
LEC10%	72,58±2,95	31,44±3,01



Rysunek 65. Kąty zwilżania próbek z różnym stężeniem lecytyny



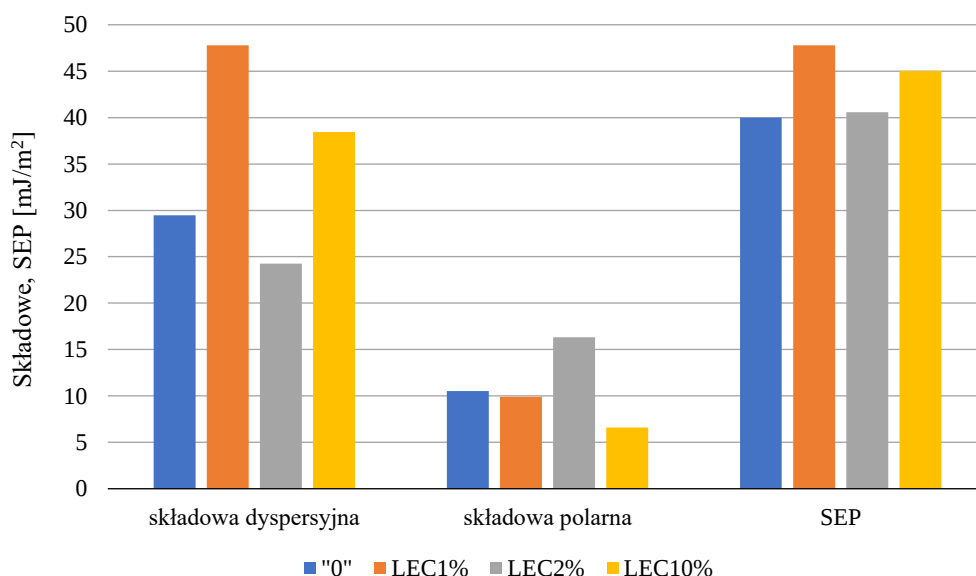
Rysunek 66. Obrazy powierzchni szminki LEC0,5% (kolejno od lewej rodzaj cieczy pomiarowej: woda, diiodometan)

W przypadku próbki LEC0,5% nie udało się zmierzyć kąta zwilżania diiodometanem. Krople wsiąkały w powierzchnię sztyftu (Rysunek 66). Odchylenie standardowe próbki LEC1% jest największe w pomiarze kąta zwilżania diiodometanem. W próbkach o większej zawartości lecytyny odchylenia standardowe pomiaru wykorzystującego diiodometan są zdecydowanie mniejsze. Przyczyną tej obserwacji było wsiąkanie diiodometanu przez „skórkę” sztyftu. Pozostałe otrzymane wartości kątów zwilżania użyto do dalszych obliczeń. Na podstawie otrzymanych składowych obliczono swobodną energię powierzchniową (Równanie 3, Tabela 29).

Dodatek lecytyny wpłynął na wartości poszczególnych składowych. SEP jest wyliczany ze składowych dyspersyjnej i polarnej, zatem jej wartość też jest powiązana z udziałem lecytyny. Najbardziej hydrofilowa i jednocześnie lipofobowa jest powierzchnia szminki z 2% Emulmetik 100 (LEC2%). Hydrofobowość powierzchni szminek z 1 i 10% dodatku zwiększyła się, jest wyższa zarówno od szminki odniesienia „0” i szminki z 2% dodatkiem lecytyny LEC2 (Rysunek 67).

Tabela 29. Wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) szminek z dodatkiem lecytyny

Próbka	Składowa [mJ/m ²]		SEP [mJ/m ²]
	dyspersyjna	polarna	
„0”	29,5	10,5	40,0
LEC1%	47,8	9,9	47,8
LEC2%	24,3	16,3	40,6
LEC10%	38,4	6,6	45,0



Rysunek 67. Składowa polarna, dyspersyjna oraz SEP próbek z różnym stężeniem lecytyny

Zgodnie z doniesieniami z literatury lecytyna może wbudowywać się w strukturę krystaliczną szminki. Potwierdza to wzrost hydrofilowości powierzchni sztyftu z dodatkiem lecytyny. Wprowadzono do receptury emulgator z hydrofilową głową, która może zwiększać powinowactwo powierzchni do wody. Zależność tę obserwowano tylko przy 2% dodatku lecytyny. Hydrofilowość powierzchni szminek z 1 % i 10% dodatku nie zwiększyła się, a wręcz przeciwnie, jest mniejsza niż szminki wyjściowej bez dodatku lecytyny. Przyczyną rozbieżnych obserwacji jest odpowiednie jej stężenie w recepturze. Lecytyna działa jak szablon, który narzuca sposób krystalizacji.[54],[97] 1% to zbyt mała ilość, a 10% zbyt duża.[127] Przy stężeniu 10% udziale lecytyny jej cząsteczek jest tak dużo, że zaczynają się samoorganizować, zamykając grupy hydrofilowe wewnątrz. Lecytyna w niepolarnym medium gromadzi się w postaci odwróconych miceli. Dodatek niewielkiej ilości rozpuszczalnika polarnego indukuje, poprzez tworzenie wiązań wodorowych, jednoosiowy wzrost miceli w cylindryczne, powstają „robakowate” (ang. worm) odwrócone micle skupione w postaci włókien. Ta supramolekularna struktura przypomina strukturę polimerów.[34],[70],[72],[126],[133],[134]

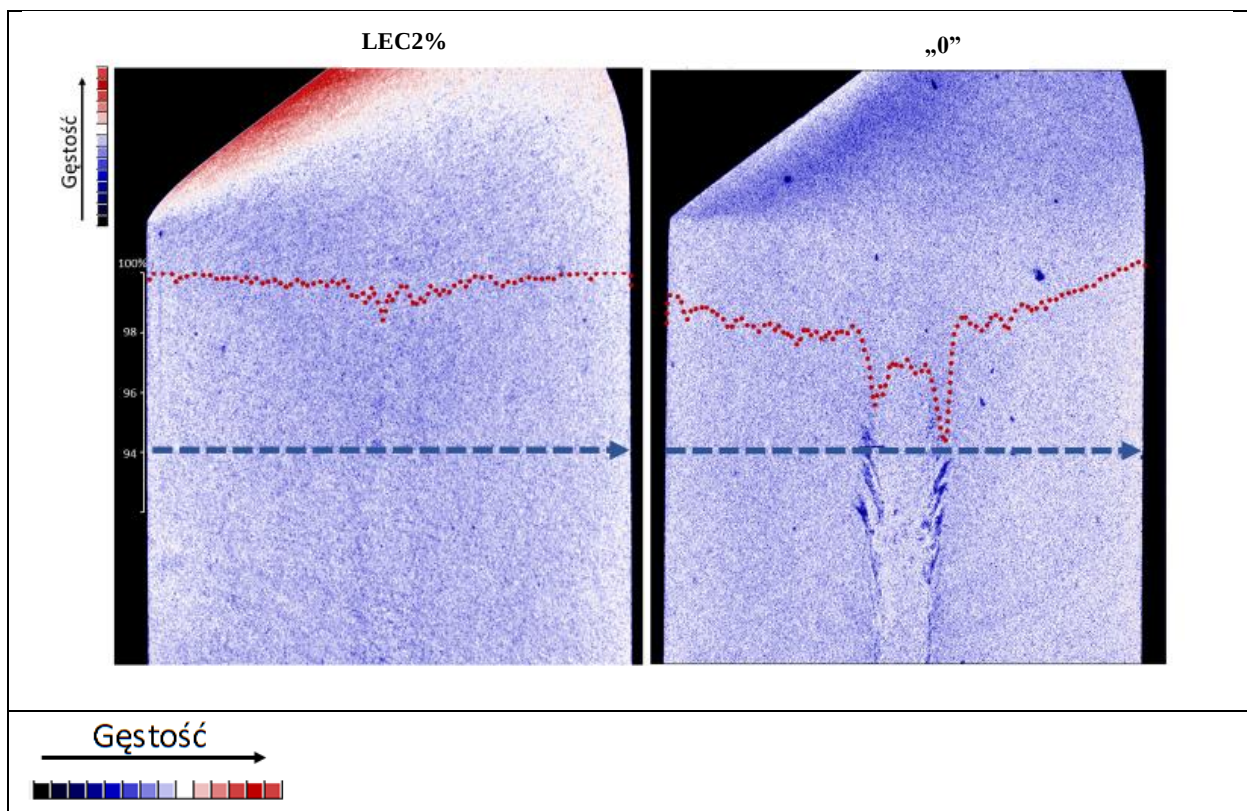
Lecytyna w szmince może działać podobnie jak w czekoladzie przyłączając się do hydrofilowych powierzchni pigmentów i wypełniaczy pokrywa je, czyniąc ich powierzchnię lipofilową.[7] Lecytyna w stężeniu 0,5% i 1% najprawdopodobniej działa w ten sposób. Powierzchnia sztyftu staje się dzięki temu bardziej lipofilowa i hydrofobowa niż szminka "0". Stężenie 2% jest już wystarczające, aby cząsteczki lecytyny mogły zadziałać także na poziomie matrycy krystalicznej. Stężenie 10% jest na tyle duże, że lecytyna dzięki samoorganizacji może utworzyć dodatkowy wewnętrzny szkielet, który będzie matrycą krystalizacji wosków w trakcie zastygania masy. Hydrofilowe głowy zostają zamknięte wewnątrz robakowatych tuneli, przez co wzrasta hydrofobowość i lipofilowość powierzchni sztyftu.

Nie potwierdziło się stwierdzenie z literatury, że „im bardziej higroskopijna szminka, tym więcej kropli oleju na powierzchni, a absorpcja wilgoci z otoczenia uruchamia proces wypacania oleju.[165] Szminka LEC2% o największej hydrofilowości wykazywała się najmniejszym efektem wypacania oleju. Można wnioskować, że 2% jest stężeniem, w którym pigmenty zostają całkowicie pokryte warstwą lecytyny. Cząstki hydrofilowych pigmentów i wypełniaczy są całkowicie pokryte lecytiną, a jej nadmiar zaczyna się samoorganizować w warstwy lamelarne. W ten sposób kolejna warstwa szminki zostaje zbudowana na pigmentach i wypełniaczach. Ogony lipofilowe z lecytyny ustawiają się prostopadle do lipofilowej warstwy, hydrofilowa część znajdzie się na zewnątrz.[7]

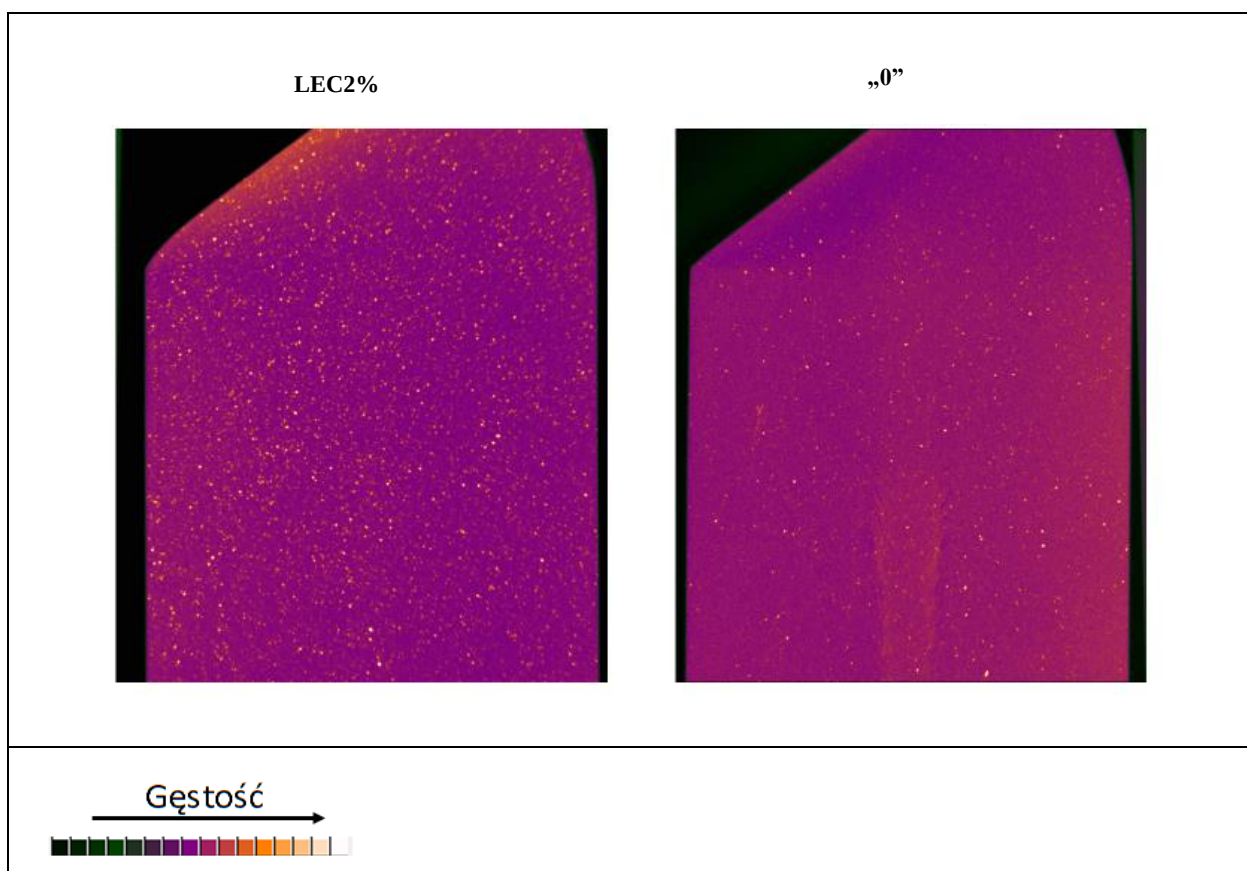
20.4 Rentgenowska mikrotomografia komputerowa

Mikrotomografia rentgenowska to nieinwazyjna technika pomiarowa, dzięki której możliwe jest obrazowanie struktury w trzech wymiarach. Rejestrowanie dwuwymiarowych projekcji pod różnymi kątami pozwala na analizę struktury wewnątrz sztyftu. Badanie miało na celu określenie jednorodności struktury oraz rozłożenia cząstek stałych wewnątrz sztyftu. Wykonano dwa pomiary szminki odniesienia („0”) i z dodatkiem 2% lecytyny EMULMETIK 100 (Rysunek 68, Rysunek 69).

Obrazowanie z wykorzystaniem mikrotomografii rentgenowskiej wykazało, że sztyft szminki z 2% dodatkiem lecytyny EMULMETIK 100 jest bardziej jednorodny oraz charakteryzuje się większą liczbą równomiernie rozmieszczonych cząstek nieorganicznych, z największą gęstością i skupieniem cząstek na szczycie sztyftu. W szmince bez lecytyny wyraźnie widać niejednorodny rdzeń o dużo niższej gęstości. Sztyft wewnątrz zastyga dużo wolniej niż na zewnątrz, przy chłodzonej powierzchni formy. Proces krystalizacji nie jest tak gwałtowny, kryształy są większe i mniej regularne.[11],[12]



Rysunek 68. Obrazowanie objętości szminki w trybie maksymalnej intensywności metodą mikrotomografii rentgenowskiej

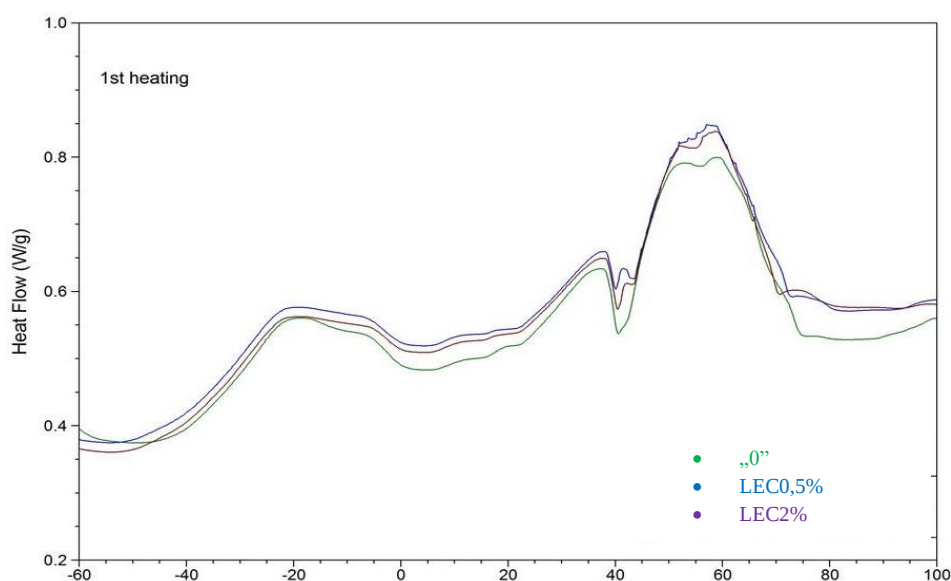


Rysunek 69. Obrazowanie objętości szminki w trybie minimalnej intensywności projekcji (uwidacznia pory i obszary o obniżonej gęstości)

Dodatek lecytyny ujednodził strukturę sztyftu. Rdzeń szminki jest prawie niewidoczny, zatem sieć krystaliczna jest bardziej jednorodna. Wynikiem tych zmian strukturalnych powinien być wzrost trwałości sztyftu. W szmince „0” ciemne punkty mogą świadczyć o obecności pęcherzyków powietrza zamkniętych wewnątrz sztyftu. Takich punktów nie widać w szmince z 2% dodatkiem lecytyny. Zwiększona gęstość, szczególnie na szczycie sztyftu (czerwony obszar na pierwszej projekcji próbki) i równomierne upakowanie gęstych cząstek nieorganicznych (jasne punkty w drugiej projekcji) obniża ryzyko pojawienia się synerezy. Struktura sztyftu jest bardziej zwarta, olej lepiej związany z matrycą, mniej jest „ścieżek”, którymi olej może migrować na powierzchnię. Warstwa skórki jest bardziej jednorodna i pozbawiona pęknięć/porów. Pory, pęknięcia i uszkodzenia są miejscem zwiększonej migracji oleju z wewnątrz na powierzchnię produktu.[119]

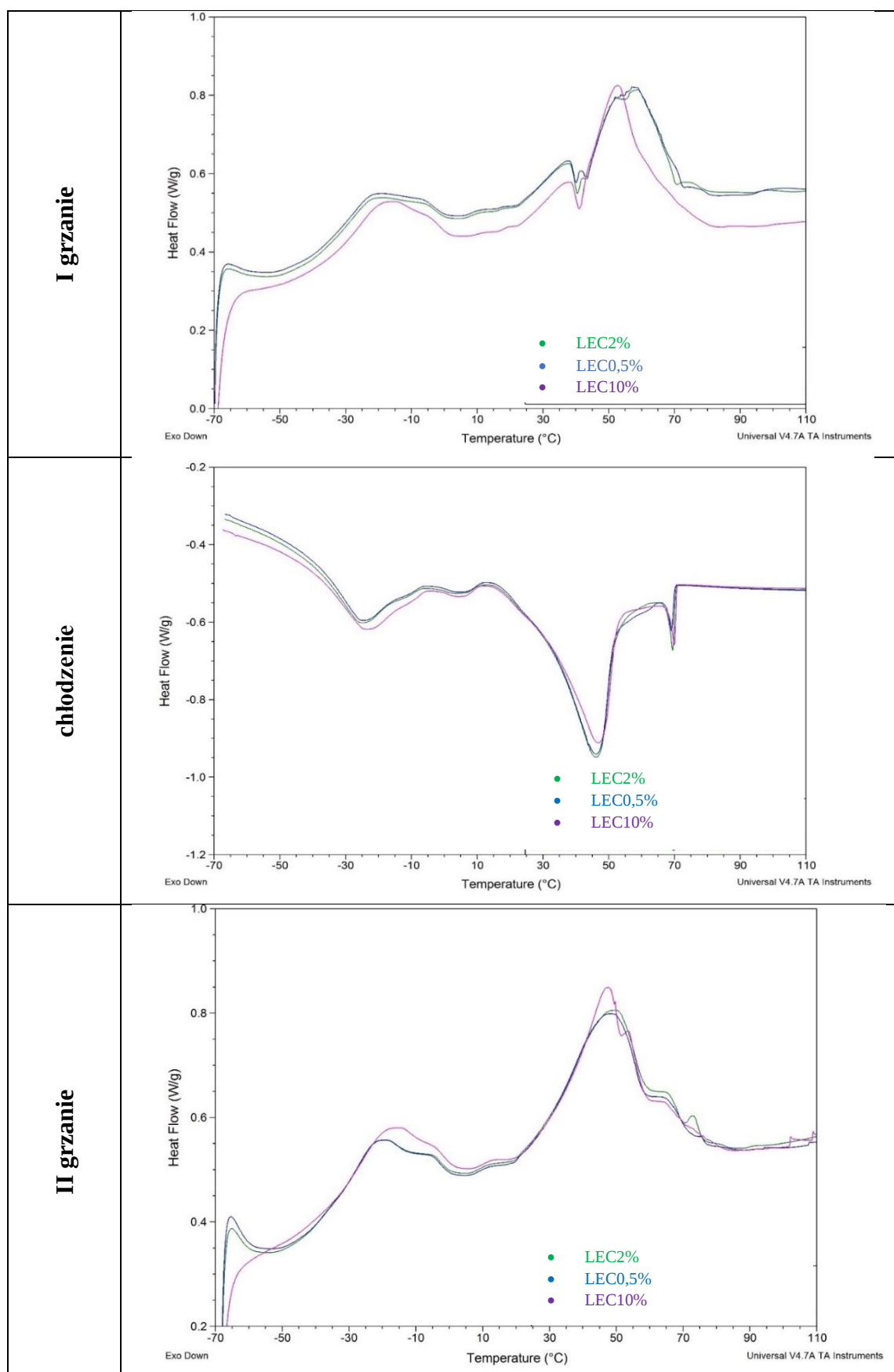
20.5 Wpływ różnych stężeń lecytyny na charakterystykę termiczną próbki

Sztyfty LEC0,5%, LEC2%, LEC10% poddano badaniu DSC, które miało na celu sprawdzenie wpływu lecytyny na krystaliczność i kompatybilność sztyftu (Rysunek 70). Nie zaobserwowano różnic w przebiegu termogramów II grzania i chłodzenia szminek „0” i z dodatkiem 0,5 i 2% lecytyny.



Rysunek 70. Termogramy I grzania szminek „0”, LEC0,5%, LEC2%

Niewielkie różnice w przebiegu termogramów I grzania przy temperaturze 40°C, mogą sugerować współkrystalizację lecytyny z trójglicerydami z Lipocire A (sygnał z maksimum 37°C) oraz składnikami fazy woskowej (sygnał z maksimum w 60°C). Lecytyna może kompatybilizować składniki szminki (Rysunek 71). Porównano termogramy próbek: LEC0,5%, LEC2%, LEC10% (Rysunek 71) w celu sprawdzenia wpływu stężenia lecytyny na krystaliczność i kompatybilność składników w sztyfcie.



Rysunek 71. Termogramy szminek LEC2%, LEC0,5%, LEC10%.

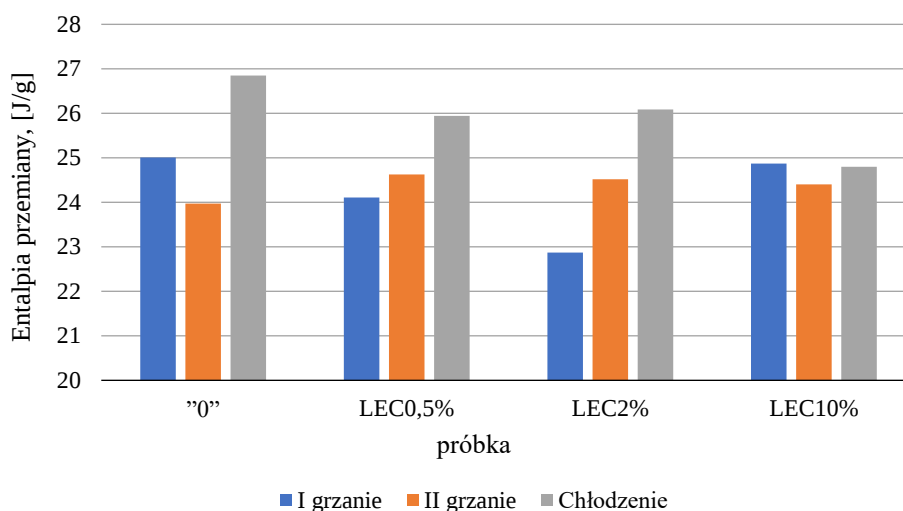
Przebieg termogramów próbek LEC0,5%, LEC2% jest podobny. Różnice widoczne są na termogramie szminki z 10% dodatkiem lecytyny (LEC10%). Sygnał topnienia w trakcie I grzania jest węższy i wyższy. Świadczy to o bardziej jednorodnej wielkości kryształów w sztyfcie. Obserwowano także niewielkie różnice w termogramach chłodzenia i II grzania. Główny sygnał procesu krystalizacji jest mniejszy, natomiast sygnał pochodzący z II grzania jest wyższy niż w próbkach LEC0,5%, LEC2%. Szminki z dodatkiem lecytyny charakteryzują się niższą entalpią topnienia I grzania w porównaniu do szminki odniesienia „0”. (Tabela 30)

Tabela 30. Porównanie wartości entalpii przemian (I grzania, chłodzenia, II grzania) szminek odniesienia i z różną zawartością lecytyny.

	Entalpia przemiany w szmince [J/g]			
	„0”	LEC0,5%	LEC2%	LEC10%
I grzanie	25,01	24,11	22,87	24,87
II grzanie	23,97	24,63	24,52	24,40
chłodzenie	26,85	25,94	26,09	24,80

Najbardziej stabilną strukturą charakteryzuje się próbka LEC10%. Różnice pomiędzy entalpiami I, II grzania i chłodzenia są najmniejsze (Rysunek 72). Entalpia I grzania szminki „0” jest większa niż entalpia II grzania. Dodatek 0,5 i 2% lecytyny zmienia tę tendencję na odwrotną. Próbka LEC10% ma, podobnie jak szminka odniesienia, wyższą entalpie I grzania niż II grzania. Zakładając, że II grzanie charakteryzuje szminke „świeżą” tuż po zastygnięciu, a próbkę „starą” wykres I grzania, można wnioskować, że lecytyna w stężeniu 0,5 i 2% prawdopodobnie zatrzymuje proces rekrystalizacji i tworzenie się większych kryształów w czasie (zjawisko Ostwalda). Lecytyna ponadto hamuje proces zlepiania (ang. sintering) kryształów dzięki czemu znacząco redukuje ten proces w trakcie starzenia się produktu.[54] Entalpie topnienia II grzania szminek z lecytiną są wyższe niż szminki wyjściowej. Świadczy to o bardziej stabilnej strukturze (trwalszej energetycznie). W czekoladzie dodatek lecytyny na poziomie 0,1 i 0,5% zwiększa krystaliczność i zmienia proces topnienia produktu. Zwiększenie stężenia lecytyny, zmniejsza temperaturę topnienia, sygnał temperaturowy i entalpię topnienia.[54],[61],[143]

Niższe entalpie krystalizacji szminek z lecytiną, świadczą, że dodatek przyspiesza proces zastygania, który wymaga mniejszej energii. Faza woskowa krystalizuje w postaci drobniejszych niż w szmince „0” kryształów. Poza tym lecytyna może działać jako składnik zwiększający rozpuszczalność wosków w zastosowanych olejach.[34]

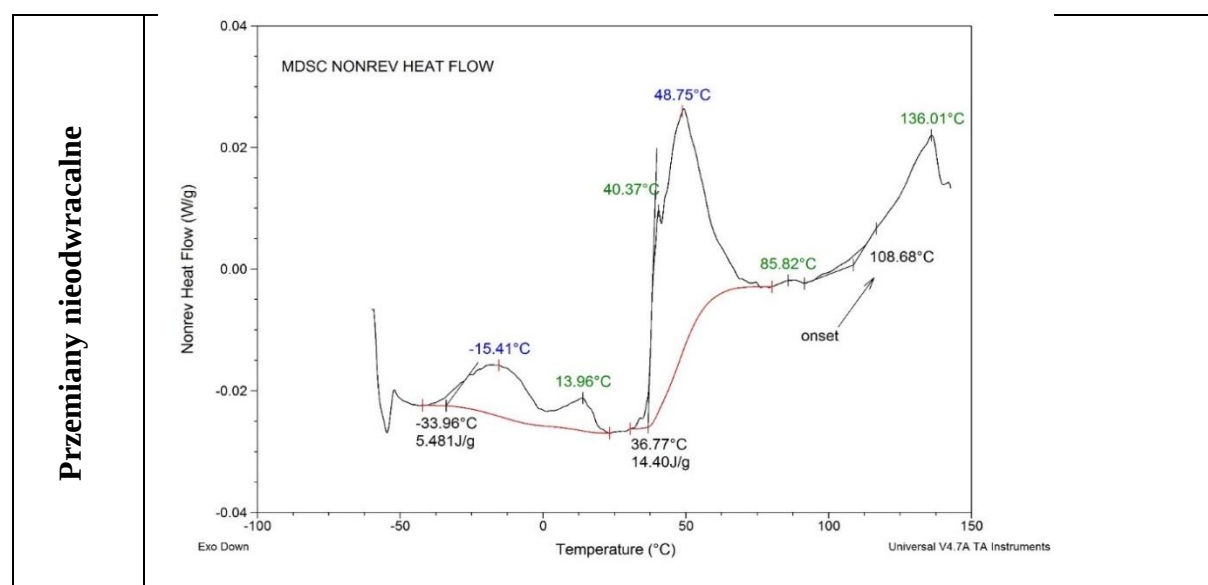


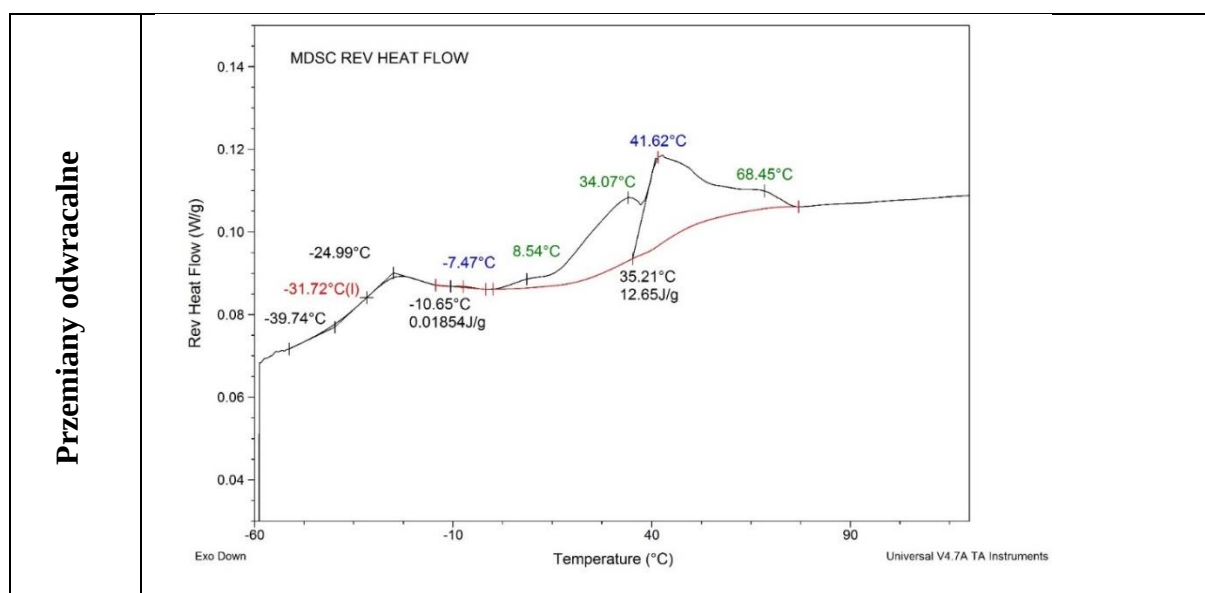
Rysunek 72. Entalpie przemiany próbek o różnym stężeniu lecytyny

20.6 Modulowana skaningowa kalorymetria różnicowa

Próbki z 2% zawartością lecytyny Emulmetik 100 (LEC2%) poddano badaniu metodą modulowanej kalorymetrii różnicowej MDSC. Pomiar ten pozwala na oddzielenie przemian odwracalnych od nieodwracalnych (Rysunek 73). Możliwe jest wykluczenie lub potwierdzenie przemian polimorficznych kryształów.

Entalpia topnienia procesów odwracalnych wynosi około 12,65 J/g. Procesy nieodwracalne to 14,40 J/g. Ponad połowa przemian zachodzących w szmince jest procesami nieodwracalnymi. Mieszczą się one w zakresie 40–80°C. Są „zlokalizowane” w obrębie dużego sygnału. Prawdopodobnie proces krystalizacji składników szminki trwa na tyle długo, że traktowany jest jako proces nieodwracalny.





Rysunek 73. Modulowana skaningowa kalorymetria różnicowa szminki LEC2%

20.7 Odporność mechaniczna sztyftów z dodatkiem lecytyny

Testowi łamania sztyftów zostały poddane szminki: wyjściowa („0”) oraz z dodatkiem Emulmetik 100 w stężeniu: 0,5%, 1%, 2%, 10%. Odporność mechaniczna sztyftów pozwoliła na porównanie zmian zachodzących w strukturze szminki w zależności od zastosowanego dodatku lub jego stężenia. Test łamania sztyftów powtórzono cztery razy. Przeprowadzono go po upływie 1 tygodnia i 3 miesięcy od zastygnięcia sztyftów. Siłę potrzebną do złamania szminki wyliczono według równania (Równanie 9). Porównanie wyników otrzymanych w różnym czasie od przygotowania sztyftu pokazuje wpływ przemian zachodzących w sztyfcie, wraz z upływem czasu, na odporność mechaniczną sztyftu (Tabela 32, Tabela 31, Rysunek 74).

Tabela 31. Wyniki testu odporności mechanicznej próbek po 1 tygodniu od zastygnięcia

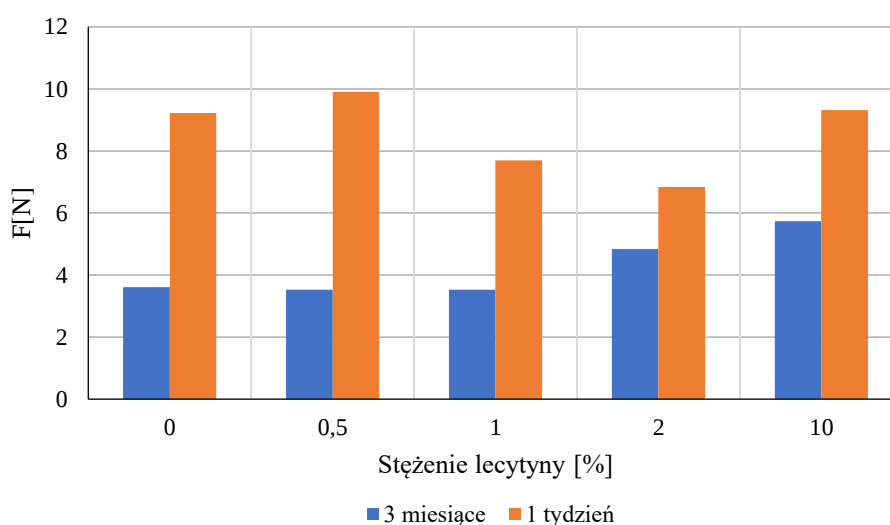
Próbka	V _{sr} [ml]	σ _v [ml]	F [N]
„0” v2	165,00	5,00	9,22
LEC0,5% v2	108,33	2,89	9,90
LEC1% v2	126,67	5,77	7,70
LEC2% v 2	91,67	10,41	6,84
LEC10% v2	Powyżej 160	-	Powyżej 9,32

Tabela 32. Wyniki testu odporności mechanicznej po 3 miesiącach od zastygnięcia

Próbka	V _{sr} [ml]	σ _v [ml]	F [N]
”0”	26,00	0,50	3,61
LEC0,5%	24,00	1,63	3,53
LEC1%	24,00	2,16	3,53
LEC2%	46,00	2,94	4,84
LEC10%	76,00	1,26	5,74

Wszystkie badane próbki po 1 tygodniu od zastygnięcia są bardziej wytrzymałe niż szminki po 3 miesiącach. Zachodzące w czasie procesy rekrytalizacji osłabiają odporność mechaniczną sztyftów. W badaniu po 1 tygodniu dodatek lecytyny w stężeniu 0,5% poprawia odporność na złamanie próbki LEC0,5% w porównaniu do szminki „0”. Lecytyna w stężeniu 0,5% ma korzystny wpływ na strukturę sztyftu, poprawia jego odporność mechaniczną. W próbce LEC0,5% po 3 miesiącach różnice w wytrzymałości w odniesieniu do próbki „0” są niewielkie. Przy tak małym stężeniu dodatek nie spowalnia procesów rekrytalizacji sztyftu w czasie.

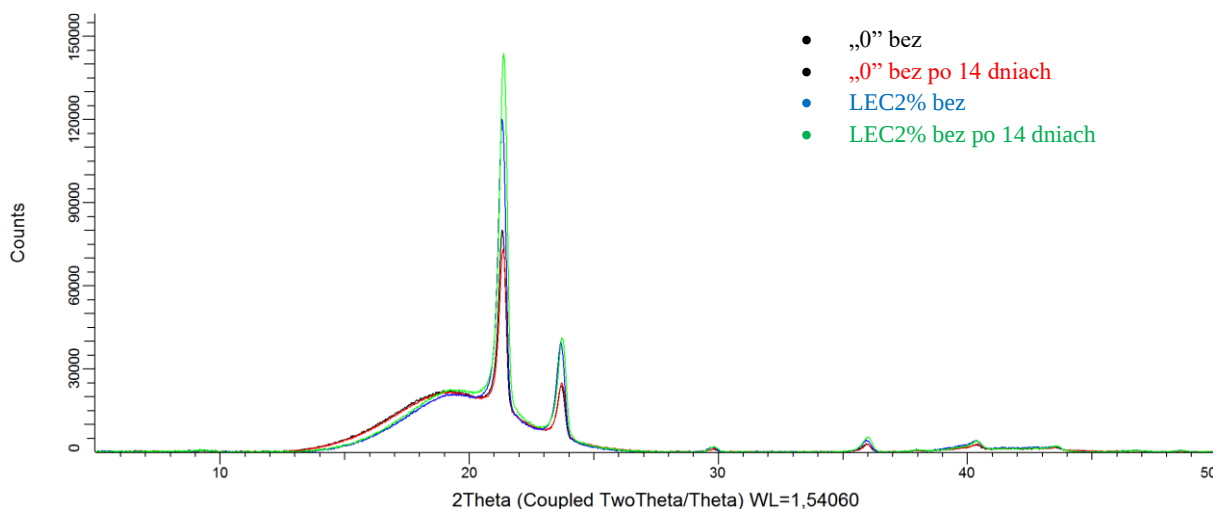
Lecytyna w stężeniu 2% osłabia strukturę szminki po 1 tygodniu od zastygnięcia, w porównaniu do szminki „0”. Spowalnia natomiast procesy rekrytalizacyjne i po 3 miesiącach szminka LEC2% ma lepszą odporność na złamanie niż szminka odniesienia „0”.



Rysunek 74. Różnice odporności szminek 1 tydzień po zastygnięciu (V2) i po 3 miesiącach od zastygnięcia

20.8 Struktura krystaliczna sztyftu z dodatkiem lecytyny wyznaczona metodą dyfrakcji rentgenowskiej

Do oceny krystaliczności matrycy woskowej przygotowano dwie masy bez wypełniaczy i pigmentów. Do jednej z nich dodano 2% lecytyny. Dokonano pomiaru XRD, otrzymano w ten sposób widmo charakteryzujące strukturę woskowo-olejową sztyftu. Pozbawienie widm sygnałów pochodzących z pigmentów i wypełniaczy pozwoliło na pogłębioną analizę struktury sztyftu. Porównując masy świeże z masami 14 dni od zastygnięcia zbadano zmiany krystaliczności matrycy szminki w czasie oraz wpływ na strukturę oraz na proces starzenia sztyftu z dodatkiem lecytyny (Rysunek 75).



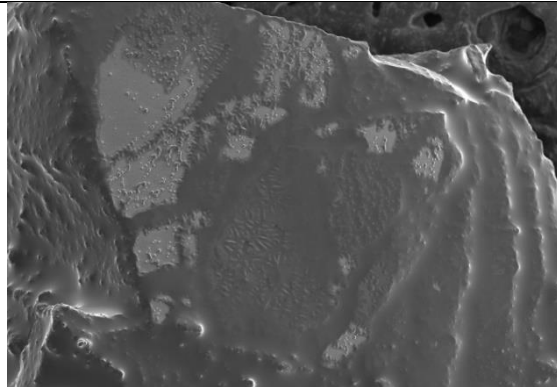
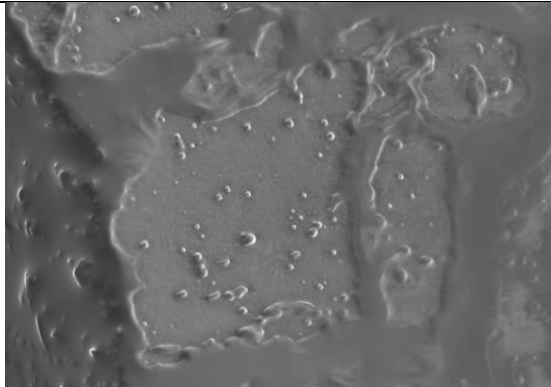
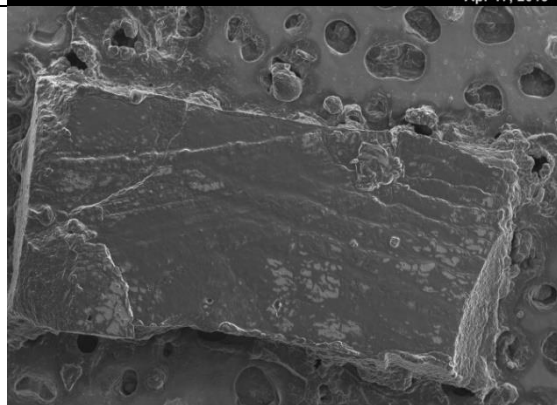
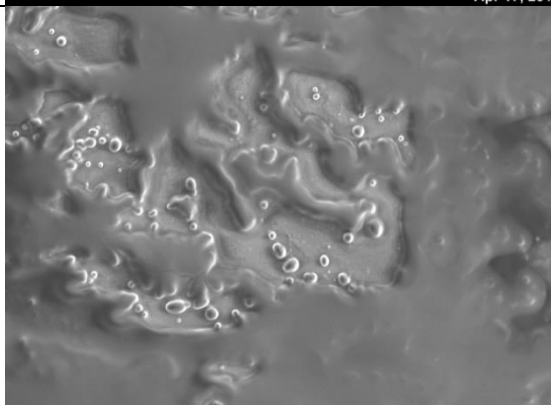
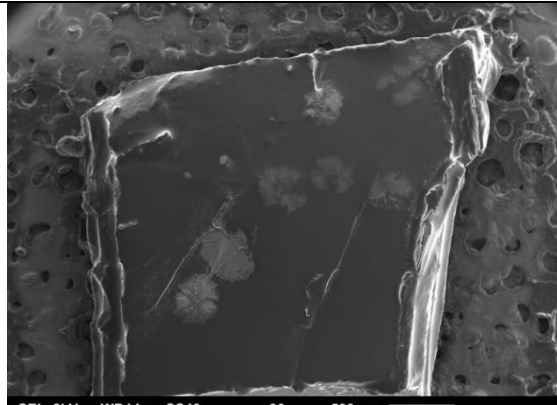
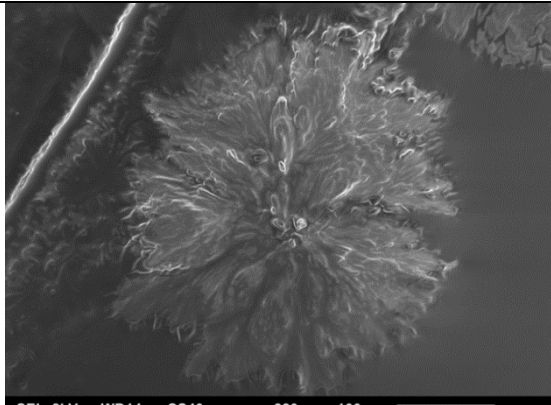
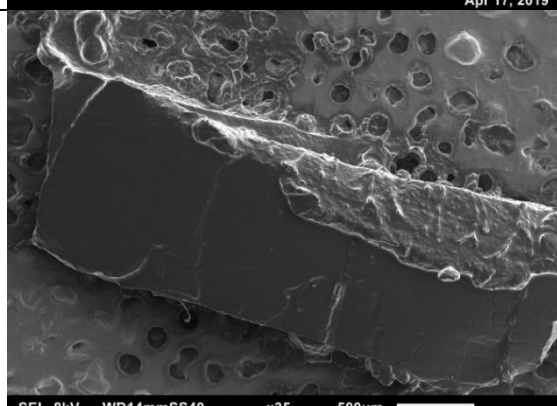
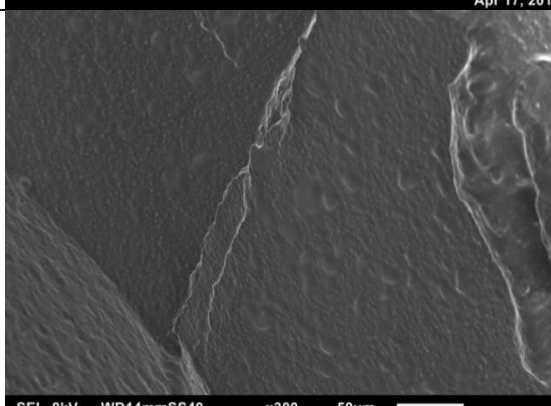
Rysunek 75. XRD szminki „0” i LEC2% pozbawionej pigmentów i wypełniaczy, masy świeżo wylana i dwa tygodnie później

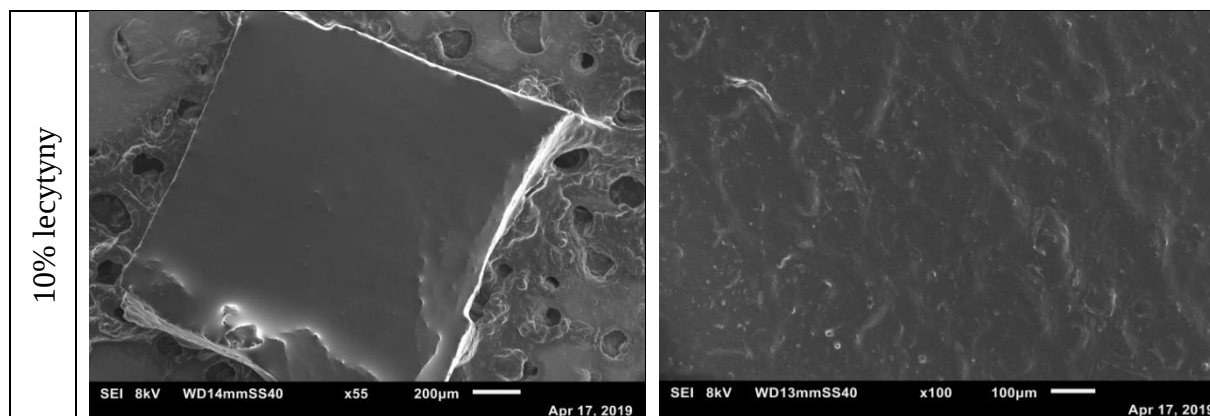
Szeroki sygnał w zakresie 13-26 [2Theta] obrazuje część amorficzną. Dwa wąskie, wysokie sygnały w okolicach 22 i 23 [2Theta] świadczą o obecności fazy o regularnym ułożeniu atomów w sieci krystalicznej. Układ krystalograficzny jest rombowy, w którym trzy osie różnej długości są w stosunku do siebie prostopadłe (4,2 i 3,8 Å).[189]

Próbki z lecytyną charakteryzują się dużo większą krystalicznością w porównaniu z próbkami bez lecytyny. Dwa wąskie sygnały są dużo wyższe. Może to świadczyć o większej równomierności kryształów i obecności większej ilości małych kryształów oraz o większym upakowaniu cząsteczek w matrycy. Próbki „świeże” miały większą krystaliczność niż próbki po kilku/kilkunastu dniach od krystalizacji.

20.9 Obraz powierzchni sztyftu z lecytyną

Badania zewnętrznej powierzchni szminki, tak zwanej „skórki” wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Próbki sztyftów: „0”, szminki z dodatkiem lecytyny EMULMETIK 100 LEC0,5%, LEC1%, LEC2%, LEC10%, pokrojono na kawałki o wymiarach 1x2x3 mm, a następnie umieszczono je w kąpeli z ciekłego azotu. Tak przygotowane próbki przechowywano przez 24 h w lodówce. Próbki pokrywano złotem, a następnie wykonano zdjęcia powierzchni zewnętrznej materiału (Rysunek 76).

szminka odniesienia	 SEI 8kV WD14mmSS40 x100 100µm Apr 17, 2019	 SEI 8kV WD14mmSS40 x500 50µm Apr 17, 2019
0,5% lecytyny	 SEI 8kV WD15mmSS40 x45 500µm Apr 17, 2019	 SEI 8kV WD15mmSS40 x450 50µm Apr 17, 2019
1% lecytyny	 SEI 8kV WD14mmSS40 x30 500µm Apr 17, 2019	 SEI 8kV WD14mmSS40 x220 100µm Apr 17, 2019
2% lecytyny	 SEI 8kV WD14mmSS40 x35 500µm Apr 17, 2019	 SEI 8kV WD14mmSS40 x300 50µm Apr 17, 2019



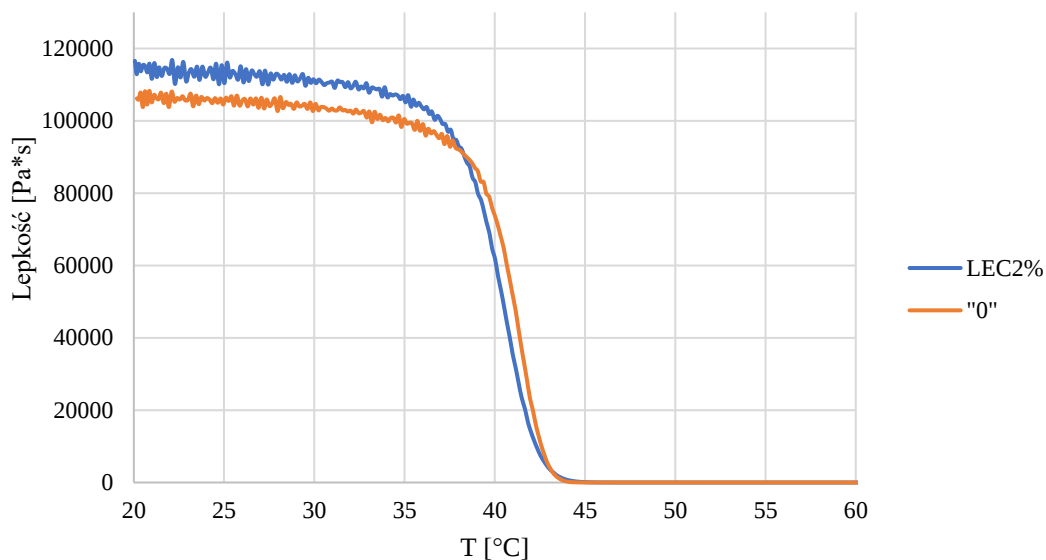
Rysunek 76. Obrazy SEM szminek: odniesienia, LEC0,5%, LEC1%, LEC2% i LEC10%

Skórka szminki „0” bez dodatku lecytyny charakteryzuje się nierówną powierzchnią. Wgłębienia sugerują, że masa zastygając nie zdążyła równomiernie wypełnić formy. Na obrazie powierzchni szminki z dodatkiem 0,5% lecytyny zmiany/defekty są mniejsze, powierzchnia jest bardziej równomierna. Powierzchnia szminki z dodatkiem 1% lecytyny jest bardzo gładka, bez żadnych defektów. Prawdopodobnie dzięki zawartości lecytyny masa ma mniejszą lepkość, dzięki czemu dokładniej wypełnia formę. Na powierzchni, najprawdopodobniej w miejscu mechanicznego uszkodzenia skórki sztyftu, pojawiają się wykwyty lipidowe. Powierzchnia szminki LEC2% jest gładka, ale pojawiają się niewielkie wgłębienia. Szminka LEC10% dodatkiem lecytyny posiada bardziej chropowatą powierzchnię niż szminki LEC1% i LEC2 %.

20.10 Pomiary reologiczne szminki z lecytiną

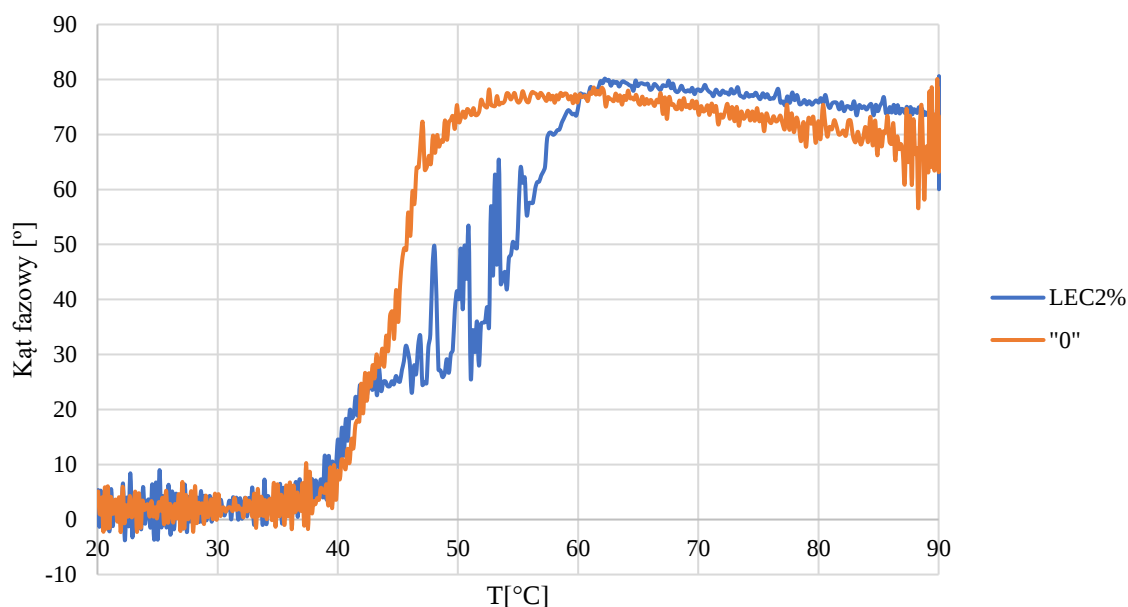
Próbki odniesienia „0” i LEC2% poddano badaniom reologicznym. Wyznaczono zależności lepkości oraz zmiany kąta fazowego w funkcji temperatury (Rysunek 77, Rysunek 78). Wyniki pomiarów wskazują na różnice w budowie krystalicznej i w interakcjach pomiędzy poszczególnymi składnikami układu.

Próbka LEC2% charakteryzuje się większą lepkością w temperaturze pokojowej niż próbka „0”. Struktura sztyftu powinna być bardziej stabilna na zmiany temperatur w trakcie przechowywania produktu. Prawdopodobnie charakteryzuje się bardziej upakowaną (gęściejszą) siecią krystaliczną. Lepkość w temperaturze ok. 35°C zaczyna wyraźnie spadać. Spadek lepkości w 35–40°C jest większy dla próbki LEC2% niż dla „0”. Szminka LEC2% łatwiej będzie się rozprowadzała na ustach.



Rysunek 77. Zależność lepkości od temperatury próbki odniesienia i z 2% dodatkiem lecytyny

Zbadano zmiany kąta fazowego w funkcji temperatury (Rysunek 78). Do temperatury ok. 40°C szminki zachowują jak ciało stałe, natomiast w temperaturach wyższych przeważają ich właściwości lepkie, charakterystyczne dla cieczy. Wraz ze wzrostem temperatury (topnieniem masy), wartości kąta fazowego osiągają wartości z przedziału 60–80°, które są charakterystyczne dla ciał ze znacznym udziałem właściwości lepkich. Próbka LEC2% w zakresie temperatur 40–60°C pozostaje dłużej w formie półpłynnej.



Rysunek 78. Kąt fazowy w zależności od temperatury próbek "0" i LEC2%

21 Pochodne stearynowe i ich wpływ na strukturę woskową szminki

Woski parafinowe są mieszaniną nasyconych węglowodorów, zawierających od 18 do 55 węgla w łańcuchu głównym.[19],[22] Wosk mikrokryształiczny budują izoparafiny o długości łańcucha C_{31} – C_{70} .[8],[19] Wosk candelilla zawiera około 33% hentriakontanu (alkan C_{31}).[23],[19] Biorąc pod uwagę długości łańcuchów węglowodorowych, które budują matrycę szminki odniesienia wytypowano do badań 7 składników, różnych pochodnych stearynowych. Przy wyborze kierowano się budową składników. Pochodne stearynowe ze względu na budowę łańcucha powinny wbudowywać się w strukturę szminki i wpływać na jej właściwości mechaniczne i strukturalne (odporność na synerezę).[18],[86],[97] Wytypowane składniki mogą również przyspieszać proces krystalizacji poprzez tworzenie matrycy. Składnik działa w ten sposób pod warunkiem, że ma podobną strukturę do krystalizującej matrycy. Liczba węgla w łańcuchu węglowodorowym powinna być taka sama lub stanowić wielokrotność łańcuchów matrycy sztyftu.[97],[109] Przygotowano 7 próbek szminek w oparciu o recepturę odniesienia „0” z 2% dodatkiem wytypowanego składnika (Tabela 33).

Tabela 33. Wybrane do badań pochodne stearynowe

Próbka	INCI dodatku	Nazwa handlowa dodatku	T_f [°C]
DST1	Stearyl Dimethicone	Abil Wax 9800	40
DST2	Methyl Stearate	DUB MSE	20–30
DST3	Stearyl Palmitate	Pure Ester 34	54–61
DST4	Stearyl Behenate	Pure Ester 40	60–70
DST5	Tristearin	Dynasan 118	69–73
DST6	Trihydroxystearin	Thixicin R	85–88
DST7	Butyl Stearate	Lincol BS	27

21.1 Testy przyspieszonego starzenia szminek z pochodnymi stearynowymi

Przygotowane próbki poddano standardowym testom starzeniowym metodą cyklera i cieplarki (Tabela 34). Badanie miało na celu potwierdzenie wpływu wytypowanych składników na stabilność sztyftu.

Najlepszy wynik testu starzeniowego uzyskała szminka DST6 (z dodatkiem trihydroxystearin). Trihydroxystearin jest pochodną kwasu 12-hydroksystearynowego. Jest to jeden z najbardziej skutecznych składników żelujących oleje.[113] Grupa –OH przy C_{12} może działać zarówno jako donator jak i akceptor wiązania wodorowego.[23]

W teście metodą cieplarki ocenę 0 otrzymały dodatkowo próbki DST3 i DST4. Dodatki te najprawdopodobniej wbudowują się w strukturę szminki.

Tabela 34. Wyniki testów starzeniowych sztyftów z dodatkiem pochodnych stearynowych

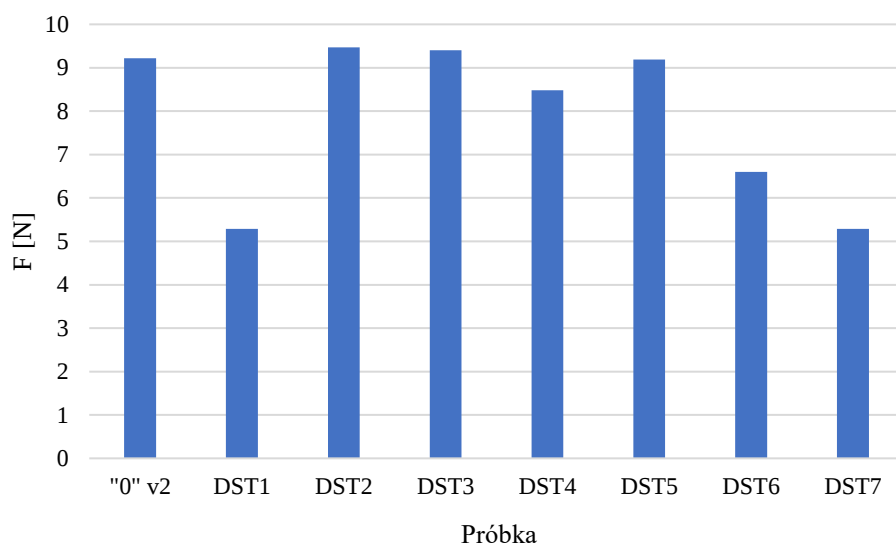
Próbka	test starzeniowy		$T_t[^\circ\text{C}]$	INCI dodatku
	„Cieplarka”	„Cykler”		
DST1	3	0,5	40	Stearyl Dimethicone
DST2	0,5	1,5	20–30	Methyl Stearate
DST3	0	1,5	54–61	Stearyl Palmitate
DST4	0	3	60–70	Stearyl Behenate
DST5	1	0,5	69–73	Tristearin
DST6	0	0	85–88	Trihydroxystearin
DST7	0,5	3	27	Butyl Stearate

21.2 Odporność mechaniczna sztyftów z pochodnymi stearynowymi

Współkrystalizacja składników wzmacnia strukturę i ułatwia krystalizację sztyftu.[92] Wpływ wytypowanych dodatków na odporność mechaniczną zbadano metodą łamacza (Tabela 35, Rysunek 79). Siłę $F[\text{N}]$ potrzebną do złamania sztyftu obliczono zgodnie z (Równanie 9)

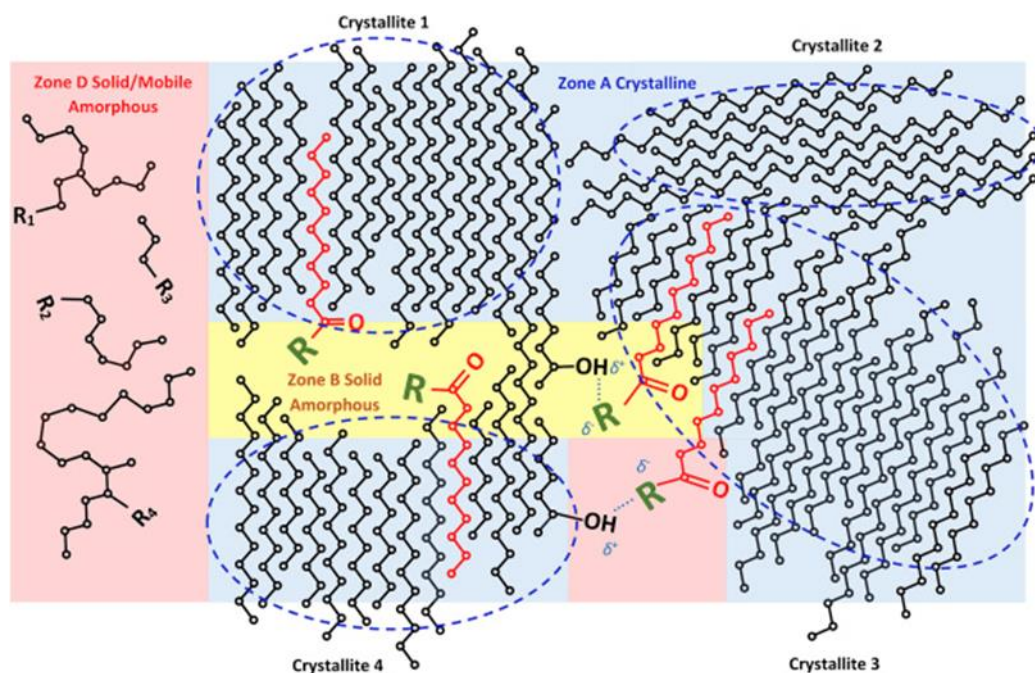
Tabela 35. Wyniki łamacza prób z pochodnymi stearynowymi

Próbka	$V_{\text{śr H}_2\text{O}}$ [ml]	σ_v	Siła [N]	$T_t[^\circ\text{C}]$	INCI dodatku
DST1	96,00	3,46	5,29	40	Stearyl Dimethicone
DST2	65,33	3,06	9,47	20-30	Methyl Stearate
DST3	155,00	5,00	9,40	54-61	Stearyl Palmitate
DST4	153,33	11,55	8,48	60-70	Stearyl Behenate
DST5	131,67	2,87	9,19	69-73	Tristearin
DST6	148,33	7,64	6,60	85-88	Trihydroxystearin
DST7	87,33	4,16	5,29	27	Butyl Stearate



Rysunek 79. Zestawienie wartości siły ($F[N]$) potrzebnej do złamania sztyftów z dodatkiem pochodnych stearynowych

Szminka nie jest jednorodna w swojej strukturze. Pomiędzy krystalitami pojawiają się obszary amorficzne oraz strefy niezwiązanego oleju, których wielkość i budowa będą wpływały na właściwości mechaniczne struktury woskowej.[190]



Rysunek 80. Schematyczny model krystalizacji wosków[190]

Najslabszą odporność mechaniczną mają sztyfty: DST1 (Stearyl Dimethicone) i DST7 (Butyl Stearate). Grupy dimetikonowa i butylowa nie wpasowują się w strukturę krystaliczną sztyftu. Budują obszar amorficzny pomiędzy krystalitami.[190]. Stąd mniejsza odporność na złamanie szminek z tymi dodatkami.

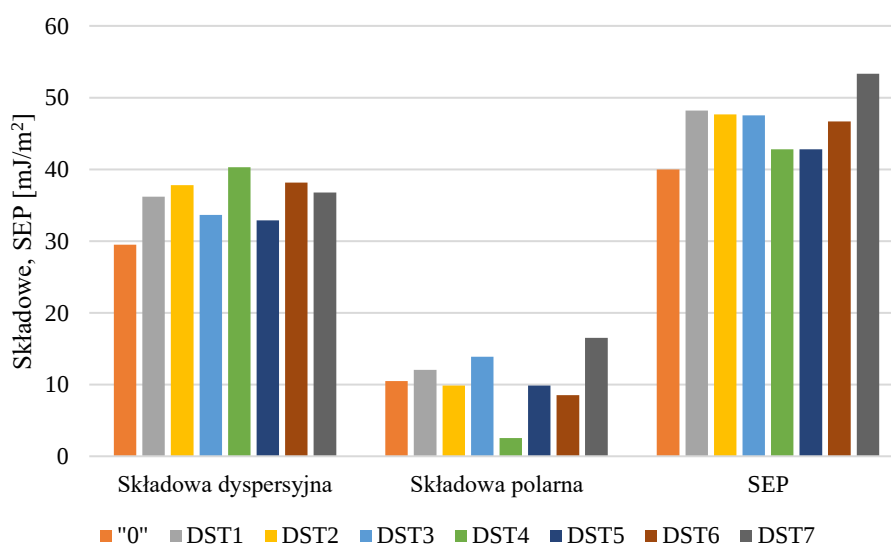
Największą odpornością mechaniczną charakteryzowały się próbki DST2, DST3 i DST5. Próbkę DST2 (Methyl Stearate) i DST3 (Stearyl Palmitate) mają większą odporność niż próbka wyjściowa „0”.

21.3 Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa sztyftów z pochodnymi stearynowymi

Założono, że składniki współkrystalizując z woskami będą zmieniać właściwości matrycy szminki, co będzie miało odzwierciedlenie we właściwościach powierzchni sztyftu. Powierzchnie szminek poddano badaniu kąta zwilżania (Tabela 36, Rysunek 81). Swobodną energię powierzchniową obliczono według równania Owensa-Wendta (Równanie 3).

Powierzchnia próbki DST4 (Stearyl Behenate) charakteryzuje się najwyższą składową dyspersyjną (największa lipofilowość) i najmniejszą składową polarną (największa hydrofobowość). Budowa strukturalna zastosowanej pochodnej stearynowej zapewnia odpowiednie dopasowanie się do matrycy krystalicznej wosków. Polarne grupy estrowe, zostają zamknięte wewnątrz łańcuchów węglowodorowych pochodzących z współkrystalizujących wosków.

Najbardziej hydrofilowa jest powierzchnia próbki DST7 (Butyl Stearate). Próbka charakteryzuje się największą energią powierzchniową powierzchni. Próbka DST3 ma wyższą zarówno składową polarną jak i dyspersyjną w porównaniu do próbki odniesienia. Swobodna energia powierzchniowa jest najwyższa. Próbka ta będzie najtrudniej odklejała się od formy, co może spowolnić proces produkcyjny. Składowe dyspersyjne i SEP są większe dla wszystkich badanych próbek w porównaniu do próbki „0”.



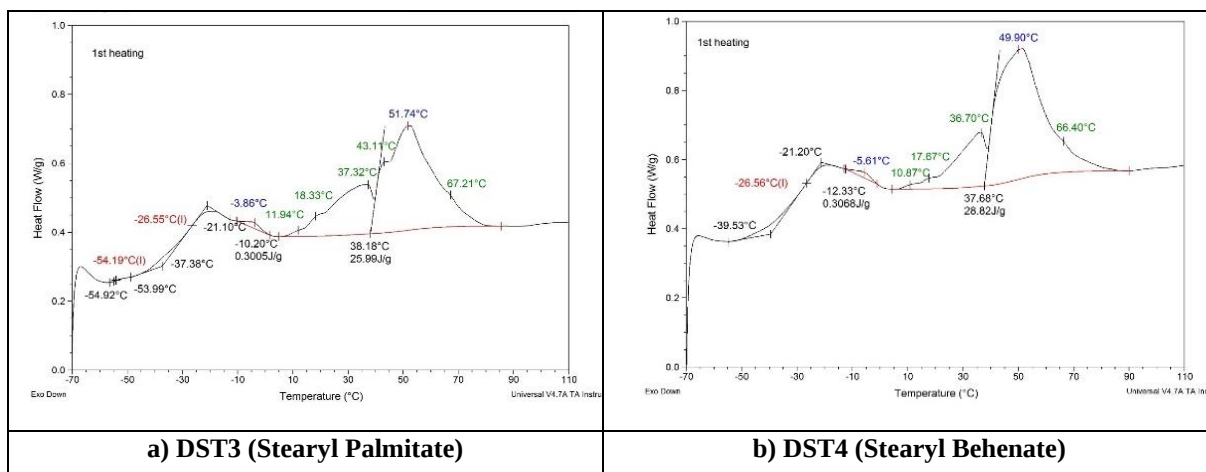
Rysunek 81. Zestawienie składowych dyspersyjnych, polarnych, SEP sztyftów z pochodnymi stearynowymi

Tabela 36. Kąt zwilżania, składowa dyspersyjna i polarna, SEP sztyfów z pochodnymi stearynowymi

próbka	kąt zwilżania		składowa [mJ/m ²]		SEP [mJ/m ²]	INCI dodatku
	woda [°]	dijodometan [°]				
			dyspersyjna	polarna		
DST1	63,11±3,08	31,12±0,99	36,2	12,0	48,2	Stearyl Dimethicone
DST2	66,13±1,74	29,18±3,53	37,8	9,9	47,7	Methyl Stearate
DST3	61,63±5,09	35,65±3,75	33,6	13,9	47,5	Stearyl Palmitate
DST4	82,79±5,10	33,37±5,80	40,3	2,5	42,8	Stearyl Behenate
DST5	69,35±3,05	40,48±2,99	32,9	9,9	42,8	Tristearin
DST6	68,59±8,98	29,76±1,96	38,2	8,5	46,7	Trihydroxystearin
DST7	54,87±1,18	25,07±2,04	36,8	16,5	53,3	Butyl Stearate
”0”	70,57±1,61	47,00±4,33	29,5	10,5	40,0	-

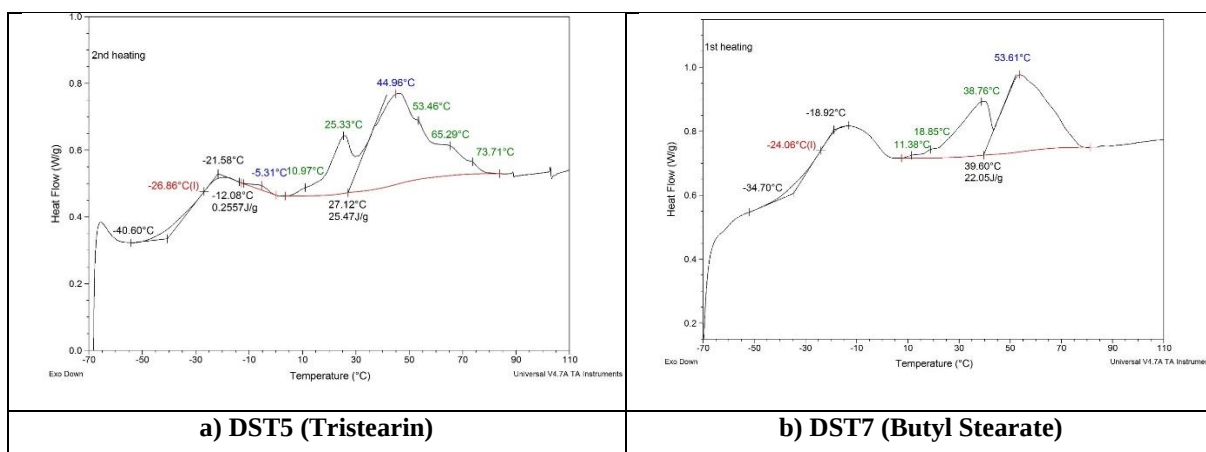
21.4 Analiza termiczna szminek z wytypowanymi pochodnymi stearynowymi

Analizę wpływu dodatków na krystaliczność szminki i potwierdzenie współkrystalizacji wosków z pochodnymi stearynowymi prowadzono metodą DSC. Przebieg termogramów był zbliżony w większości próbek i w niewielkim stopniu odbiegał od szminki „0”. Różnice w termogramach I grzania zaobserwowano w próbkach: DST3, DST4 (Rysunek 82).



Rysunek 82. Termogram DSC I grzania DST3 i DST4

Dodatki w próbkach DST3 i DST4 różnią się długością łańcucha (Palmitate C₁₆, Behenate C₂₂). Pomimo tego obydwie składniki współkrystalizują z fazą woskową, ale w różny sposób. Główny sygnał topnienia DST4 (b) jest pojedynczy, wąski i wysoki. W przypadku próbki DST3 pojawia się dodatkowe maksimum przy 43,11°C.



Rysunek 83. a) Termogram II grzania b) Termogram I grzania

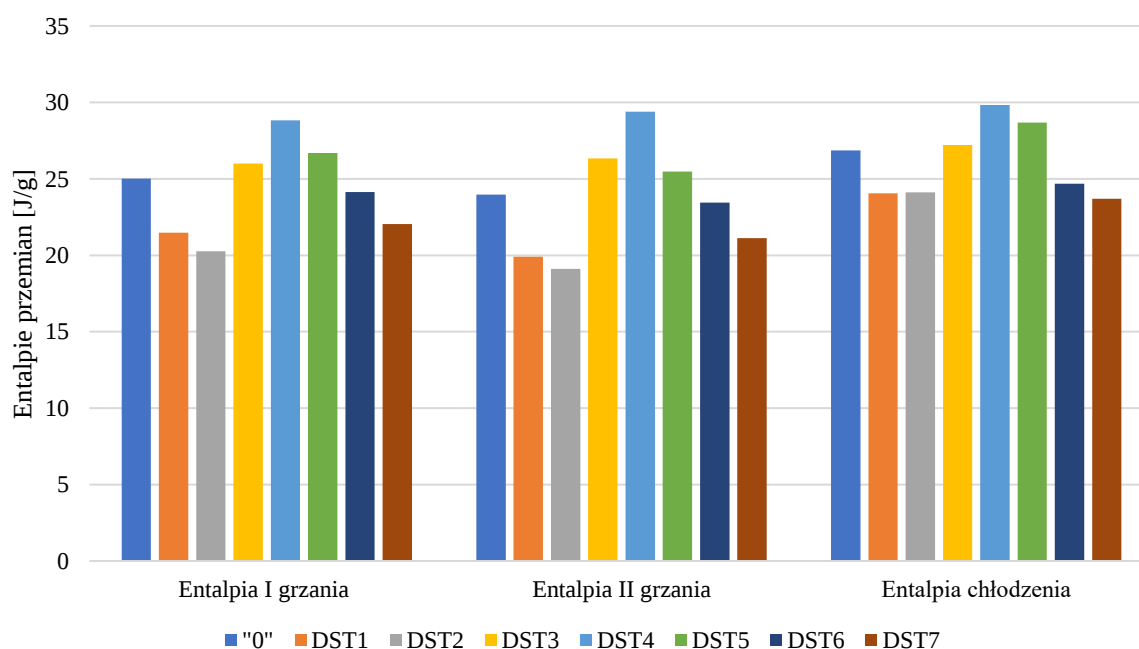
Zaobserwowano nietypowy (różny od pozostałych) przebieg termogramu II grzania próbki DST5 (Tristearin) oraz I grzania w DST7 (Butyl Stearate) (Rysunek 83). Sygnał DST5 dzieli się na dwa sygnały: duży z maksimum 44,96°C i mały z maksimum 25,33°C. Tristearin

jest niekompatybilna z woskami szminki, nie współkrystalizuje z pozostałymi składnikami, dlatego topi się oddzielnym sygnałem.

W termogramie I grzania DST7 (Butyl Stearate) sygnał z maksimum 38,76°C jest dużo większy niż próbki odniesienia. Stearynian Butylu, najprawdopodobniej współkrystalizuje z triglicerydami składnika Lipocire A. Podczas frakcjonowania wraz z upływem czasu, powstaje sygnał o większej powierzchni niż w próbce odniesienia^{”0”}. Przeanalizowano różnice w entalpiach przemian poszczególnych etapów DSC (Tabela 37, Rysunek 84).

Tabela 37. Zestawienie entalpii przemian próbek z dodatkiem pochodnych stearynowych

Próbka	INCI badanego składnika	Entalpia [J/g]		
		I grzania	II grzania	chłodzenia
”0”	-	25,01	23,97	26,85
DST1	Stearyl Dibehenate	21,48	19,91	24,06
DST2	Methyl Stearate	20,27	19,12	24,12
DST3	Stearyl Palmitate	25,99	26,34	27,22
DST4	Stearyl Behenate	28,82	29,39	29,84
DST5	Tristearin	26,70	25,47	28,69
DST6	Trihydroxystearin	24,13	23,44	24,69
DST7	Butyl Stearate	22,05	21,13	23,69



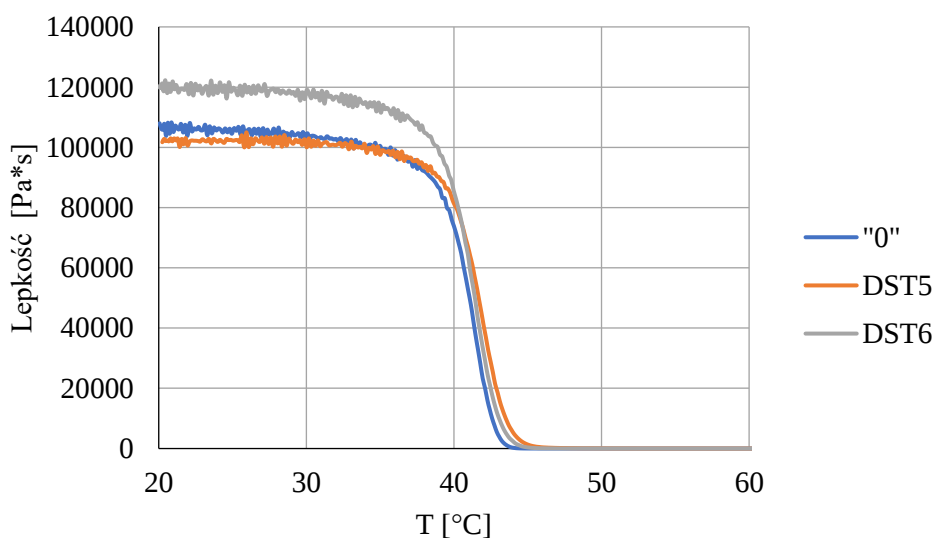
Rysunek 84. Porównanie entalpii przemian w DSC szminek z pochodnymi stearynowymi

Próbki DST3 (Stearyl Palmiate), DST4 (Stearyl Behenate), DST5 (Tristearin) mają największe entalpie wszystkich trzech przemian, wyższe niż w przypadku szminki odniesienia. Struktura jest najbardziej trwała, najprawdopodobniej składniki współkrystalizują z woskami szminki. Ma to odzwierciedlenie w testach starzeniowych. Próbki DST3 i DST4 otrzymały ocenę „0” w testach metodą cieplarki.

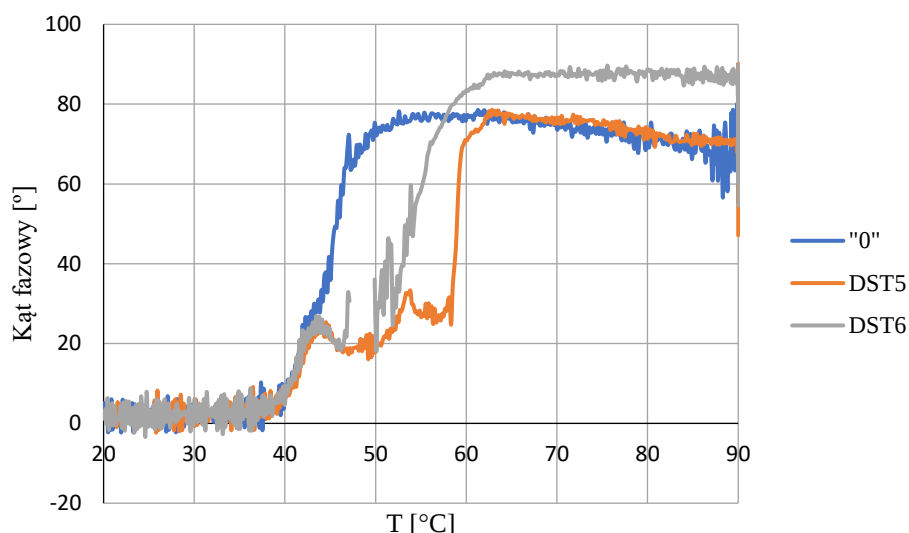
DST1 (Stearyl Dibehenate), DST2 (Methyl Stearate), DST6 (Trihydroxystearin) i DST7 (Butyl Stearate) mają niższe entalpie przemian w porównaniu z próbką „0”. Próbka DST6 najlepiej wypadła na testach starzeniowych zarówno metodą cieplarki jak i cyklera. Jako jedyna posiada w swoim składzie grupy hydroksylowe. Grupa –OH przy C₁₂ może działać zarówno jako donor jak i akceptor wiązania wodorowego. Najprawdopodobniej to one dodatkowo stabilizują układ.[23]

21.5 Reologia szminek z dodatkami pochodnych stearynowych

Za pomocą badań reologicznych zbadano lepkość i kąt fazowy w funkcji temperatury próbek DST5 (Tristearin) i DST6 (Trihydroxystearin). Do badań wybrano dodatki o podobnej budowie strukturalnej. Składniki te różnią się obecnością trzech grup hydroksylowych przy C₁₂. Kwas 12-hydroksystearynowy jest dużo lepszym składnikiem żelującym oleje niż kwas stearynowy. Skuteczność tę zawdzięcza obecności grup hydroksylowych.[113] Wyniki zestawiono z szminką odniesienia (Rysunek 85, Rysunek 86).



Rysunek 85. Zależność lepkości szminek z pochodnymi stearynowymi od temperatury



Rysunek 86. Zależność kąta fazowego szminek z pochodnymi stearynowymi od temperatury

Próbka DST6 charakteryzuje się największą wartością lepkości ścinania w zakresie temperatur: 20–40°C. W wyższych temperaturach przebieg wykresu lepkości wszystkich trzech próbek „0”, DST5 i DST6 jest zbliżony.

Kąt fazowy w funkcji temperatury próbek DST5 i DST6 przebiega inaczej niż dla próbki odniesienia. Kąt fazowy próbki odniesienia osiąga wartość 80 Å (przewaga właściwości lepkich charakterystycznych dla cieczy) w temperaturze 55°C. Tę wartość kąta fazowego próbka DST5 (Tristearin) osiąga dopiero w temperaturze 60°C. Kąt fazowy DST6 (Trihydroxystearin) w temperaturze 60°C osiąga wartość 90 Å i jest najwyższy ze wszystkich próbek.

Grupy hydroksylowe obecne w próbce DST6 mogą tworzyć wiązania wodorowe pomiędzy sobą jak i pozostałymi składnikami układu. Będą działać współkryształizując ze składnikami matrycy woskowej jak i oddziałując z wolnymi olejami. Stąd najprawdopodobniej wyższa lepkość w niskich temperaturach i niższa wartość kąta fazowego w zakresie 40–60°C.

22 Wpływ polisacharydów i glinki hektorytowej

Do badań wytypowano składniki, które według informacji od producenta, mogą mieć wpływ na strukturę krystaliczną szminki: organofilowo modyfikowaną glinę (Bentone 38V) i pochodne polisacharydowe (Rheoperal ISK2 i Rheoperal KL). Modyfikacja tych hydrofilowych składników została dokonana poprzez przyłączenie lipofilowych łańcuchów kwasu stearynowego lub palmitynowego. Taka długość łańcuchów powinna umożliwić współkryształizację z woskami matrycy szminki. Każdy z nich dodano do szminki odniesienia „0” w ilości 7,88%, w miejsce składnika Synthetic Mica Powder AP1250 (Tabela 38).

Tabela 38. Właściwości dodatków: Rheopearl ISK i KL oraz Bentone 38V

Składnik	Właściwości
Rheopearl ISK2/ <i>Stearoyl Inulin</i>	Właściwości żelujące w stosunku do olejów, stabilizuje emulsję, utwardza woski.
Rheopearl KL/ <i>Dextrin Palmitate</i>	Ułatwia rozprowadzanie produktu, ma dobre właściwości adhezyjne, zapobiega agregacji pigmentów, zwiększa lepkość olejów, utrudnia krystalizację wosków.
Bentone 38V /Disteardimonium Hectorite	Modyfikator właściwości reologicznych, zapobiega synerezie, lipofilowy.

Szminka z Rheopearl KL nie skryształizowała. Masa po ochłodzeniu pozostała miękka, nie dało się jej wyjąć z formy. Zupełnie inaczej zachowała się próba z Rheopearl ISK2 i Bentone 38V. Szminka skryształizowała po ochłodzeniu i łatwo dała się usunąć z formy.

22.1 Testy przyspieszonego starzenia szminek modyfikowanych polisacharydami i gliną bentonitową

Szminiki z Rheopearl ISK2 i Bentone 38V poddano standardowym testom starzeniowym metodą cyklera i cieplarki, w celu potwierdzenia wpływu dodatków na stabilność sztyftu w czasie (Tabela 39).

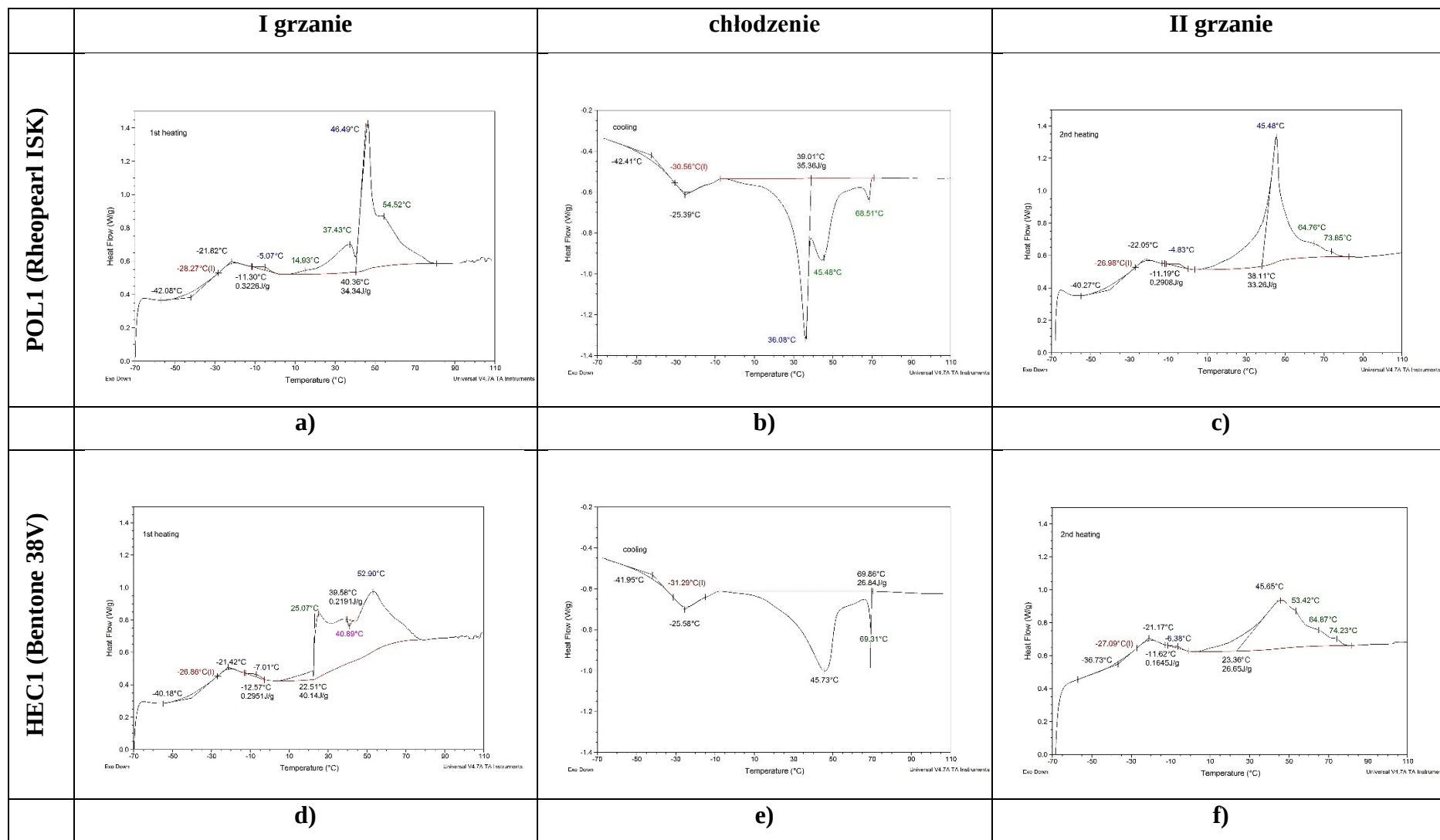
Tabela 39. Wyniki testów przyspieszonego starzenia (m. cyklera) i standardowych (m. cieplarki) szminek z dodatkiem Bentone 38 V i Rheopearl ISK

Próbka	Nazwa dodatku	Ocena	
		metoda cyklera	metoda cieplarki
POL1	Rheopearl ISK	2	2
HEC1	Bentone 38V	0	1

Próbki z Rheopearl zostały ocenione na 2, nie zaobserwowano pozytywnego wpływu dodatku na synerezę. Na powierzchni sztyftu pojawiła się dodatkowa warstwa lipidowa. Lepiej wypadły sztyfty z Bentone 38V. Próbką w cyklerze uzyskała wynik „0”. Sztyft nie wykazywał zmian na powierzchni. Po 10 cyklach powierzchnia pozostawała gładka i błyszcząca. W metodzie cieplarki próbka uzyskała ocenę 1, na sztyfcie pojawiły się drobne zmiany.

22.2 Analiza kalorymetryczna szminek z wytypowanymi zagęstnikami

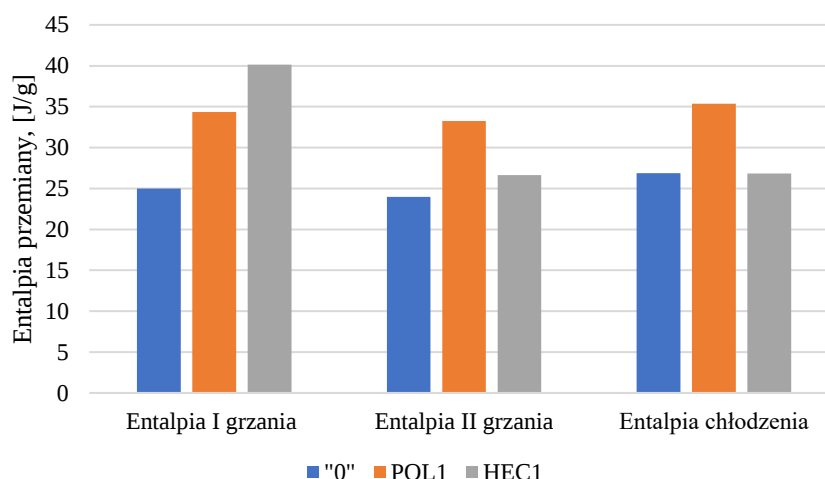
Zbadano wpływ zagęstników (Rheopearl ISK2 i Bentone 38 V) na przemianę topnienia i krystalizacji szminiki metodą DSC (Rysunek 87).



Rysunek 87 Termogramy a), d) I grzanie, b), e) chłodzenie, c), f) II grzanie

Tabela 40. Entalpie przemian w DSC szminek z Bentone 38V i Rheopearl ISK2

Próbka	INCI dodatku	Entalpia [J/g]		
		I grzania	II grzania	chłodzenia
"0"	Synthethic Fluorologopite	25,01	23,97	26,85
POL1	Stearoyl Inulin	34,34	33,26	35,36
HEC1	Disteardimonium Hectorite	40,14	26,65	26,84



Rysunek 88. Porównanie entalpii przemian zachodzących w szminkach „0”, POL1, HEC1

Termogramy szminek POL1 i HEC1 znacząco odbiegają od termogramu szminki odniesienia „0” (Tabela 40, Rysunek 88). Główny sygnał w I i II grzaniu termogramu szminki POL1 jest wąski, co może świadczyć o jednorodności powstałych kryształów. POL1 charakteryzuje się dużo wyższą entalpią topnienia, co może świadczyć o większej interakcji pomiędzy kryształami lipidów a Rheopearl’em. Podobnie jak w szmince wyjściowej w I grzaniu pojawia się mniejszy sygnał z maksimum 37,43°C. Maksimum głównego sygnału przesuwają się z temperatury 45,48°C w drugim grzaniu do temperatury 46,49°C w pierwszym grzaniu. Jest to niewielka zmiana w porównaniu ze szminką wyjściową. Proces rekrytalizacji zachodzi w mniejszym stopniu. Zmiany wielkości kryształów są niewielkie pomiędzy szminką „świeżą” (II grzanie) a kilkutygodniową (I grzanie).

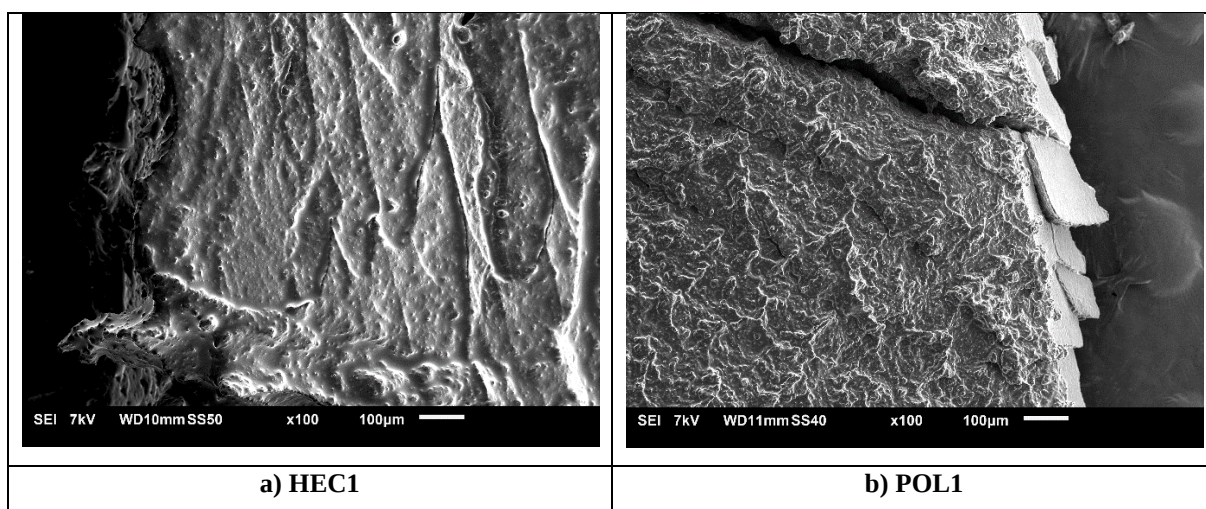
Termogram krystalizacji (chłodzenia) również przebiega nietypowo. W temperaturze około 50°C następuje krystalizacja, która zachodzi aż do osiągnięcia przez układ temperatury 45,48°C. Następnie ulega zahamowaniu, aby rozpocząć się znowu w temperaturze 39,0°C. Rheopearl ISK jest składnikiem żelującym oleje. Jego działanie polega na tworzeniu trójwymiarowej „siatki” wewnątrz układu olejowego w oparciu o oddziaływania

międzycząsteczkowe. Można przypuszczać, że struktura ta stwarza przestrzenne ograniczenia dla tworzących się kryształów i na chwilę „zatrzymuje” proces. Być może dzięki temu kryształy są dużo bardziej jednorodne niż w szmince wyjściowej.

Termogram I grzania masy z dodatkiem Bentone 38V (HEC1) charakteryzuje się bardzo wysoką entalpią topnienia. Jest ona również znacząco różna od entalpii topnienia badanej szminki w II grzaniu. W trakcie przechowywania zachodzą w masie intensywne procesy rekrytalizacji. Bentonit buduje z pozostałymi składnikami układu dodatkową fazę topiącą się w zakresie 25–40°C. Organofilowa glina hektorytowa ma właściwości zagęszczające układ olejowy. Buduje wewnątrz układów lipidowych strukturę 3D w postaci domku z kart. Przyłączone do powierzchni reszty organofilowe (Disteardimonium) mogą wchodzić w interakcje z olejami i woskami z układu. Częsteczki lipidowe są zamykane w sieci płytek. Bentone 38V porządkuje układ cząsteczek lipidowych na tyle, że uzyskuje on właściwości ciała stałego.

22.3 Obrazy przełomów sztyftów z zagęstnikami

Próbki po złamaniu na łamaczu zobrazowano przy pomocy SEM. Analiza przełomów pozwoliła na porównanie struktury wewnętrznej i oddziaływań międzycząsteczkowych szminek POL1 i HEC1 (Rysunek 89).



Rysunek 89. Obrazy z mikroskopu SEM próbek HEC1 i POL1 w powiększeniu 100-krotnym

Składniki Bentone 38V i Rheopearl ISK dość dobrze zintegrowały się z masą pomadki, przekroje są gładkie. Niewielkie niejednorodności występują w szmince z Bentone 38V. Patrząc na obrazy szminek HEC1 i POL1 można zauważyć, że pękały one w inny sposób. Na próbce z Rheopearl ISK widać uwypuklenia o podłużnym kształcie. Na próbce z Bentone 38V są one natomiast bardziej nieregularne i znacznie gęściej upakowane. Co może sugerować, że w próbce POL1 elementy matrycy silniej oddziałują ze sobą.

22.4 Odporność mechaniczna sztyftów z zagęstnikami

Organicznie modyfikowana glina montmorylonitowa dodana do wosku parafinowego zwiększa jego sztywność, wytrzymałość i ciągliwość w porównaniu do samego wosku parafinowego.[154] Odporność mechaniczną próbek POL1 i HEC1 zbadano metodą łamacza (Tabela 41). Obydwie próbki HEC1 i POL1 wykazały się mniejszą wytrzymałością na złamanie niż szminka odniesienia „0”.

Tabela 41. Wyniki odporności mechanicznej sztyftów z wytypowanymi zagęstnikami

Próbka	Nazwa INCI dodatku	V _{śr} [ml]	σ _v [ml]	F [N]
HEC1	Bentone 38V	86,30	4,50	6,20
POL1	Rheoparl ISK	104,33	0,58	6,90
„0” v2	Synthetic Mica Powder	165,00	5,00	9,22

22.5 Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa sztyftów z wytypowanymi zagęstnikami

W celu przeanalizowania zmian w strukturze powierzchni sztyftów zmierzono kąty zwilżania powierzchni szminek POL1 i HEC1 (Tabela 42). Swobodną energię powierzchniową obliczono według równania Owens-Wendta (Równanie 3). Otrzymane wyniki obrazują wpływ zastosowanych dodatków na właściwości powierzchni próbek.

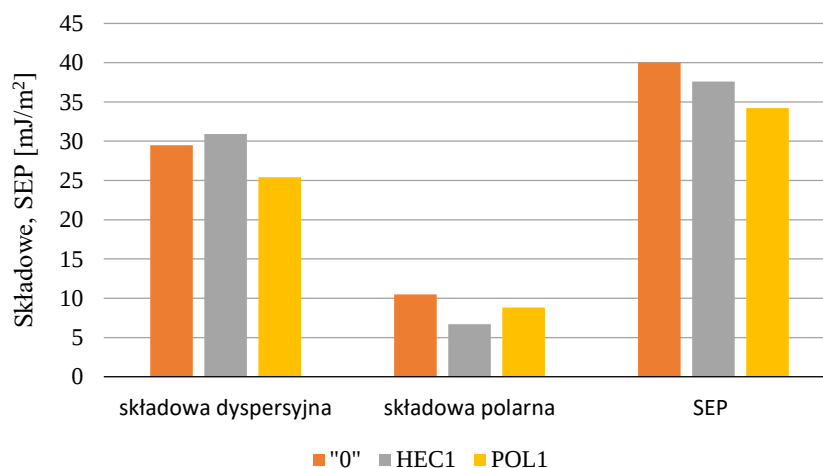
Tabela 42. Zestawienie wyników składowych: dyspersyjnych i polarnych oraz SEP sztyftów z wytypowanymi zagęstnikami

Próbka	Kąt zwilżania [°]		Składowa [mJ/m ²]		SEP [mJ/m ²]	Wypełniacz
	woda	dijodometan	dyspersyjna	polarna		
HEC1	77,31±1,48	47,30±2,64	30,9	6,7	37,6	Bentone 38V
POL1	76,78±3,37	56,02±1,36	25,4	8,8	34,2	Rheoparl ISK2
„0”	70,57±1,61	47,00±4,33	29,5	10,5	40,00	Synthetic Mica Powder

Próbki HEC1 i POL1 mają niższą składową polarną od próbki „0” (Rysunek 90). Świadczy to o większej hydrofobowości powierzchni próbek. Najbardziej hydrofobowa jest powierzchnia próbki z Bentone 38V. Glinka hektorytowa charakteryzuje się lamelarną strukturą, dużą powierzchnią właściwą oraz obecnością anionowego i kationowego ładunku.[150] Prawdopodobnie cząsteczki, wchodzące w skład szminki, posiadające w swojej

budowie grupy polarne gromadzą się na powierzchni płytek glinki. Składowa dyspersyjna próbki HEC1 jest większa niż w szmince odniesienia. Jej powierzchnia jest bardziej lipofilowa.

Składowa dyspersyjna POL1 jest niższa od składowej próbki odniesienia. Powierzchnia tej próbki jest bardziej lipofobowa. Próbką POL1 charakteryzuje się najniższą wartością SEP. Próbkę łatwo wyjąć z formy po zastygnięciu.



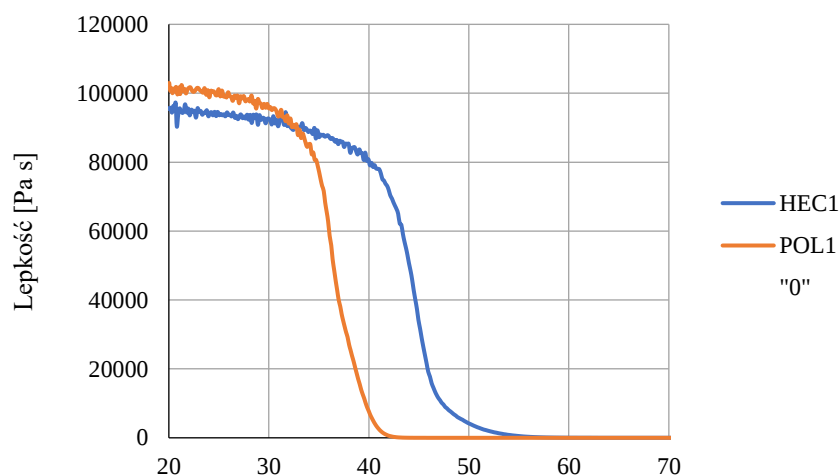
Rysunek 90. Porównanie składowych dyspersyjnych i polarnych próbek szminek z zagęstnikami (HEC1, POL1, „0”)

22.6 Pomiary reologiczne szminek z polisacharydami i gliną hektorytową.

Próbki HEC1 i POL1 poddano badaniu reologicznemu. Porównano lepkość w funkcji temperatury. Wyniki zestawiono z próbką odniesienia (Rysunek 91). Różnice we właściwościach reologicznych są odzwierciedleniem różnic w budowie strukturalnej sztyftu i interakcji pomiędzy składnikami. W przypadku kosmetyków parametry te przekładają się bezpośrednio na właściwości aplikacyjne.

Badane próbki HEC1 i POL1, zakresie temperatur 20–40°C, charakteryzują się mniejszą lepkością niż próbka „0”. Wynik ten odpowiada wnioskowi z badania wytrzymałości mechanicznej. W szmince POL1 już w ok. 34°C zaczyna się gwałtowny spadek lepkości. Obydwie szminki w temperaturze 36,6°C mają dużo większy „poślizg” niż szminka odniesienia. Będą się łatwiej aplikować na usta, może mieć to z kolei negatywny wpływ na trwałość pomadki na ustach.

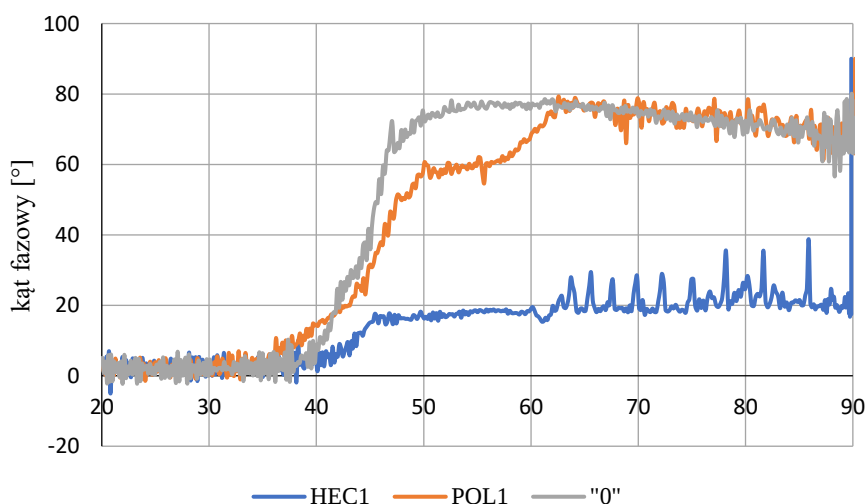
Lepkość próbki HEC1 jest największa w zakresie temperatur 40–55°C. Będzie miało to pozytywny wpływ na stabilność sztyftu w podwyższonych temperaturach. Sztyft nie będzie tak wrażliwy na zmiany temperatur w tym zakresie.



Rysunek 91. Zależność lepkości od temperatury próbek HEC1 i POL1 oraz odniesienia „0”

Zmierzono kąt fazowy w funkcji temperatury przygotowanych szminek (Rysunek 92). Do temperatury ok. 40°C badane szminki zachowują się w sposób charakterystyczny dla ciała stałego, natomiast w temperaturach wyższych zaczynają przeważać ich właściwości lepkie, charakterystyczne dla cieczy. Wartości kąta fazowego próbki POL1 wraz ze wzrostem temperatury a co za tym idzie topnieniem masy, osiągają wartości z przedziału 60–80°, które są charakterystyczne dla ciał ze znacznym udziałem właściwości lepkich.

Próbka HEC1 (Steardimonium Hectorite) w zakresie temperatur 40–90°C wykazuje właściwości ciała stałego pomimo tego, że jest w formie płynnej. Częsteczki wolnego oleju, który normalnie pozostaje w formie płynnej, wchodzi w interakcję z gliną hektorytową. Struktura ulega uporządkowaniu i dlatego zachowuje się w badaniu kąta fazowego jak ciało stałe.



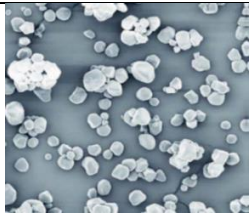
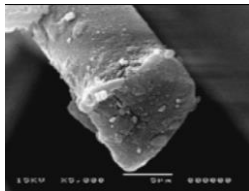
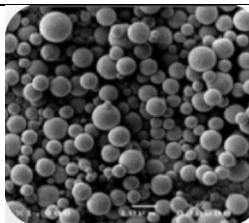
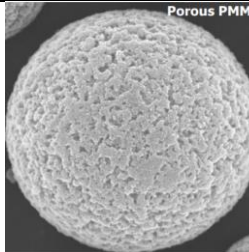
Rysunek 92. Zależność kąta fazowego od temperatury próbek HEC1 i POL1 oraz odniesienia „0”

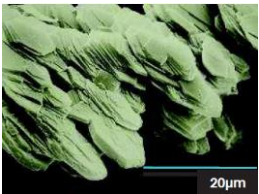
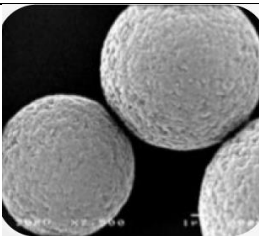
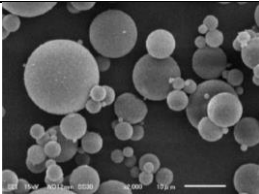
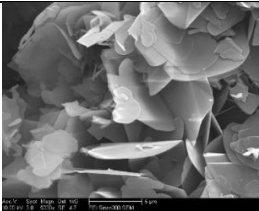
23 Wpływ mikrowypełniaczy na krystalizację i stabilność produktów woskowo-olejowych

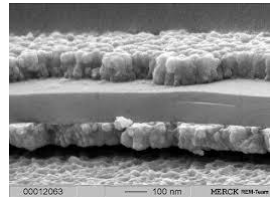
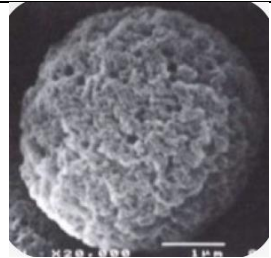
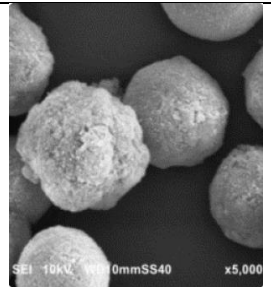
23.1 Przygotowanie mas szminkotwórczych zawierających mikrowypełniacze

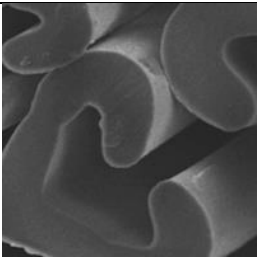
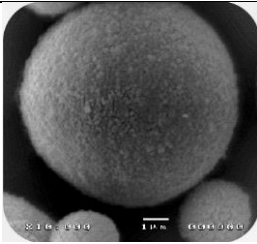
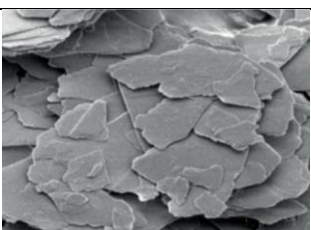
Wpływ wybranych wypełniaczy na trwałość oraz właściwości szminki zbadano na 22 nowych formułacjach. W porównaniu do szminki wyjściowej („0”) zamiast składnika Synthetic Mica Powder stosowano wypełniacz bądź mieszaninę wypełniaczy, różniących się między sobą kształtem, wymiarami i właściwościami fizyko-chemicznymi (Tabela 43).

Tabela 43. Zestawienie zastosowanych wypełniaczy, zdjęcia z materiałów producentów

Próbka	Mikrowypełniacz/ INCI	Kształt	Rozmiar	Właściwości	Zdjęcie
MKW1	Dry Flo PC/Aluminum Starch Octenylsuccinate	Nieregularny	mediana ok.15 μm	Modyfikowana skrobia kukurydziana. Hydrofobowy, ułatwia rozprowadzanie produktu. Absorpcja oleju około 0,4g/1g.	
MKW2, MKW17, MKW19, MKW20, MKW21	Fiberlon 931-D1-S/ Nylon-66	Włókna	0,3 mm; $\varnothing$ 10 μm	Hydrofilowy, nieprzezroczysty, rozpraszający światło.	
MKW3	Covabead PMMA/ Polymethyl Methacrylate	Kulki	$\varnothing$ 10 μm	Hydrofobowy. Absorpcja oleju 0,8 g/1 g, absorpcja wody 0,7g/1g. Średnia transparentność.	
MKW4, MKW20	SunPMMA –PH/Methyl Methacrylate Crosspolymer	Gąbki	$\varnothing$ 8 μm	Hydrofobowy. Wysoka absorpcja oleju (2,1-2,4 g/1 g), ułatwia rozprowadzanie produktu.	

MKW5	Amihope LL -Lauroyl Lysine	Płytki	5-10 μm	Substancja o charakterze amfifilowym, ułatwia rozprowadzanie produktu, dobre właściwości adhezyjne.	
MKW6	Covabead LH 85 -Methyl Methacrylate Crosspolymer	Gąbki	$\varnothing$ 10 μm	Hydrofobowy. Wysoka absorpcja wody (1,6 g/1 g) i olejów (1,3-1,4 g/1 g), ułatwia rozprowadzanie produktu.	
MKW7	Luxsil/Calcium Aluminum Borosilicate	Kulki	$\varnothing$ 9-13 μm	Ułatwia rozprowadzanie produktu, brak właściwości absorpcyjnych.	
MKW8	PUHP 500/Boron Nitride	Płytki	6 μm	Substancja o charakterze amfifilowym, ułatwia rozprowadzanie produktu, dobre właściwości adhezyjne.	
MKW9	RFCB-10D-2R/ Rayon (and) Silica (and) Carbon Black	włókna	2 mm	Hydrofilowy, pochodzenie naturalne.	

MKW10	NFW-3,6D-1T/Nylon-6 (and) Silica	Włókna o przekroju trójkąta	1 mm	Hydrofilowy, syntetyczny	
MKW11	Geoparl C Silver/Mica (and) Titanium Dioxide	Płytki	10-60 μm	Stosunkowo niska absorpcja olejów (0,7-0,9 g/1 g), ułatwia rozprowadzanie kosmetyku. Pigment perłowy.	
MKW12	Covabead LH 170/Methyl Methacrylate Crosspolymer	Gąbki	$\varnothing$ 10 μm	Bardzo wysoka absorpcja wody (2,3g/1g) i olejów (2,4 g/1g), ułatwia rozprowadzanie produktu.	
MKW13	Sensibead SI 175/Silica	Gąbki	$\varnothing$ 7 μm	Ułatwia rozprowadzanie produktu, dobre właściwości absorpcyjne, mineralne pochodzenie. Absorpcja oleju 1,1g/1g, wody 1,4g/1g.	

MKW14	Heart Fiber 15T-1MM/Nylon-6 (and) Silica	Włókna o przekroju w kształcie serca	1 mm	Dobre właściwości absorpcyjne, wyjątkowy kształt ułatwia osadzenie produktu na rzęsach.	
MKW15	Covabead PMMA 2MUSI/Methyl Methacrylate Crosspolymer (and) Silica	Kulki	8 μm	Ułatwia rozprowadzanie produktu, niska absorpcja wody (0,6g/1g) i olejów (0,75g/1g), wysoka transparentność.	
MKW16, MKW18	Natpure Fiber HS 50/Cellulose (and) Pectin (and) Aqua (and) Hydrolyzed Vegetable Protein	Włókna o nieregularnym kształcie	0-50 μm	Wysoka absorpcja wody i olejów, łatwo się rozprowadza w masie.	
MKW17, MKW18, MKW19, MKW21,	Mika M/Mica	Płytki	3-10 μm	Hydrofilowy, stosunkowo niska absorpcja olejów (0,6 g/1 g), ułatwia rozprowadzanie kosmetyku.	

Masa z wypełniaczem RFCB-10D-2R (MKW9) była zbyt gęsta i nie nadawała się do wylania. Próbkę wyeliminowano z dalszych badań.

Dodatkowo przygotowano próbki z mieszaninami wypełniaczy. Planowano sprawdzić, czy istnieje synergia pomiędzy różnymi kształtami dodatków. W jednej z mas dodatkowo użyto 2% lecytyny (Tabela 44).

Tabela 44. Zastosowane mieszaniny wypełniaczy do przygotowania szminek

Próbka	Nazwa dodatków	INCI	Zawartość [%]
MKW17	Mika M + Fiberlon 931-D1-S (4%)	Mica + Nylon-66	3,88+4,00
MKW18	Mika M + Natpure Fiber HS 50 (4%)	Mica + Cellulose (and) Pectin (and) Aqua (and) Hydrolyzed Vegetable Protein	3,88+4,00
MKW19	Mika M + Fiberlon 931-D1-S (2%)	Mica + Nylon-66	5,88+2,00
MKW20	SunPMMA - PH + Fiberlon 931-D1-S (4%)	Methyl Methacrylate Crosspolymer + Nylon- 66	3,88+4,00
MKW21	Mika M + Fiberlon 931-D1-S (4%) + lecytyna (2%)	Mica + Nylon-66 + Lecithin	5,88+2,00+2,00

23.2 Testy przyspieszonego starzenia szminek z mikrowypełniaczami

Przygotowane próbki poddano testom starzeniowym metodą cyklera i cieplarki. Sprawdzano wpływ poszczególnych mikrowypełniaczy (ich kształt i właściwości) na stabilność sztyftu (Tabela 45).

Tabela 45. Zestawienie wyników testu metodą cieplarki i cyklera szminek z różnymi kształtami wypełniacza

Próbka	Mikrowypełniacz	Nazwa INCI	Ocena wyglądu powierzchni	
			m. cyklera	m. cieplarki
MKW1	Dry Flo PC	Aluminum Starch Octenylsuccinate	0,5	1,5
MKW2	Fiberlon 931-D1-S	Nylon-66	1	2
MKW3	Covabead PMMA	Polymethyl Methacrylate	1	2
MKW4	SunPMMA – PH	Methyl Methacrylate Crosspolymer	1	2
MKW5	Amihope LL	Lauroyl Lisyne	1	2
MKW6	Covabead LH 85	Methyl Methacrylate Crosspolymer	1	1
MKW7	Luxsil	Calcium Aluminum Borosilicate	2	1,5
MKW8	PUHP 500	Boron Nitride	1,5	1
MKW10	NFW-3,6D-1T	Nylon-6, Silica	1	0
MKW11	Geoparl C Silver	Mica, Titanium Dioxide	1,5	1,5
MKW12	Covabead LH 170	Methyl Methacrylate Crosspolymer	2,5	2
MKW13	Sensibead SI 175	Silica	2	2
MKW14	Heart Fiber 15T-1MM	Nylon-6, Silica	1,5	0,5
MKW15	Covabead PMMA 2MUSI	Methyl Methacrylate Crosspolymer, Silica	0,5	2
MKW16	Natpure Fiber HS 50	Cellulose (and) Pectin (and) Aqua (and) Hydrolyzed Vegetable Protein	2	1,5
MKW17	Mika M + Fiberlon 931-D1-S (4%)	Mica + Nylon-66	1,5	1,5

MKW18	Mika M + Rheopearl ISK2 (4%)	Mica+ Stearoyl Inulin	1,5	1
MKW19	Mika M + Natpure Fiber HS 50 (4%)	Mica+ Cellulose (and) Pectin (and) Aqua (and) Hydrolyzed Vegetable Protein	1,5	1
MKW20	Mika M+ Fiberlon 931-D1-S (2%)	Mica + Nylon 66	2	2
MKW21	SunPMMA - PH + Fiberlon 931-D1-S (4%)	Methyl Methacrylate Crosspolymer + Nylon 66	0	0
MKW22	Mika M+ Fiberlon 931-D1-S (4%) + lecytyna (2%)	Mica + Nylon 66+ lecithin	0	0,5

Najlepszą ocenę (0) otrzymała próbka MKW21. Próbka MKW21 to połączenie gąbek (SunPMMA-PH) z włóknami (Fiberlon 931-D1-S). Takie połączenie mikrowypełniaczy zapewnia najlepszą stabilność szminki. Próba MKW4 z SunPMMA-PH otrzymała niskie oceny, 1 w cyklerze i 2 w cieplarce. Podobnie próba nr MKW2 z Fiberlon 931-D1-S. Połączenie płytek Miki M z włóknami nie daje dobrego efektu.

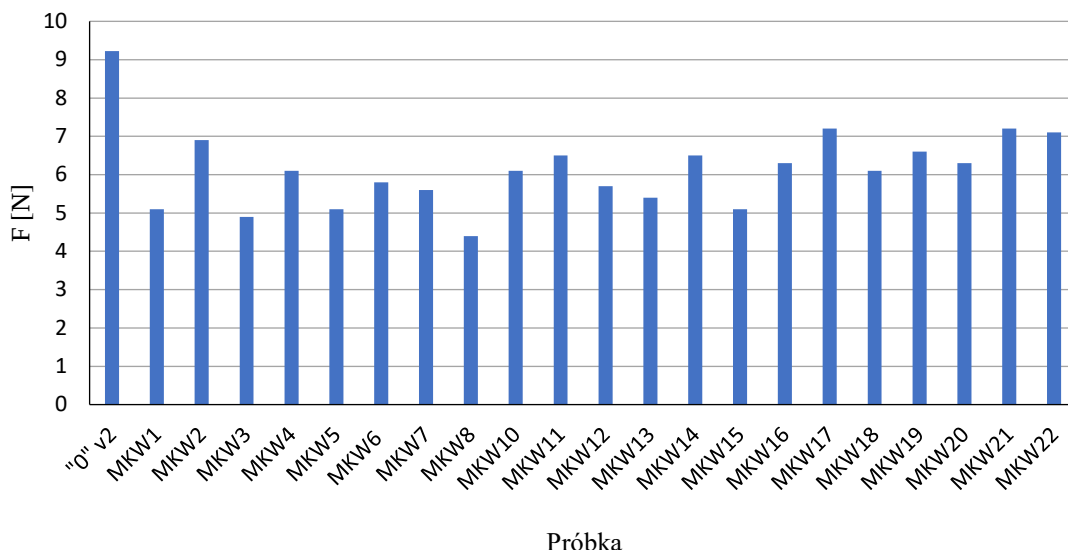
Próbka MKW22 ma skład taki jak MKW17, jednak dodatkowo zastosowano 2% nadmiar lecytyny (Emulmetik 100). Ocena wyglądu po zastosowaniu lecytyny to 0 i 0,5. Wygląd sztyftu uległ poprawie, szminka starzała się lepiej.

23.3 Odporność mechaniczna sztyftów z mikrowypełniaczami

Odporność mechaniczną badano metodą łamacza. Siłę potrzebną do złamania sztyftu obliczono zgodnie z regułą dźwigni jednostronnej (Równanie 9). Oceniono wpływ poszczególnych mikrowypełniaczy na odporność mechaniczną sztyftu (Tabela 46).

Tabela 46. Zestawienie wyników pomiarów odporności na złamanie wykonanych szminek z dodatkiem mikrowypełniaczy

Próbka	Mikrowypełniacz	V _{sr} [ml]	σ _v [ml]	F [N]
MKW1	Dry Flo PC	60,67	5,86	5,09
MKW2	Fiberlon 931-D1-S	104,33	0,58	6,18
MKW3	Covabead PMMA	57,33	3,06	6,95
MKW4	SUNPMMA PH	85,00	1,00	4,95
MKW5	Amihope LL	60,67	5,03	6,13
MKW6	Covabead LH 85	77,67	6,43	5,09
MKW7	Luxsil	73,67	2,08	5,81
MKW8	PUHP 500	44,00	4,36	6,93
MKW10	NFW-3,6D-1T	84,67	4,16	5,64
MKW11	Geoparl C Silver	93,33	4,62	4,38
MKW12	Covabead LH 170	75,67	6,66	6,11
MKW13	Sensibead SI 175	68,67	6,43	6,48
MKW14	Heart Fiber 15T-1MM	94,00	4,58	5,73
MKW15	Covabead PMMA 2MUSI	61,33	5,03	5,43
MKW16	Nature Fiber HS 50	89,33	4,16	6,51
MKW17	Mika M + Fiberlon 931-D1-S (4%)	110,00	0,00	5,12
MKW18	Mika M + Rheoparl ISK2 (4%)	85,67	6,43	6,31
MKW19	Mika M + Natpure Fiber HS 50 (4%)	96,67	4,62	7,19
MKW20	Mika M + Fiberlon 931-D1-S (2%)	90,00	5,29	6,16
MKW21	SunPMMA - PH + Fiberlon 931-D1-S (4%)	111,00	3,61	6,62
MKW22	Mika M + Fiberlon 931-D1-S (4%) + lecytyna (2%)	109,00	3,61	6,34



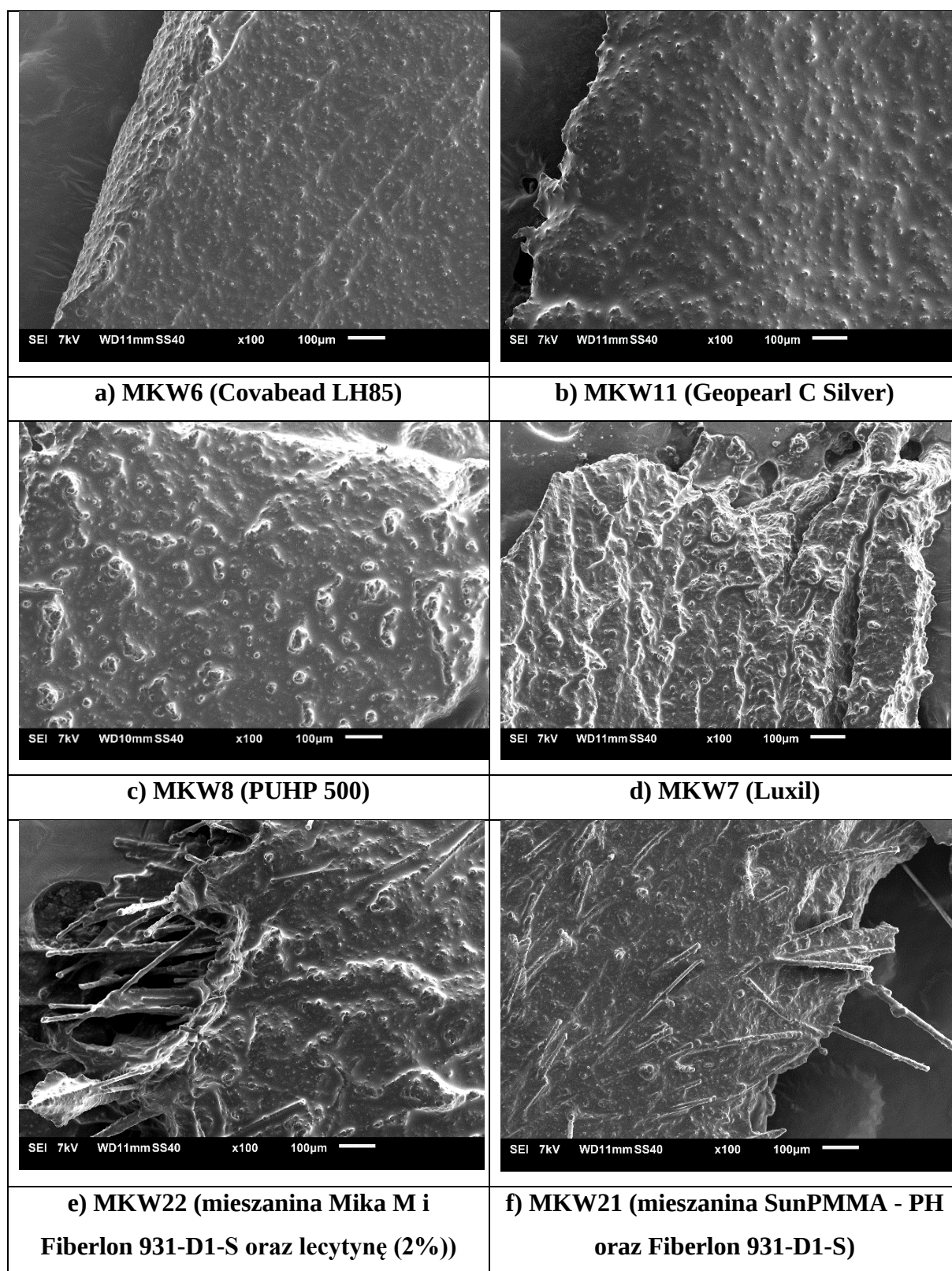
Rysunek 93. Porównanie wytrzymałości na złamanie poszczególnych sztyftów z dodatkiem mikrowypełniaczy

Wszystkie z badanych próbek miały gorsze właściwości mechaniczne od szminki odniesienia „0” (Rysunek 93). Najmniej odporne mechanicznie były próbki MKW3 i MKW8. W próbce MKW3 znajduje się Covabead PMMA. Ma on postać kulek o małej zdolności absorpcji oleju. W próbce MKW8 znajduje się PUHP 500. Jest to azotek boru, w postaci płytek. Wypełniacz ten, podobnie jak Covabead PMMA nadaje bardzo duży „poślizg” i ma małą absorpcję olejów. Sztyft będzie bardziej podatny na złamanie ze względu na większą ilość „wolnego” oleju oraz mniejsze siły tarcia pomiędzy warstwami w trakcie łamania.

Największą odpornością na złamania charakteryzują się próbki: MKW17, MKW21, MKW22. Wszystkie trzy mają w swoim składzie Fiberlon 931-D1-S (4%) oraz dodatek innego wypełniacza. W próbce MKW17 włókna połączono z płytkami miki, w próbce MKW21 z kolei z wypełniaczem w formie gąbki. Bardzo dobre wyniki uzyskały również próba MKW2. „3” ma w swoim składzie włókna. Poprawę właściwości mechaniczne sztyftów oraz ich stabilności daje łączenie ze sobą różne kształty wypełniaczy (synergia).

23.4 Obrazy przełamów sztyftów z różnymi wypełniaczami

Do przygotowania próbek do obrazowania mikroskopowego (SEM) użyto sztyftów poddanych wcześniej testom wytrzymałości na złamanie. Analizie poddano 9 mas z wypełniaczami o różnych kształtach (kulki, gąbki, płytki, włókna i inne) i właściwościach. Badanie miało na celu ocenę wpływu mikrowypełniaczy na strukturę szminki. Fragmenty szminek były wycinane przy pomocy skalpela (Rysunek 94).



Rysunek 94. Obrazy SEM przełamów próbek szminek z różnymi mikrowypełniaczami

Na obrazie próbki MKW6 (hydrofobowe gąbki) i MKW11 (hydrofilowe płytki) widoczne są drobne grudki, najprawdopodobniej pochodzące z zagregowanych mikrowypełniaczy. Podobny efekt obserwujemy na przekroju próbki MKW8 (hydrofobowe płytki). Próbka MKW7 (hydrofilowe

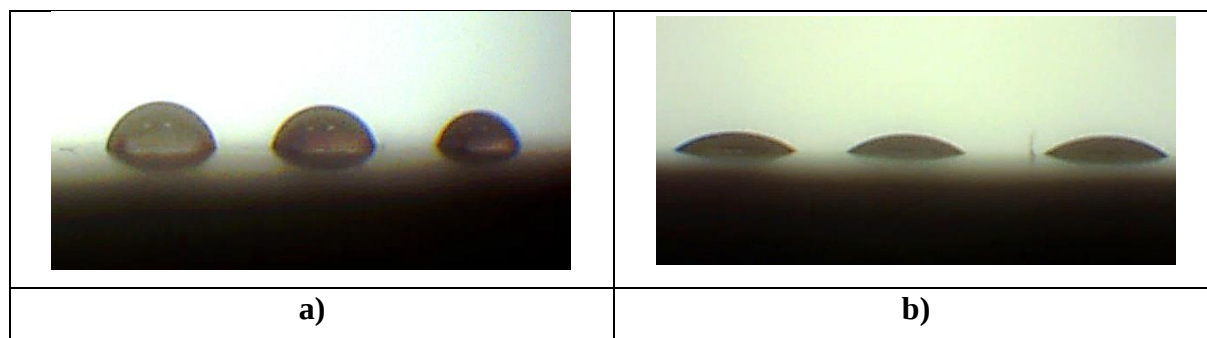
kulki), charakteryzuje się gładką powierzchnią (pęknięcia powstały w trakcie przygotowania próbek i nie były brane pod uwagę przy analizie), zbliżoną do próbek MKW6 i MKW11.

Na obrazach próbek MKW22 (mieszanina hydrofilowych płytek, hydrofilowych włókien i lecytyny) i MKW21 (mieszanina hydrofobowych kulek oraz hydrofilowych włókien) widoczne są włókna. Układają się one równolegle względem siebie, co zapewnia dużą wytrzymałość mechaniczną sztyftów.

Włókna w sztyfcie próbki MKW22, z dodatkiem lecytyny w miejscu złamania są bardziej widoczne niż w próbce MKW21. Lecytyna może działać jak smar pomiędzy cząstkami stałymi a masą woskowo-olejową.[7] Może zmniejszać tarcie, dzięki czemu łatwiej jest oddzielić włókna od pozostałej masy sztyftu. Nie zauważono zależności pomiędzy hydrofilowością mikrowypełniacza a wyglądem struktury sztyftu.

23.5 Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa szminek z dodatkiem mikrowypełniaczy

Właściwości powierzchni próbek badano poprzez pomiar kąta zwilżania (Rysunek 95). Swobodną energię powierzchniową obliczono według równania Owensa-Wendta (Równanie 3). Otrzymane wyniki określiły zmianę hydrofilowości powierzchni sztyftu po dodaniu mikrowypełniacza. SEP informuje także o ewentualnych problemach produkcyjnych przy odklejaniu sztyftu od formy.

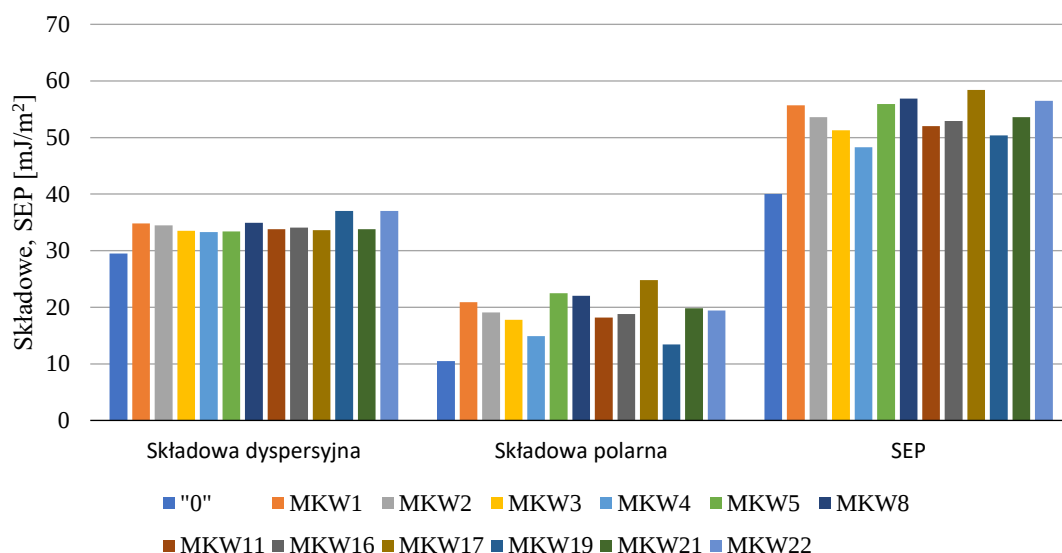


Rysunek 95. Krople cieczy pomiarowych na powierzchni szminki MKW2 (Fiberlon 931-D1-S) a) woda b) diiodometan

Wykonano po 6 pomiarów każdej próbki i obliczono wartość średnią kąta zwilżania dla wody i diiodometanu (Tabela 47).

Tabela 47. Zestawienie pomiarów kąta zwilżania wodą i diiodometanem oraz obliczone składowe dyspersyjne i polarne oraz SEP szminek z różnymi wypełniaczami

Próbka	Kąt zwilżania [°]		Składowa [mJ/m²]		SEP [mJ/m²]	Użyty wypełniacz
	woda	dijodometan				
			dyspersyjna	polarna		
MKW1	49,22±6,83	27,15±2,80	34,8	20,9	55,7	Dry Flo PC
MKW2	52,36±1,96	29,48±2,04	34,5	19,1	53,6	Fiberlon 931-D1-S
MKW3	55,25±2,12	32,94±3,40	33,5	17,8	51,3	Covabead PMMA
MKW4	60,11±3,30	35,54±2,03	33,3	14,9	48,3	SunPMMA – PH
MKW5	47,73±2,58	29,75±3,04	33,4	22,5	55,9	Amihope LL
MKW8	47,38±2,43	25,91±1,36	34,9	22,0	56,9	PUHP 500
MKW11	54,34±2,58	31,82±1,74	33,8	18,2	52,0	Geoparl C Silver
MKW16	53,10±3,68	30,62±1,96	34,1	18,8	52,9	Natpure Fiber HS 50
MKW17	43,89±1,51	27,66±3,19	33,6	24,8	58,4	Mika M + Fiberlon 931-D1-S (4%)
MKW19	60,11±2,62	27,49±2,14	37,0	13,4	50,4	Mika M + Natpure Fiber HS 50 (4%)
MKW21	51,83±3,76	30,79±2,25	33,8	19,8	53,6	SunPMMA - PH + Fiberlon 931-D1-S (4%)
MKW22	49,81±4,94	21,31±2,48	37,0	19,4	56,5	Mika M + Fiberlon 931-D1-S (4%) + lecytyna (2%)
”0”	70,57±1,61	47,00±4,33	29,5	10,5	40,0	Synthetic Mica Powder



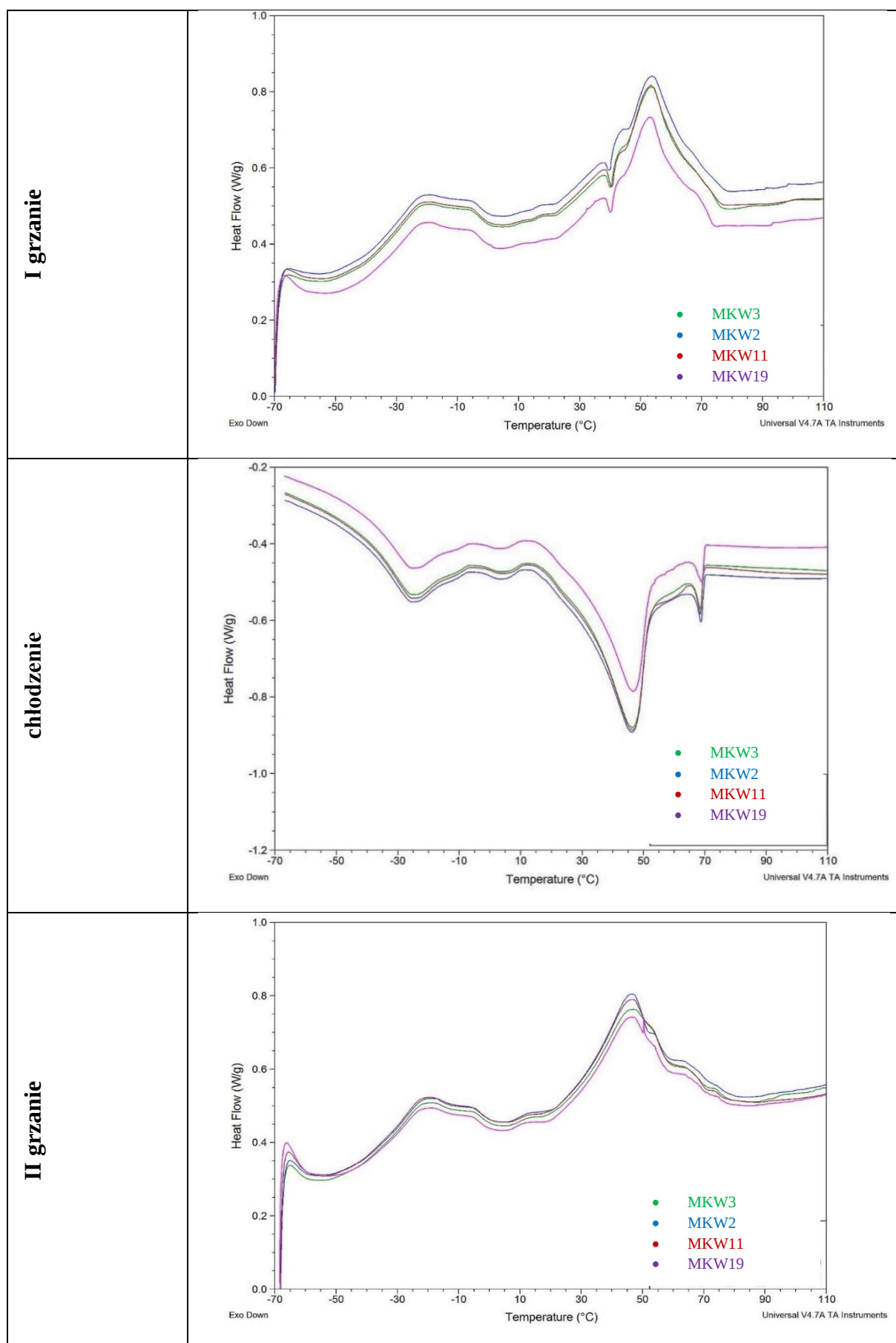
Rysunek 96. Porównanie wartości SEP, składowych dyspersyjnych i polarnych szminek z różnymi wypełniaczami

Wszystkie próbki charakteryzują się wyższymi składowymi dyspersyjnymi i polarnymi oraz SEP w porównaniu do szminki odniesienia „0” (Rysunek 96). Wszystkie próbki są bardziej hydrofilowe i lipofilowe. Szminki z wypełniaczami będą mniej odporne na wodę niż szminka „0”. Trudno jest znaleźć zależność pomiędzy właściwościami mikrowypełniaczy a hydrofilowością powierzchni sztyftu. Szczególnie duże mikrowypełniacze będą budować mniej gładką powierzchnię sztyftu. Największą swobodną energią powierzchniową charakteryzują się próbki: MKW17 (Mika M + Fiberlon 931-D1-S (4%)), MKW8 (PUHP 500), MKW22 (Mika M + Fiberlon 931-D1-S (4%) + lecytyna (2%)). Próbki te mogą sprawiać problemy produkcyjne, sztyfty będą mocniej przystawać do ścianek wylewnicy, będzie je trudniej wyjąć z formy.

Większa składowa dyspersyjna oznacza większą lipofilowość powierzchni sztyftu. Może to sugerować lepszą adhezję do skóry w porównaniu do szminki odniesienia.

23.6 Analiza kalorymetryczna szminek z wytypowanymi wypełniaczami

Próbki z wypełniaczami poddano badaniom DSC. Termogramy poszczególnych próbek nie różniły się między sobą. Poniżej zamieszczono zestawienie termogramów I i II grzania oraz chłodzenia czterech wybranych próbek: MKW2 (włókna), MKW3 (kulki), MKW11 (płytki), MKW19 (mieszanina płytek i kulek) (Rysunek 97) Przy wyborze próbek kierowano się kształtem mikrowypełniacza.

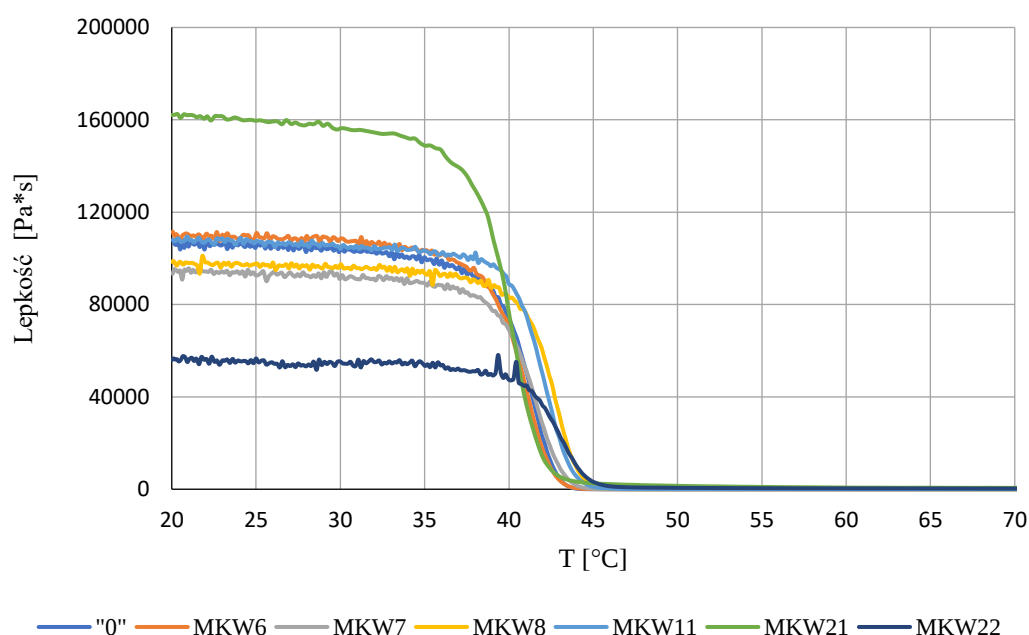


Rysunek 97. Zestawienie termogramów DSC szminek z wybranymi wypełniaczami

Analizując wykonane pomiary można zauważyć, że zastosowane wypełniacze nie wpływają na strukturę krystaliczną sztyftu.

23.7 Pomiary reologiczne szminek z mikrowypełniaczami

Spośród wykonanych mas wybrano następujące próbki: MKW6 (gąbki), MKW7 (kulki), MKW8 (płytki), MKW11 (płytki), MKW21 (gąbki + włókna), MKW22 (płytki + włókna + lecytyna). Przy wyborze kierowano się różnicami w kształcie zastosowanego mikrowypełniacza. Zmierzono zależność ich lepkości od temperatury (Rysunek 98).



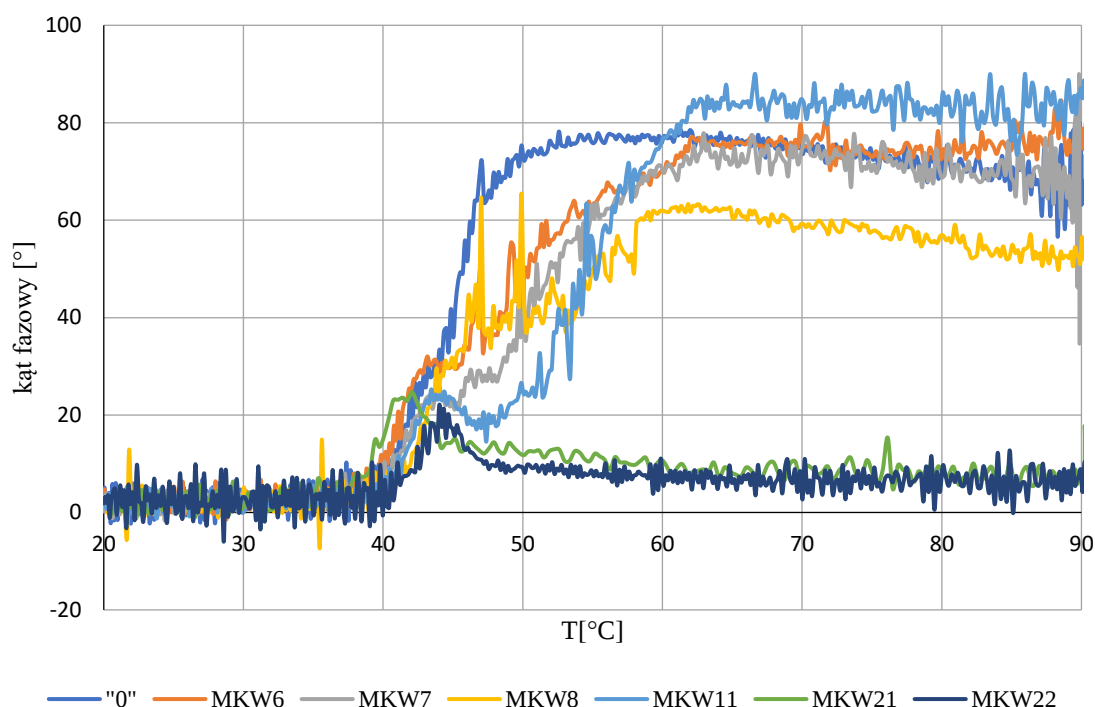
Rysunek 98. Porównanie zależności lepkości od temperatury badanych mas z mikrowypełniaczami

Lepkości mas MKW6 (Covabead LH85), MKW7 (Luxil), MKW8 (PUHP 500), MKW11 (Geoparl C Silver) w zakresie temperatur 20-40° C są zbliżone do szminki odniesienia. Nieco niższą lepkość mają próbki MKW7 (kulki) i MKW8 (płytki), wyższą MKW6 (gąbki) i MKW11 (płytki). Te niewielkie różnice mogą wynikać z różnic w kształcie i wielkości mikrowypełniaczy. Znacząco odbiega od nich lepkość masy MKW21 (SunPMMA - PH + Fiberlon 931-D1-S (4%)). Jest ona znacznie wyższa i wynosi ok. 160 000 Pas. W próbce tej znajduje się mieszanina kulek i włókien. Wysoka lepkość wynika prawdopodobnie z obecności w masie wypełniacza Fiberlon 931-D1-S. Obecność włókien znacznie zwiększa opór wewnętrzny stawiany przez masę w wyniku przyłożonego naprężenia.

Masa MKW22 (Mika M + Fiberlon 931-D1-S (4%) + lecytyna (2%)), jest mieszaniną płytek, włókien i lecytyny. Dodatek lecytyny znacznie obniżył lepkość masy. Mimo najniższej wartości lepkości, sztyft masy MKW22 charakteryzował się jedną z największych

wytrzymałości na złamanie podczas testów w „łamaczu”. Lecytyna obniża lepkość i działa jak „smar” dla stałych cząstek w sztyfcie, podobnie jak w czekoladzie.[7]

Zmierzono kąt fazowy wybranych próbek (Rysunek 99). Masy MKW21(SunPMMA - PH + Fiberlon 931-D1-S (4%)) oraz MKW22 (Mika M + Fiberlon 931-D1-S (4%) + lecytyna (2%)) miały bardzo niski kąt fazowy w całym zakresie temperatur. Z obserwacji przeprowadzonych w trakcie badań wynika, że w temperaturze 60°C próbka jest w stanie ciekłym. Obecność dużej ilości równolegle ułożonych włókien może dawać taki efekt. Wartości kąta fazowego dla tych dwóch próbek są charakterystyczne dla ciał stałych. Wpływ składników amfifilowych na krystalizację i stabilność produktów sztyftowych



Rysunek 99. Zestawienie pomiarów kąta fazowego w zależności od temperatury badanych mas.

24 Wpływ składników o różnej równowadze hydrofilowo-lipofilowej

Emulgatory mają wpływ na stabilność pomadki. Kompatybilizują składniki w mieszaninie, regulują zawartość stałych lipidów, wiążą olej i zapobiegają jego migracji na powierzchnię.[7],[54],[58],[59],[86],[106],[107],[117],[118] Wpływ składników amfifilowych na szminkę odniesienia “0” badano na wytypowanych 10 związkach o różnym HLB i różnej temperaturze topnienia (Tabela 48). Szminke przygotowano według standardowej procedury. Wytypowane składniki dodawano do fazy A w ilości 2%.

Tabela 48. Dodatki amfifilowe użyte w poszczególnych masach kosmetycznych

Próbka	INCI dodatku	Nazwa handlowa dodatku	HLB	T_t [°C]
AMF1	PEG-8 Beeswax	Apifil CG	9,4	59–70
AMF2	Sorbeth-20 Beeswax	Cithrol S20BW	5	62
AMF3	Polyglyceryl-3 Beeswax	Cera Bellina	4-5	63–73
AMF4	Polyglyceryl 3-Polyricinoleate	Imwitor 600	4	-
AMF5	Sorbitan Palmitate	Span 40	6,7	46–47
AMF6	Sorbitan Trioleate	Span 85	1,8	-23
AMF7	Sucrose Polystearate	Sisterna SP-10C	2	68–88
AMF8	Tribehenin PEG-20 Esters	Emulium 22	10,4	-
AMF9	C20-40 Pareth-3	Performathox 420	4	90
AMF10	Ammonium Phosphatide	Palsgaard AMP 4448	-	-

24.1 Testy przyśpieszonego starzenia szminek z dodatkami amfifilowymi

Stabilność w czasie sztyftów badano stosując dwa rodzaje testów starzeniowych, metoda cyklera i cieplarki (Tabela 49). Oceniano wpływ HLB i struktury emulgatorów na krystalizację i rekrystalizację w czasie matrycy sztyftu.

Tabela 49. Porównanie wyników z testów starzeniowych metodą cieplarki i cyklera szminek z dodatkami amfifilowymi

Próbka	Wynik testu starzeniowego		HLB	T _i [°C]	INCI dodatku
	m. cieplarki	m. cyklera			
AMF1	1,5	2	9,4	59–70	PEG-8 Beeswax
AMF2	2	2,5	5	62	Sorbeth-20 Beeswax
AMF3	0,5	0	4–5	63–73	Polyglyceryl-3 Beeswax
AMF4	1	3	4	–	Polyglyceryl 3-Polyricinoleate
AMF5	0,5	2	6,7	46–47	Sorbitan Palmitate
AMF6	0	1,5	1,8	-23	Sorbitan Trioleate
AMF7	0,5	0	2	68–88	Sucrose Polystearate
AMF8	2,5	2	10,4	*	Tribehenin PEG-20 Esters
AMF9	0	1	4	90	C20-40 Pareth-3
AMF10	0,5	0	–	–	Ammonium Phosphatide

Żadna z próbek nie uzyskała oceny „0” w obydwu testach. Próbki AMF3 (Polyglyceryl-3 Beeswax), AMF7 (Sucrose Polystearate) i AMF10 (Ammonium Phosphatide) otrzymały najlepszą ocenę w teście cyklera. Ammonium Phosphatide (AMP) to alternatywny do lecytyny emulgator, często dodawany do czekolady. Budowa grupy polarnej AMP różni się od lecytyny. W lecytynie grupa aminowa jest zazwyczaj podstawiona łańcuchami alkilowymi, a w AMP atomami wodoru. Niepodstawiona grupa aminowa będzie charakteryzowała się największą siłą wiązania wodorowego. Grupy alkilowe w lecytynie będą osłabiać możliwość tworzenia wiązań wodorowych.[7] Próbki AMF6 (Sorbitan Trioleate) i AMF9 (C20-40 Pareth-3) nie miały zmian na powierzchni sztyftu po teście w metodzie cieplarki.

24.2 Obrazy zmian na powierzchni sztyftów z dodatkami amfifilowymi

Zachodzące w trakcie testów starzeniowych zmiany były dodatkowo monitorowane cyfrowym mikroskopem 3D. Poniżej przykładowe zdjęcia: (Rysunek 100)

AMF2 (Sorbeth-20 Beeswax), metoda cyklery			
	Przed testem	5 cykli	10 cykli
AMF6 (Sorbitan Trioleate), metoda cieplarki			
	Przed testem	Po 8 tygodniach	Po 12 tygodniach

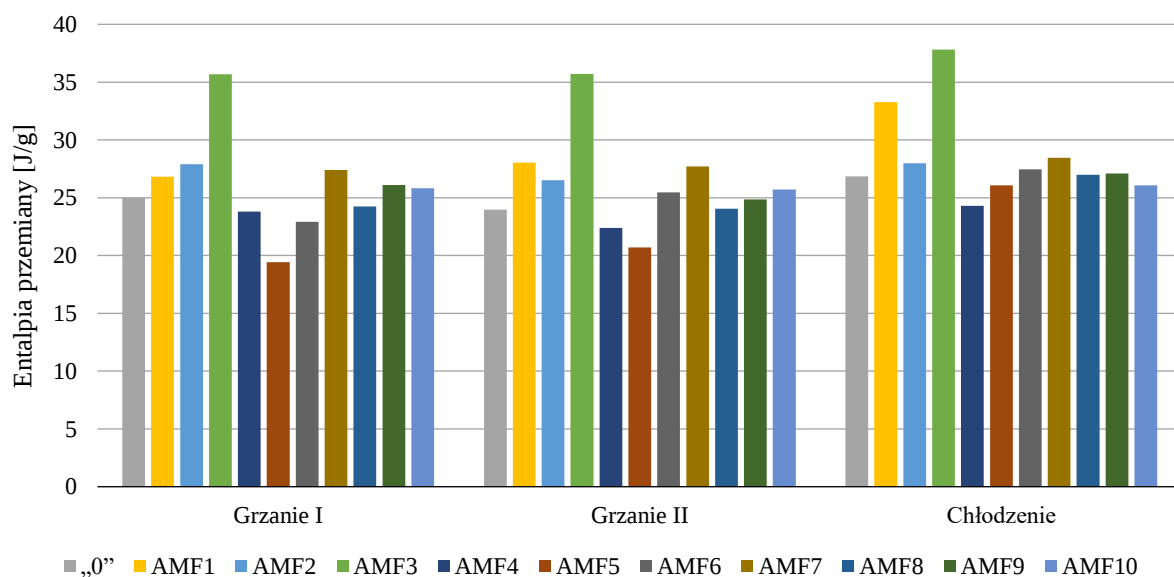
Rysunek 100. Obrazy powierzchni szminek przed i w trakcie testów starzeniowych

24.3 Analiza kalorymetryczna szminek z wytypowanymi dodatkami amfifilowymi

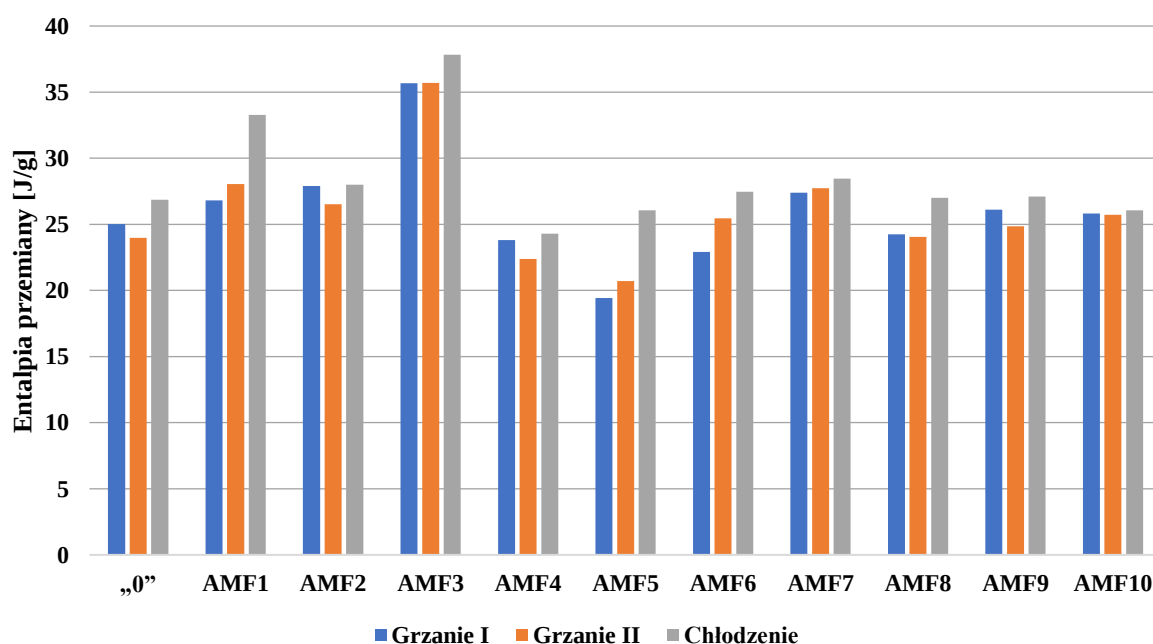
Składniki amfifilowe mają wpływ na procesy krystalizacji wosków i często są używane w celu manipulowania i sterowania procesem zastygania lipidów w produkcji przemysłowej.[7],[31],[54],[58],[59],[86],[106],[107],[117],[118] Postanowiono sprawdzić jak wytypowane dodatki zmieniają strukturę krystaliczną szminki odniesienia. Dodatki amfifilowe mają również potwierdzone właściwości stabilizacji struktury lipidowej w czasie (podczas starzenia się produktu). Wykonano badanie DSC, a następnie porównano entalpie przemian w I i II grzaniu oraz chłodzeniu (Tabela 50).

Tabela 50. Zestawienie entalpii przemian próbek z dodatkami amfifilowymi

Próbka	INCI dodatku	Entalpia przemiany, [J/g]			Różnica entalpii I i II grzania, [J/g]
		I grzanie	II grzanie	chłodzenie	
„0”	-	25,01	23,97	26,85	1,04
AMF1	PEG-8 Beeswax	26,82	28,05	33,28	-1,23
AMF2	Sorbeth-20 Beeswax	27,9	26,52	27,99	1,38
AMF3	Polyglyceryl-3 Beeswax	35,67	35,7	37,82	-0,03
AMF4	Polyglyceryl 3-Polyricinoleate	23,81	22,38	24,30	1,43
AMF5	Sorbitan Palmitate	19,43	20,71	26,06	-1,28
AMF6	Sorbitan Trioleate	22,92	25,46	27,47	-2,54
AMF7	Sucrose Polystearate	27,39	27,72	28,45	-0,33
AMF8	Tribehenin PEG-20 Esters	24,25	24,05	27,00	0,2
AMF9	C20-40 Pareth-3	26,10	24,86	27,10	1,24
AMF10	Ammonium Phosphatide	25,82	25,72	26,07	0,10



Rysunek 101. Porównanie entalpii poszczególnych przemian w próbkach z dodatkami amfifilowymi



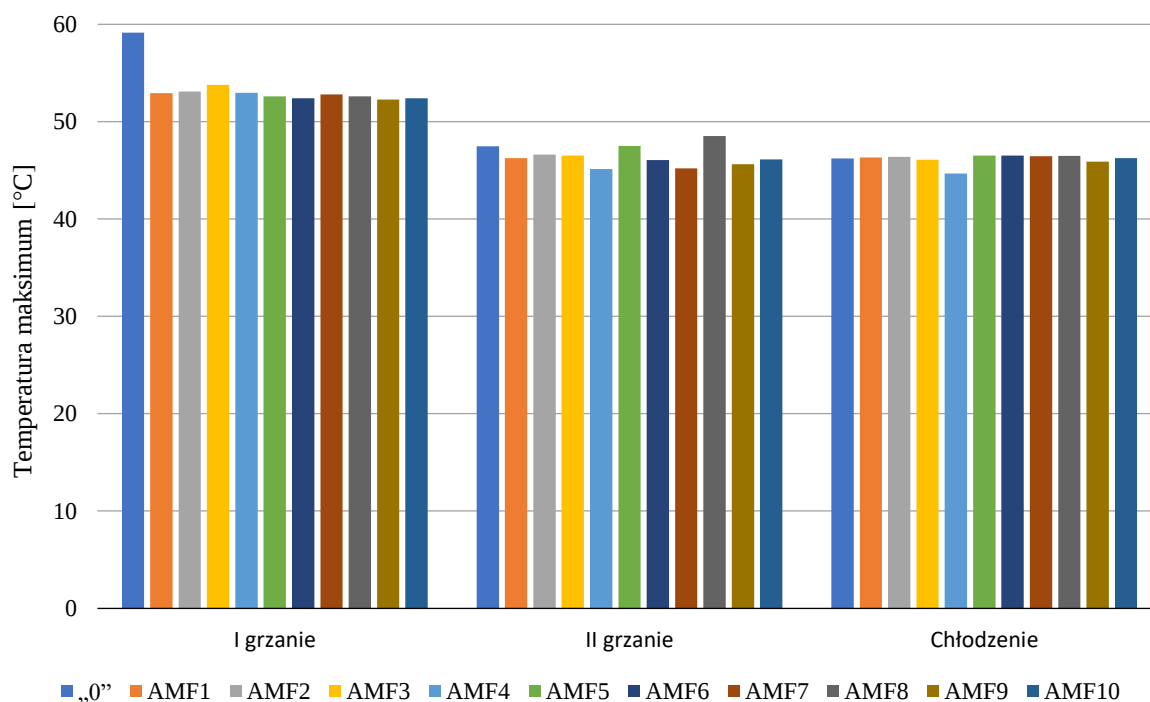
Rysunek 102. Zestawienie entalpii przemian w poszczególnych próbkach z dodatkami amififilowymi

Próbka AMF3 (Polyglyceryl-3 Beeswax) ma najwyższe entalpie przemian: I grzania, krystalizacji i II grzania (Rysunek 101), (Rysunek 102). Im wyższe entalpie topnienia, tym bardziej trwała struktura, większa zawartość fazy krystalicznej, mniejsze kryształy, lepsze i gęściejsze upakowanie cząstek kryształów.[178] Próbkę AMF1 (PEG-8 Beeswax) i AMF2 (Sorbeth-20 Beeswax) mają niższe wartości entalpii I i II grzania oraz entalpii, ale są one wyższe niż pomadki odniesienia. Wszystkie z wymienionych próbek są pochodnymi wosku pszczelego.

Najniższymi wartościami entalpii I i II topnienia oraz krystalizacji charakteryzują się próbki AMF4 (Polyglyceryl-3 Polyricinoleate), AMF5 (Sorbitan Palmitate). Najbardziej stabilnymi strukturami (najmniejsze różnice w entalpii I i II grzania charakteryzują się szminki: AMF3 (Polyglyceryl-3 Beeswax), AMF7 (Sucrose Polystearate), AMF8 (Tribehenin PEG-20 Esters), AMF10 (Ammonium Phosphatide). Dodatki te skutecznie zahamowały przemiany rekrystalizacyjne. Entalpie krystalizacji próbek AMF4 (Polyglyceryl-3 Poliricinoleate) i AMF10 (Ammonium Phosphatide) są najniższe (niższe od pomadki odniesienia) Dodatki te przyspieszają krystalizację wosków w matrycy szminki.[30],[59],[60]

Tabela 51. Zestawienie maksymalnych temperatur przemian próbek z dodatkami amfifilowymi obserwowanych w DSC

Próbka	INCI dodatku	Temp. Maksimum [°C]			Różnica temperatur I i II grzania
		I grzanie	II grzanie	chłodzenie	
„0”	-	59,16	47,47	46,23	11,69
AMF1	PEG-8 Beeswax	52,93	46,25	46,31	6,68
AMF2	Sorbeth-20 Beeswax	53,09	46,61	46,38	6,48
AMF3	Polyglyceryl-3 Beeswax	53,78	46,51	46,09	7,27
AMF4	Polyglyceryl 3-Polyricinoleate	52,95	45,14	44,68	7,81
AMF5	Sorbitan Palmitate	52,61	47,52	46,51	5,09
AMF6	Sorbitan Trioleate	52,39	46,06	46,53	6,33
AMF7	Sucrose Polystearate	52,81	45,19	46,46	7,62
AMF8	Tribehenin PEG-20 Esters	52,60	48,51	46,49	4,09
AMF9	C20-40 Pareth-3	52,27	45,64	45,88	6,63
AMF10	Ammonium Phosphatide	52,40	46,12	46,26	6,28



Rysunek 103. Zestawienie temperatur maksymalnych głównego sygnału w DSC szminek z dodatkami amfifilowymi

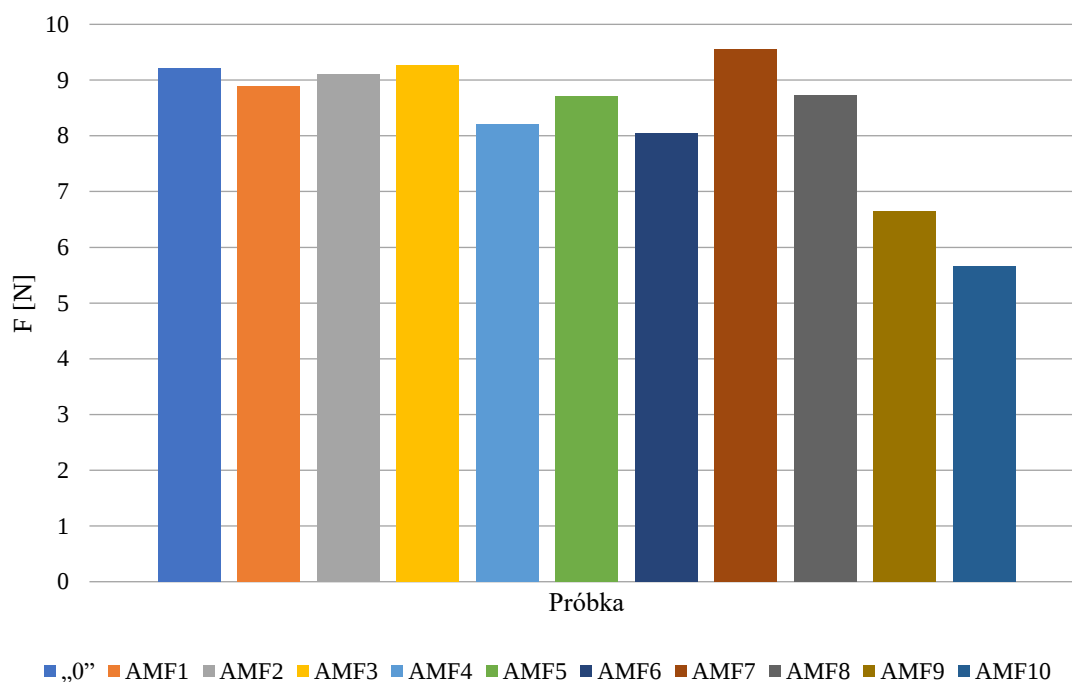
Każdy z dodatków obniżył temperaturę maksymalną głównego sygnału I grzania (Tabela 51, Rysunek 103). Różnica pomiędzy temperaturą maksymalną I i II grzania jest mniejsza dla próbek z dodatkami amfifilowymi co świadczy o zahamowaniu procesu rekrytalizacji w czasie.

24.4 Odporność mechaniczna sztyftów z dodatkami amfifilowymi

Sztyfty z amfifilowymi dodatkami poddano testowi odporności mechanicznej metodą łamacza (Tabela 52). Wyznaczono siłę potrzebną do złamania sztyftu (Równanie 9). Przeanalizowano wpływ amfifilowych dodatków na odporność mechaniczną, a tym samym na matrycę krystaliczną szminki.

Tabela 52. Wyniki odporności mechanicznej sztyftów z dodatkami amfifilowymi

Próbka	INCI dodatku	V_{śr} [ml]	σ_v [ml]	Sila [N]	HLB	T_i [°C]
„0”	–	165,00	5,00	9,22	–	–
AMF1	PEG-8 Beeswax	141	0,96	8,89	9,4	59–70
AMF2	Sorbeth-20 Beeswax	146	7,76	9,10	5	62
AMF3	Polyglyceryl-3 Beeswax	150	5,00	9,27	4–5	63–73
AMF4	Polyglyceryl 3-Polyricinoleate	125	5,00	8,20	4	–
AMF5	Sorbitan Palmitate	137	5,29	8,71	6,7	46–47
AMF6	Sorbitan Trioleate	121	6,75	8,04	1,8	-23
AMF7	Sucrose Polystearate	157	5,77	9,55	2	68–88
AMF8	Tribehenin PEG-20 Esters	137	6,13	8,72	10,4	–
AMF9	C20-40 Pareth-3	99	1,15	6,64	4	90
AMF10	Ammonium Phosphatide	74	0,00	5,66	–	–



Rysunek 104. Porównanie wyników odporności mechanicznej sztyftów z dodatkami amfifilowymi

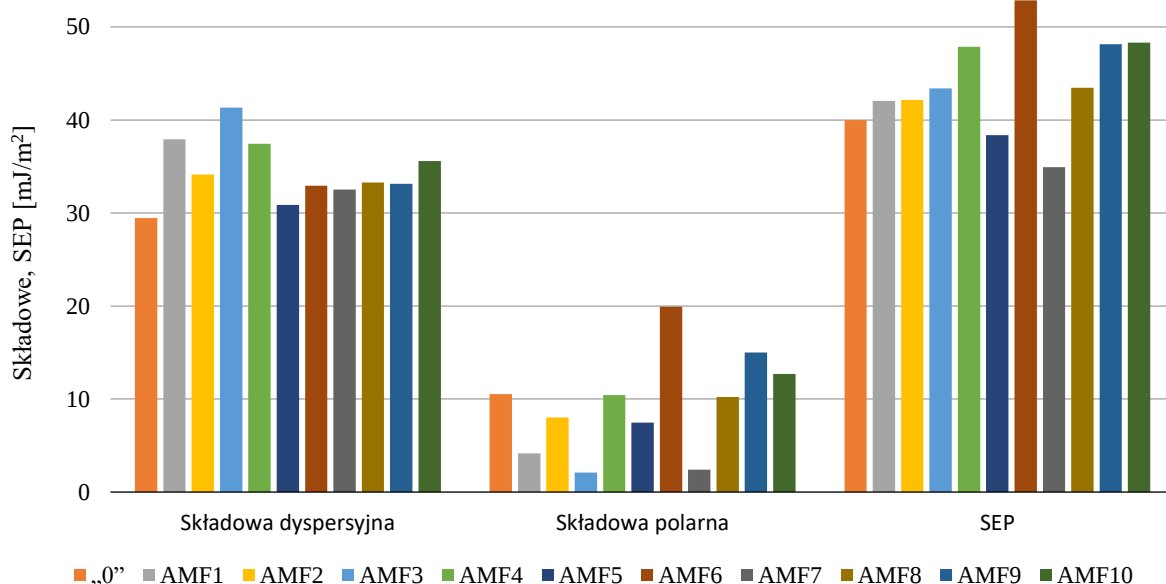
Dodatek Sucrose Polystearate (AMF7) poprawił właściwości mechaniczne sztyftu. Najgorszą odpornością na złamanie charakteryzowały się próbki AMF10 (Ammonium Phosphatide) oraz AMF 9 (C20-40 Pareth-3).

24.5 Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa sztyftów z dodatkami amfifilowymi

Ocenę zmiany właściwości powierzchni sztyftów po zastosowaniu dodatków amfifilowych dokonano przez pomiar kąta zwilżania (Tabela 53, Rysunek 105). Następnie obliczono swobodną energię powierzchniową zgodnie z równaniem Owensa-Wendta (Równanie 3).

Tabela 53. Porównanie składowych: dyspersyjnej i polarnej oraz SEP sztyftów z dodatkami amfifilowymi

Próbka	Kąt zwilżania [°]		Składowa [mJ/m ²]		SEP [mJ/m ²]	INCI dodatku	HLB
	woda	dijodometan	dyspersyjna	polarna			
„0”	70,57±1,61	47,00±4,33	29,5	10,5	40,0	-	-
AMF1	79,09±0,78	36,12±0,13	37,9	4,2	42,1	PEG-8 Beeswax	9,4
AMF2	72,25±2,48	39,57±1,82	34,1	8,0	42,1	Sorbeth-20 Beeswax	5
AMF3	83,83±0,79	32,36±0,88	41,3	2,1	43,4	Polyglyceryl-3 Beeswax	4–5
AMF4	65,25±2,54	29,51±1,75	37,4	10,4	47,9	Polyglyceryl 3-Polyricinoleate	4
AMF5	75,57±2,32	46,61±3,14	30,9	7,5	38,4	Sorbitan Palmitate	6,7
AMF6	52,28±1,03	32,43±1,96	32,9	19,9	52,9	Sorbitan Trioleate	1,8
AMF7	88,01±5,76	49,02±2,91	32,5	2,4	34,9	Sucrose Polystearate	2
AMF8	68,50±1,88	39,34±5,59	33,3	10,2	43,5	Tribehenin PEG-20 Esters	10,4
AMF9	60,13±1,85	35,95±2,39	33,1	15,00	48,1	C20-40 Pareth-3	4
AMF10	62,31±1,22	31,96±3,46	35,6	12,7	48,3	Ammonium Phosphatide	-

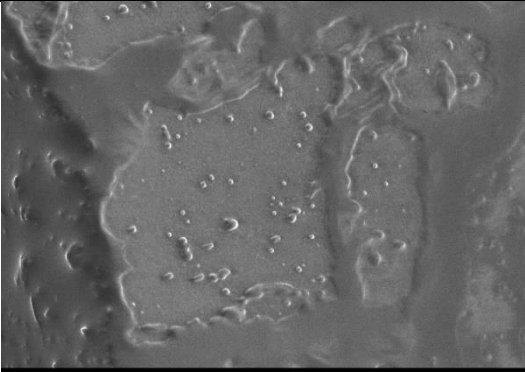
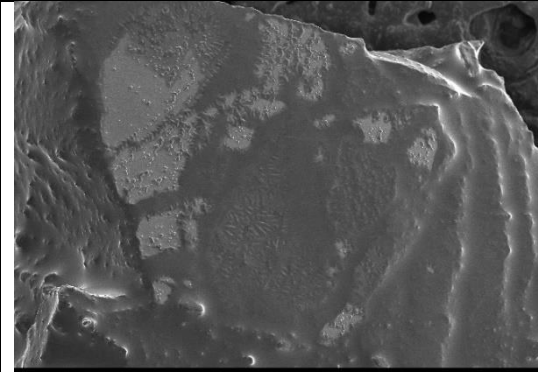
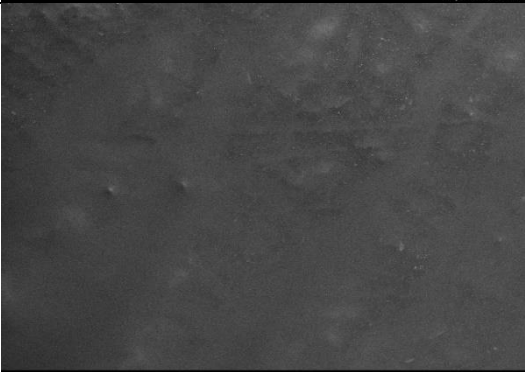
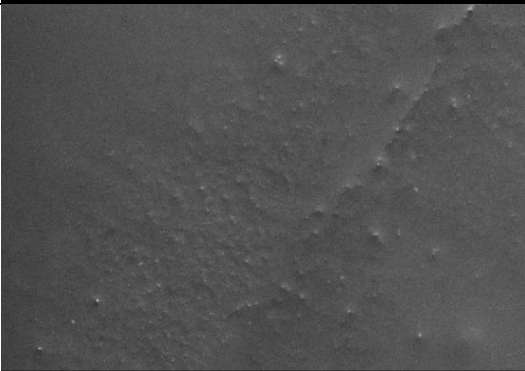
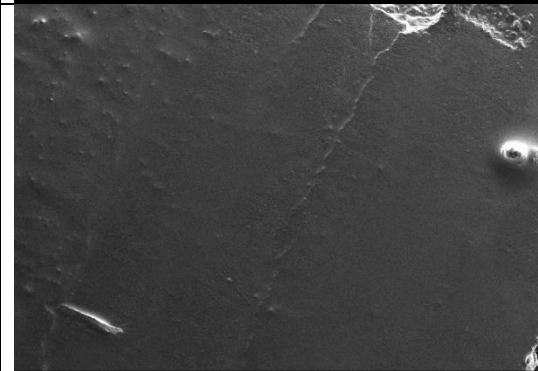
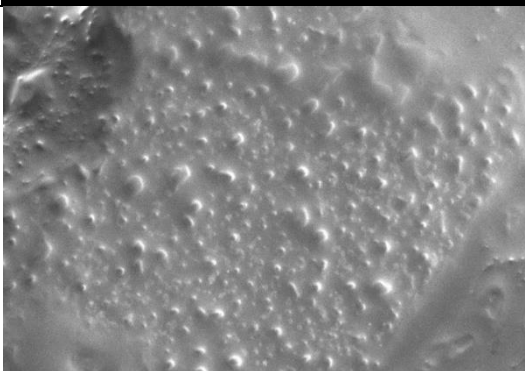


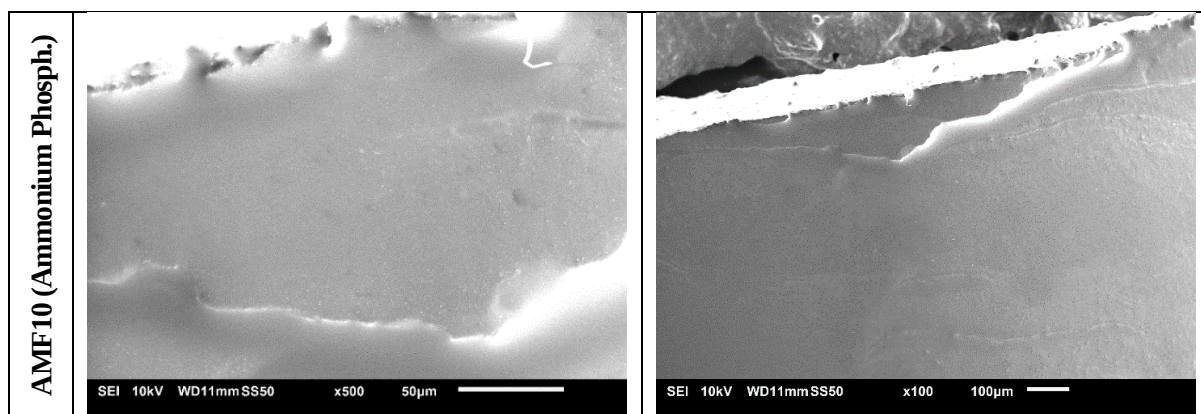
Rysunek 105. Porównanie wartości składowej: dyspersyjnej i polarnej oraz SEP sztyftów z dodatkami amfifilowymi

Powierzchnie sztyftów z najniższymi wartościami stałej polarnej (najbardziej hydrofobowe) to: AMF1 (PEG-8 Beeswax), AMF3 (Polyglyceryl-3 Beeswax), AMF7 (Sucrose Polystearate). Składowa polarna próbki AMF6 (Sorbitan Trioleate) jest najwyższa. Większą hydrofilowością powierzchni w odniesieniu do szminki „0” charakteryzują się próbki: AMF9 i AMF10. SEP większości próbek jest wyższy, w porównaniu do szminki odniesienia oprócz: AMF5 (Sorbitan Palmitate) i AMF7 (Sucrose Polystearate).

24.6 Obrazy powierzchni sztyftów z dodatkami amfifilowymi

Wpływ składników amfifilowych na strukturę skórki sztyftu badano metodą SEM (Rysunek 106). Do badania wybrano następujące próbki: AMF3 (Polyglyceryl-3 Beeswax), AMF5 (Sorbitan Palmitate), AMF6 (Sorbitan Trioleate). Próbki AMF5 i AMF6 mają taką samą hydrofilową głowę, a różnią się lipofilowym ogonem. Poprzez porównanie zdjęć powierzchni próbki możliwe będzie zbadanie wpływu ogona na krystalizację skórki. Próbka AMF-3 otrzymała dobre wyniki w testach starzeniowych: **0,5** w metodzie cieplarki i **0** w metodzie cyklera. Składnik Polyglyceryl-3 beeswax ma zupełnie różną budowę od pozostałych wytypowanych dodatków.

Szminka „0”		
AMF3 (Polyglyceryl-3 Beeswax)		
AMF5 (Sorbitan Palmitate)		
AMF6 (Sorbitan Trioleate)		



Rysunek 106. Obrazy SEM powierzchni sztyftów z wytypowanymi dodatkami amfifilowymi

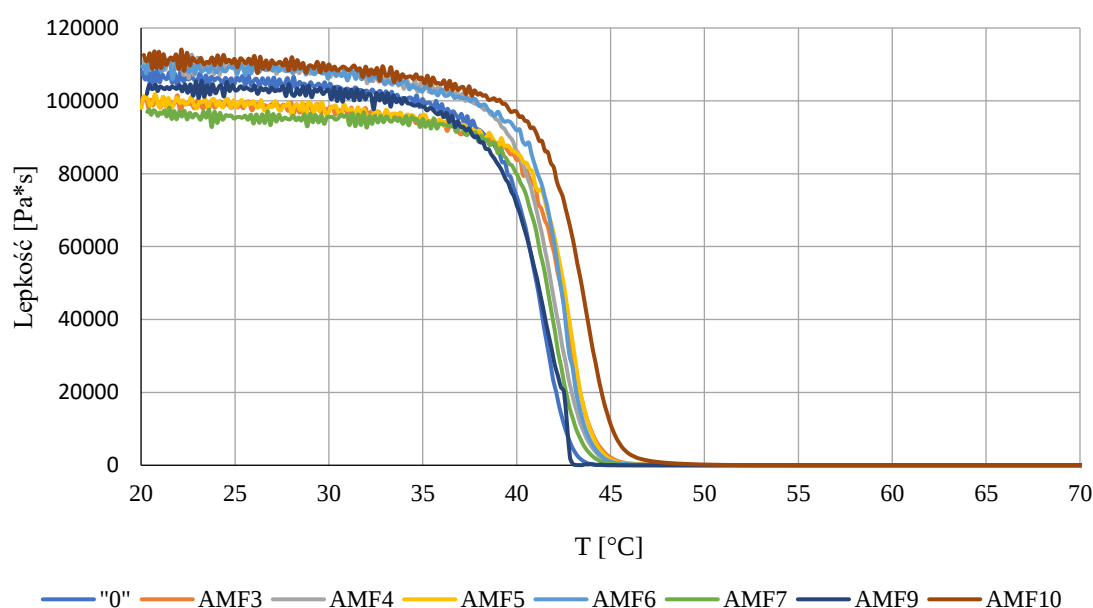
Powierzchnie sztyftów mają różną strukturę w zależności od rodzaju zastosowanego dodatku. Najbardziej chropowatą powierzchnią charakteryzuje się szminka AMF6. Próbką ta ma również największą wartość swobodnej energii powierzchniowej. Jej szorstka powierzchnia może utrudniać odklejanie z formy w procesie produkcji przemysłowej. Najbardziej gładka jest powierzchnia próbki AMF10. Bardzo dobrze odklejała się od formy, podobnie jak próbka z dodatkiem lecytyny. W trakcie badania SEM, podczas napyłania warstwą złota zwrócono uwagę, że niektóre ze sztyftów było bardzo trudno pokryć złotem. Powierzchnia odpychała cząsteczki złota, powierzchnie pozostały niepozłoczone (Rysunek 107). Ma to związek z różną hydrofilowością powierzchni szminek. Taki problem zauważono w próbkach AMF3 i AMF5, ich powierzchnie charakteryzują się hydrofobowością większą w porównaniu do szminki odniesienia.



Rysunek 107. Próbkę szminek z dodatkami amfifilowymi po napyleniu złotem

24.7 Reologia szminek z dodatkami amfifilowymi.

Do scharakteryzowania właściwości reologicznych badanych mas kosmetycznych wybrano następujące próbki: AMF3 (Polyglyceryl-3 Beeswax), AMF4 (Polyglyceryl-3 Poliricinoleate), AMF5 (Sorbitan Palmitate), AMF6 (Sorbitan Trioleate), AMF7 (Sucrose Polystearate), AMF9 (C20-40 Pareth-3), AMF10 (Ammonium Phosphatide). Próbkę AMF3, AMF6, AMF7, AMF9 i AMF10 najlepiej przeszły testy starzeniowe, przynajmniej w jednej metodzie otrzymały ocenę „0”. Dla porównania zestawiono próbkę AMF4 ze słabą oceną w testach starzeniowych. AMF5 oraz AMF6 to szminki z dodatkami charakteryzującymi się taką samą głową (sorbitan), a różniące się ogonem (palmitate, trioleate). Do zestawienia dołączono wykres próbek: „0” (Rysunek 108).

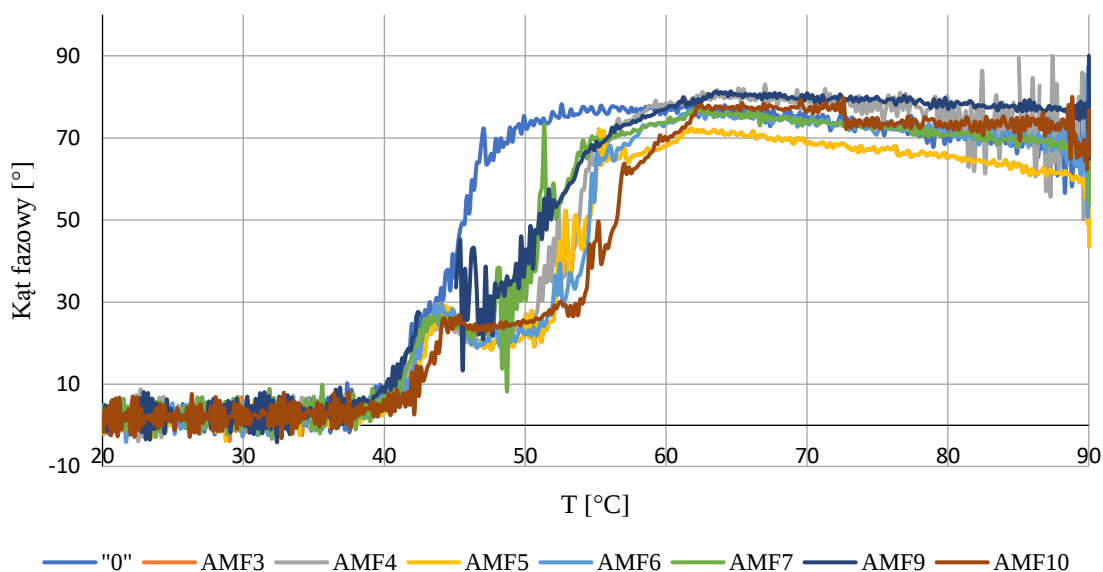


Rysunek 108. Zależność lepkości od temperatury wybranych mas kosmetycznych z dodatkami amfifilowymi

Próbka AMF10 (Ammonium Phosphatide) charakteryzuje się najwyższą lepkością w zakresie temperatur 20–45°C. Najniższą lepkość obserwujemy dla próbki AMF7 (Sucrose Polystearate). Niża lepkość w temperaturze ciała człowieka zapewni lepszą, bardziej komfortową aplikację na ustach.

W temperaturze 45°C największą lepkością charakteryzuje się również próbka AMF10. Prawdopodobnie oddziaływania międzycząsteczkowe w tym układzie są najsilniejsze.

Określono kąt fazowy dla wybranych próbek (Rysunek 109). Dla wszystkich badanych próbek w zakresie temperatur 45–60°C wartość kąta fazowego jest niższa. Dodatki zastosowane w próbkach mają wpływ na strukturę szminek. Oddziaływania międzycząsteczkowe są większe niż w szmince odniesienia.



Rysunek 109. Zależność kąta fazowego od temperatury wybranych mas kosmetycznych z dodatkami amfifilowymi

25 Wpływ amfifilowych pochodnych stearynowych na krystalizację i stabilność produktów sztyftowych

Wytypowano amfifilowe składniki, które mogą mieć wpływ na proces krystalizacji i stabilność w czasie sztyftów kosmetycznych. Przy wyborze sugerowano się budową ogona emulgatora. Biorąc pod uwagę pozytywny wpływ lecytyny na stabilność sztyftu przebadano amfifilowe składniki z ogonem zbudowanym z kwasu stearynowego. Do szminki odniesienia „0” dodano składniki w ilości po 2% do końcowej masy kosmetycznej (Tabela 54). Szminki przygotowano według standardowej procedury. Wytypowane składniki dodawano do fazy A.

Tabela 54. Charakterystyka zastosowanych składników amfifilowych z ogonem stearynowym

Próbka	INCI dodatku	Nazwa handlowa dodatku	HLB	T_i [°C]
STR1	PEG-2 Stearate	Cithrol DEGMS	4,5	47–51
STR2	PEG-100 Stearate	Myrj S100	18,8	48–60
STR3	Sorbitan Stearate	Span 60	4,7	53
STR4	Sorbitan Tristearate	Span 65	2,1	53
STR5	Sucrose Distearate	Sisterna SP-30C	6	53–61
STR6	Sucrose Tristearate	DUB SE3S	3	60
STR7	Glyceryl Stearate	Cithrol GMS 40	2,5	55–59
STR8	Glyceryl Hydroxystearate	Naturchem GMHS	3,4	–
STR9	Polyglyceryl-3 Diisostearate	Imwitor PG3 DIS	5	–

25.1 Test przyspieszonego starzenia szminek z dodatkiem amfifilowych pochodnych stearynowych

Stabilność sztyftów w czasie badano stosując dwa rodzaje testów starzeniowych (metodę cyklera oraz cieplarki, (Tabela 55). Budowa lipofilowego ogona wszystkich dodatków jest zbliżona. Są to łańcuchy węglowodorowe o długości C_{18} . Różna jest ich liczba w poszczególnych składnikach, są to związki mono- di- i tristearynowe. Dodatek w próbce STR8 ma w stearynowym łańcuchu podstawioną grupę hydroksylową. Dużo większe różnice możemy zaobserwować w głowach wytypowanych składników. To one głównie mają wpływ na HLB tych związków. Wyniki testów starzeniowych pozwoliły wytypować składniki, które mają pozytywny wpływ na stabilność sztyftu w czasie.

Tabela 55. Porównanie wyników z testów starzeniowych sztyftów z dodatkiem amfifilowych pochodnych stearynowych metodą cieplarki i cyklera

Próbka	Wynik testu starzeniowego		HLB	T_t [°C]	INCI dodatku
	m. cieplarki	m. cyklera			
STR1	1,5	2	4,5	47–51	PEG-2 Stearate
STR2	0,5	0	18,8	48–60	PEG-100 Stearate
STR3	0	0,5	4,7	53	Sorbitan Stearate
STR4	0	2	2,1	53	Sorbitan Tristearate
STR5	0	0	6	53–61	Sucrose Distearate
STR6	0	0	3	60	Sucrose Tristearate
STR7	1	1,5	2,5	55–59	Glyceryl Stearate
STR8	0,5	3	3,4	–	Glyceryl Hydroxystearate
STR9	2	3	5	–	Polyglyceryl-3 Diisostearate

Najlepsze wyniki w testach starzeniowych osiągnęły próbki: STR5 (Sucrose Distearate) i STR6 (Sucrose Tristearate). Zarówno w metodzie cyklera i cieplarki uzyskały ocenę **0** (brak zmian). Biorąc pod uwagę tylko test metody cieplarka nie zaobserwowano zmian (ocena **0**) powierzchni próbek: STR3 (Sorbitan Stearate) i STR4 (Sorbitan Tristearate). Próbkę te w metodzie cyklera wypadły gorzej. Najlepszy wynik uzyskała próbka STR3 (**0,5**), a najgorszy próbka STR4 (**2,0**). Próbkę te w porównaniu z próbkami STR5 i STR6 charakteryzowały się gorszą odpornością na duże wahania temperatury.

Próbki STR3 (Sorbitan Stearate) i STR4 (Sorbitan Tristearate) mają taką samą „głowę: sorbitanową, natomiast próbki STR5 (Sucrose Distearate) i STR6 (Sucrose Tristearate) to stearynowe pochodne sacharozy. Różnią się liczbą podstawionych łańcuchów stearynowych. STR3 to stearynian, a STR4 to distearynian sorbitanu. Próbką z pojedynczym łańcuchem stearynowym była bardziej stabilna w metodzie cyklera niż próbka STR4, z podwójnym łańcuchem stearynowym w lipofilowym ogonie.

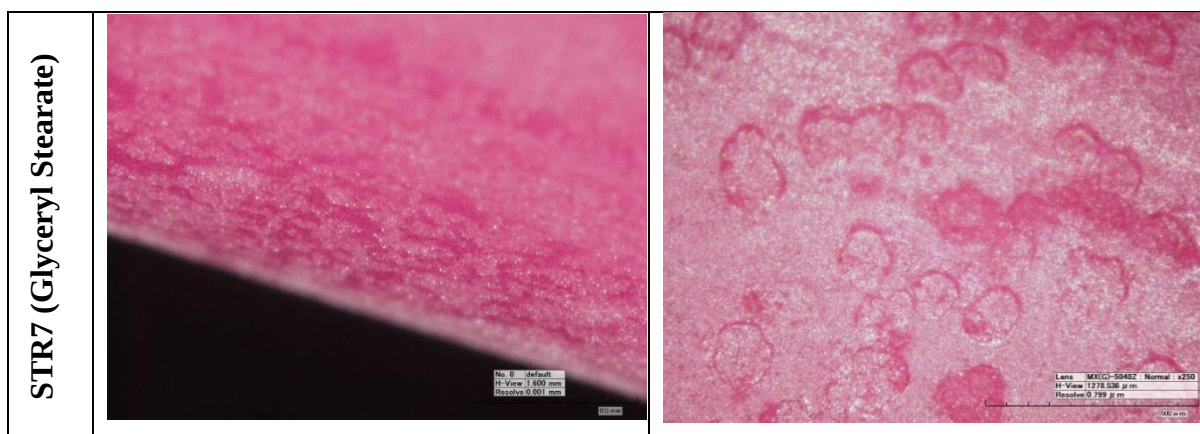
Różne wyniki testów starzeniowych próbek sugerują, że lipofilowy ogon o długości C_{18} nie gwarantuje stabilności próbki w czasie. Duże znaczenie ma również budowa polarnej głowy.

25.2 Obrazy zmian zachodzących na powierzchni sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Zachodzące w trakcie testów starzeniowych zmiany były dodatkowo monitorowane cyfrowym mikroskopem (Rysunek 110).



Rysunek 110. Zdjęcia próbki STR7 wykonane mikroskopem HIROX podczas testów starzeniowych m. cieplarki i cyklera



Rysunek 111. Zdjęcia próbki kontrolnej STR7 wykonane mikroskopem optycznym HIROX po 3 miesiącach

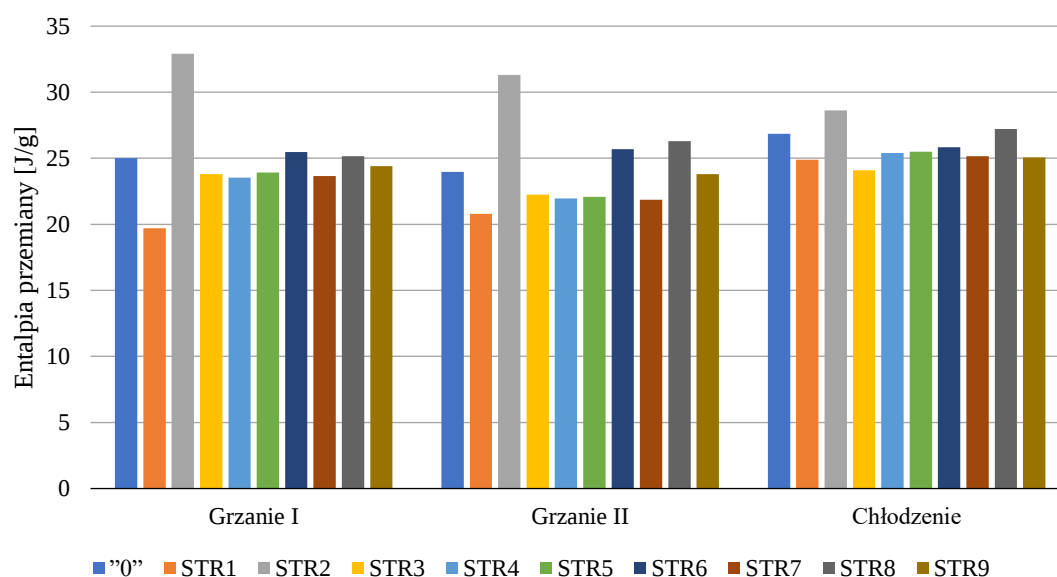
W przypadku próbki STR7 (Glyceryl Stearate) zaobserwowano większe zmiany w próbce kontrolnej niż w testowanej w cieplarni i w cyklerze (Rysunek 111). Obie sztuki próbki STR7, które przeszły testy starzeniowe wykazywały zmiany powierzchni, jednak nie były one znaczne. Natomiast na powierzchni próbki kontrolnej, która nie była poddawana testom a jedynie przechowywana w temperaturze pokojowej pojawił się biały nalot. Próbką STR7 zawiera dodatek Glyceryl Stearate. Składnik ten jako surowiec kosmetyczny nie jest indywiduum chemicznym i najprawdopodobniej zawiera zanieczyszczenia w postaci nieprzereagowanego kwasu stearynowy. Kwas stearynowy i Glyceryl Stearate jest składnikiem, który odpowiada za zjawisko „fat blooming” na powierzchni sztyftów.[165],[167]

25.3 Analiza kalorymetryczna szminek z wytypowanymi amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

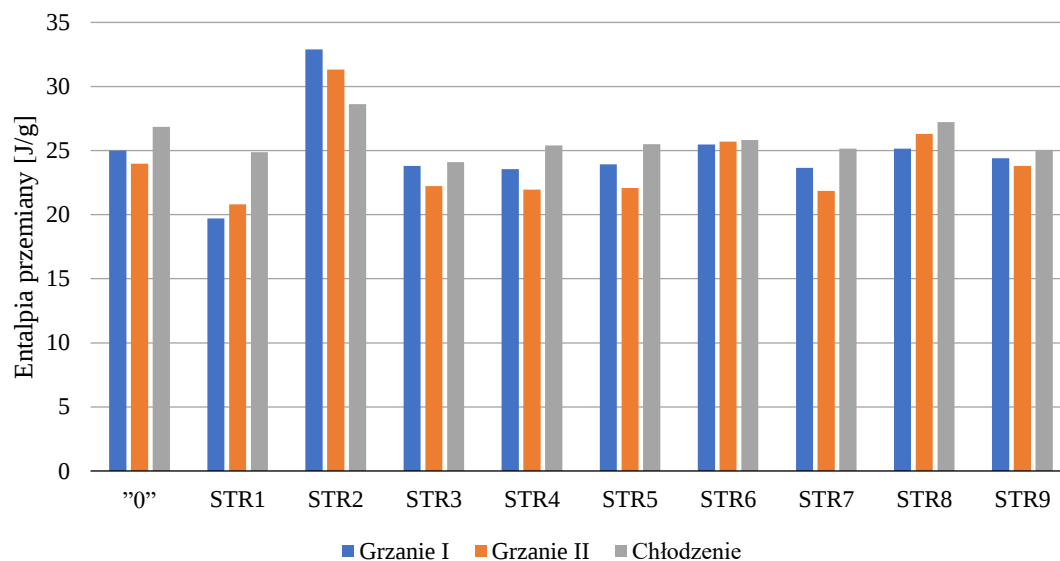
Porównano entalpie przemian: I grzania, chłodzenia i II grzania (Tabela 56, Rysunek 112, Rysunek 113). Otrzymane wyniki pozwoliły ocenić wpływ struktury dodatków (ze szczególnym uwzględnieniem budowy głowy) na krystalizację i na przemiany zachodzące w strukturze krystalicznej szminki wraz z wpływem czasu.

Tabela 56. Zestawienie wartości entalpii przemian próbek z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Próbka	INCI dodatku	Entalpia przemiany [J/g]			Różnica entalpii I i II grzania [J/g]
		I grzanie	II grzanie	chłodzenie	
"0"	-	25,01	23,97	26,85	1,04
STR1	PEG-2 Stearate	19,71	20,80	24,88	-1,09
STR2	PEG-100 Stearate	32,9	31,32	28,63	1,58
STR3	Sorbitan Stearate	23,79	22,24	24,10	1,55
STR4	Sorbitan Tristearate	23,54	21,95	25,41	1,59
STR5	Sucrose Distearate	23,93	22,09	25,50	1,84
STR6	Sucrose Tristearate	25,47	25,69	25,83	-0,22
STR7	Glyceryl Stearate	23,66	21,85	25,15	1,81
STR8	Glyceryl Hydroxystearate	25,15	26,30	27,22	-1,15
STR9	Polyglyceryl-3 Diisostearate	24,41	23,80	25,06	0,61



Rysunek 112. Porównanie entalpii przemian próbek z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi



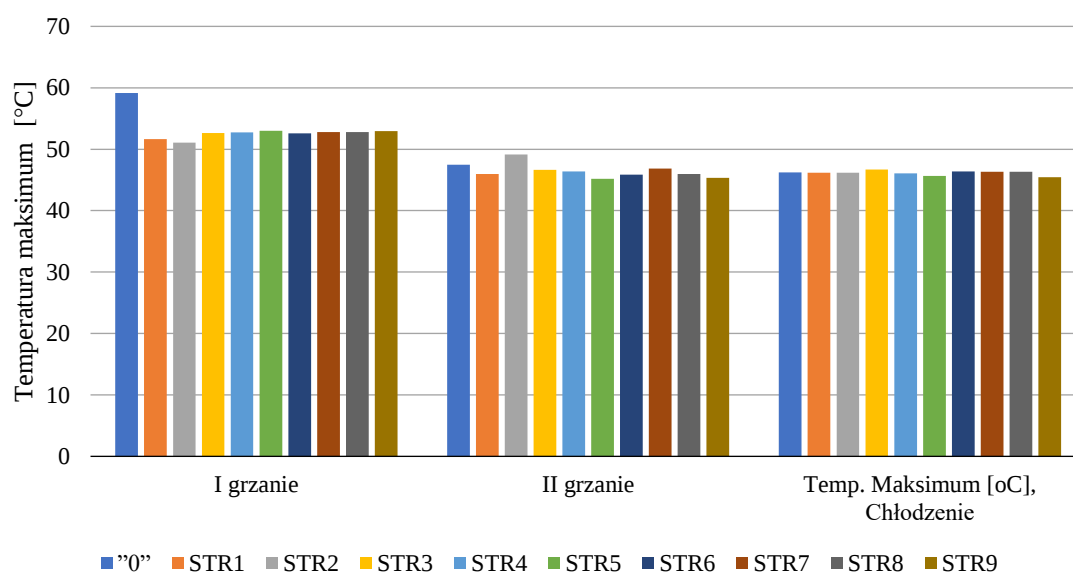
Rysunek 113. Porównanie entalpii przemian w każdej próbce z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Próbka STR2 (PEG-100 Stearate) ma dużo większe entalpie przemian: I grzania, krystalizacji i II grzania. Im wyższe entalpie topnienia, tym bardziej trwała struktura, większa zawartość fazy krystalicznej oraz mniejsze kryształy, a w efekcie lepsze i gęściejsze upakowanie kryształów.[178] Składnik PEG-100 Stearate ma najwyższą wartość HLB (18,8). Jego hydrofilowa głowa jest bardzo rozbudowana sterycznie w stosunku do ogona. Dodatek ten nie powinien być kompatybilny z pozostałymi składnikami, które mają charakter lipofilowy.

Próbki: STR3 (Sorbitan Stearate), STR4 (Sorbitan Tristearate), STR5 (Sucrose Stearate) i STR 7 mają najbardziej zbliżone wartości entalpii I i II grzania oraz chłodzenia. Największą stabilnością w czasie charakteryzuje się szminka STR6 (Sucrose Tristearate). Różnice pomiędzy entalpiami I i II grzania oraz chłodzenia są tu najmniejsze.

Tabela 57. Porównanie temperatur maksymalnych przemian obserwowanych w DSC próbek z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Próbka	INCI dodatku	Temp. Maksimum [°C]		
		I grzanie,	II grzanie	Chłodzenie
"0"	-	59,16	47,47	46,23
STR1	PEG-2 Stearate	51,63	45,95	46,17
STR2	PEG-100 Stearate	51,08	49,16	46,20
STR3	Sorbitan Stearate	52,63	46,63	46,69
STR4	Sorbitan Tristearate	52,72	46,39	46,06
STR5	Sucrose Distearate	52,99	45,20	45,66
STR6	Sucrose Tristearate	52,61	45,84	46,40
STR7	Glyceryl Stearate	52,78	46,83	46,31
STR8	Glyceryl Hydroxystearate	52,81	45,99	46,35
STR9	Polyglyceryl-3 Diisostearate	52,93	45,35	45,43



Rysunek 114. Porównanie temperatur maksymalnych głównego sygnału w przemianach w DSC szminek z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Każdy z dodatków obniżył maksimum temperatury głównego sygnału I grzania (Tabela 57, Rysunek 114), co świadczy o zahamowaniu procesu rekrytalizacji w czasie. Temperatura maksimum I grzania szminki odniesienia „0” jest wyższa. W strukturze tej szminki następuje

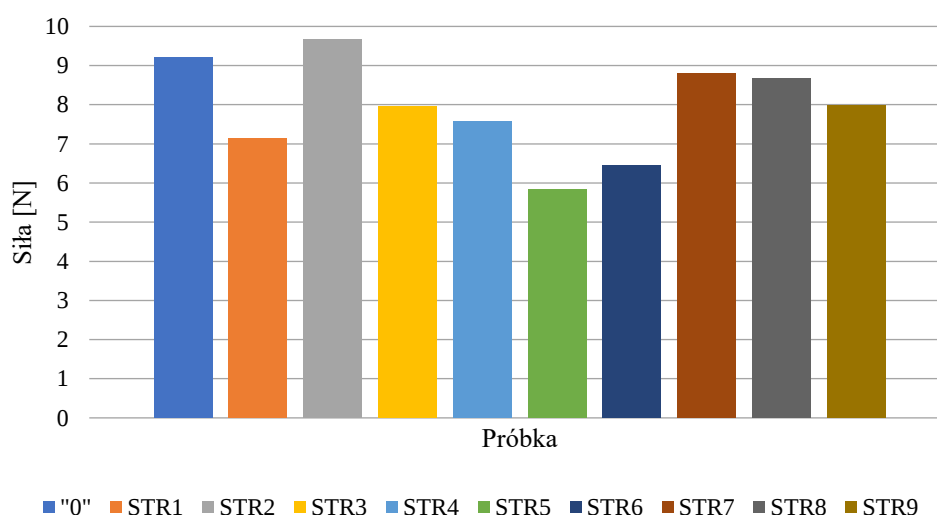
najintensywniejsza rekrytalizacja w czasie. Prawdopodobnie najwięcej jest dużych kryształów. Dodatek stearynowych pochodnych amfifilowych hamuje ten proces.

25.4 Odporność mechaniczna sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Sztyfty z amfifilowymi dodatkami poddano testowi odporności mechanicznej metodą łamacza (Tabela 58, Rysunek 115). Siłę $F[N]$ potrzebną do złamania sztyftu obliczono tak samo jak we wcześniejszych próbkach (Równanie 9). Dodatki amfifilowe mogą współkryształizować z woskami, wpływając na właściwości mechaniczne matrycy sztyftu.

Tabela 58. Wyniki z testu odporności mechanicznej sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Próbka	V_{sr} [ml]	σ_v [ml]	Siła [N]	HLB	T_t [°C]	Nazwa INCI
STR1	100	8,66	7,13	4,5	47–51	PEG-2 Stearate
STR2	160	3,95	9,68	18,8	48–60	PEG-100 Stearate
STR3	120	8,23	7,96	4,7	53	Sorbitan Stearate
STR4	110	10,72	7,57	2,1	53	Sorbitan Tristearate
STR5	78	16,00	5,83	6	53–61	Sucrose Distearate
STR6	93	4,62	6,45	3	60	Sucrose Tristearate
STR7	140	7,85	8,81	2,5	55–59	Glyceryl Stearate
STR8	135	5,00	8,67	3,4	–	Glyceryl Hydroxystearate
STR9	120	13,23	7,99	5	–	Polyglyceryl-3 Diisostearate



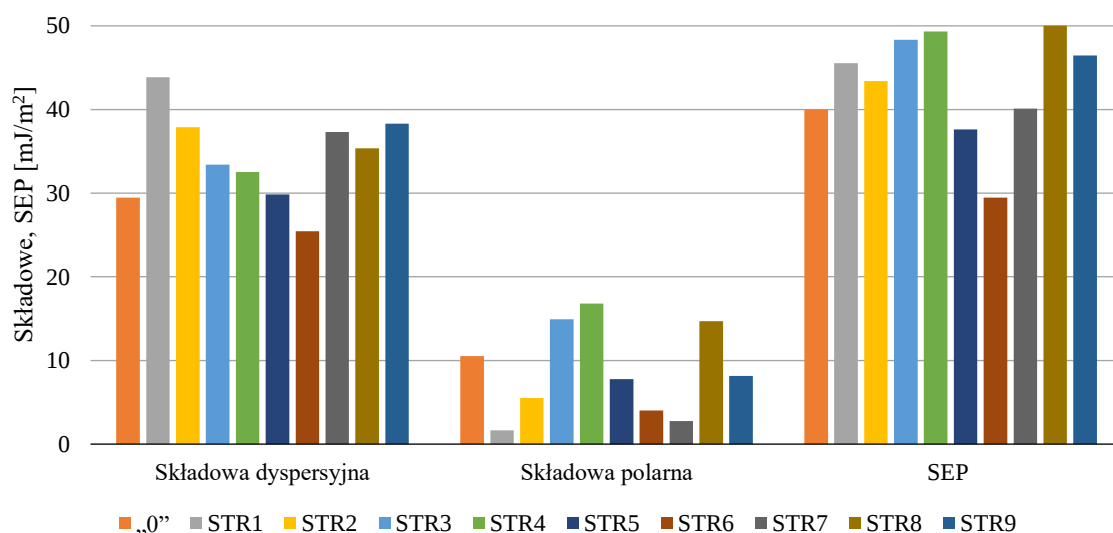
Rysunek 115. Porównanie wyników odporności mechanicznej sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Najodporniejsza na złamanie była próbka STR2. Każdy z dodatków, oprócz STR2 (PEG-100 Stearate), który wpłynął negatywnie na odporność mechaniczną sztyftu. Biorąc pod uwagę

dobrze wyniki stabilności (**0,5** w metodzie cieplarki i **0** w metodzie cyklera), wysokie entalpie przemian I i II grzania oraz chłodzenia można przypuszczać, że sztyfty STR2 charakteryzują się wysoką SFC (solid fat content). Zazwyczaj im większy SFC, tym układ jest twardszy i bardziej wytrzymały mechanicznie.[87]

25.5 Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Ocena zmian strukturalnych na powierzchni sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi była wykonywana poprzez pomiar kąta zwilżania powierzchni próbek (Tabela 59, Rysunek 116). Wartość swobodnej energii powierzchniowej obliczano z równania Owensa-Wendta (Równanie 3). Wyniki pozwoliły przeanalizować wpływ budowy ogona i głowy dodatku na właściwości skórki szminki.



Rysunek 116. Zestawienie wartości składowej dyspersyjnej i polarnej oraz SEP sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Powierzchnie sztyftów z niższymi wartościami stałej polarnej (bardziej hydrofobowe) od szminki odniesienia to: STR1 (PEG-2 Stearate), STR2 (PEG-100 Stearate), STR5 (Sucrose Distearate), STR6 (Sucrose Tristearate), STR7 (Glyceryl Stearate), STR9 (Polyglyceryl-3 Distearate). Sztyfty o powierzchniach bardziej hydrofilowych od pomadki odniesienia to: STR3 (Sorbitan Stearate), STR4 (Sorbitan Tristearate), STR8 (Glyceryl Hydroksysterate). SEP niższy niż dla szminki odniesienia mają powierzchnie próbek: STR5 (Sucrose Distearate) i STR6 (Sucrose Tristearate).

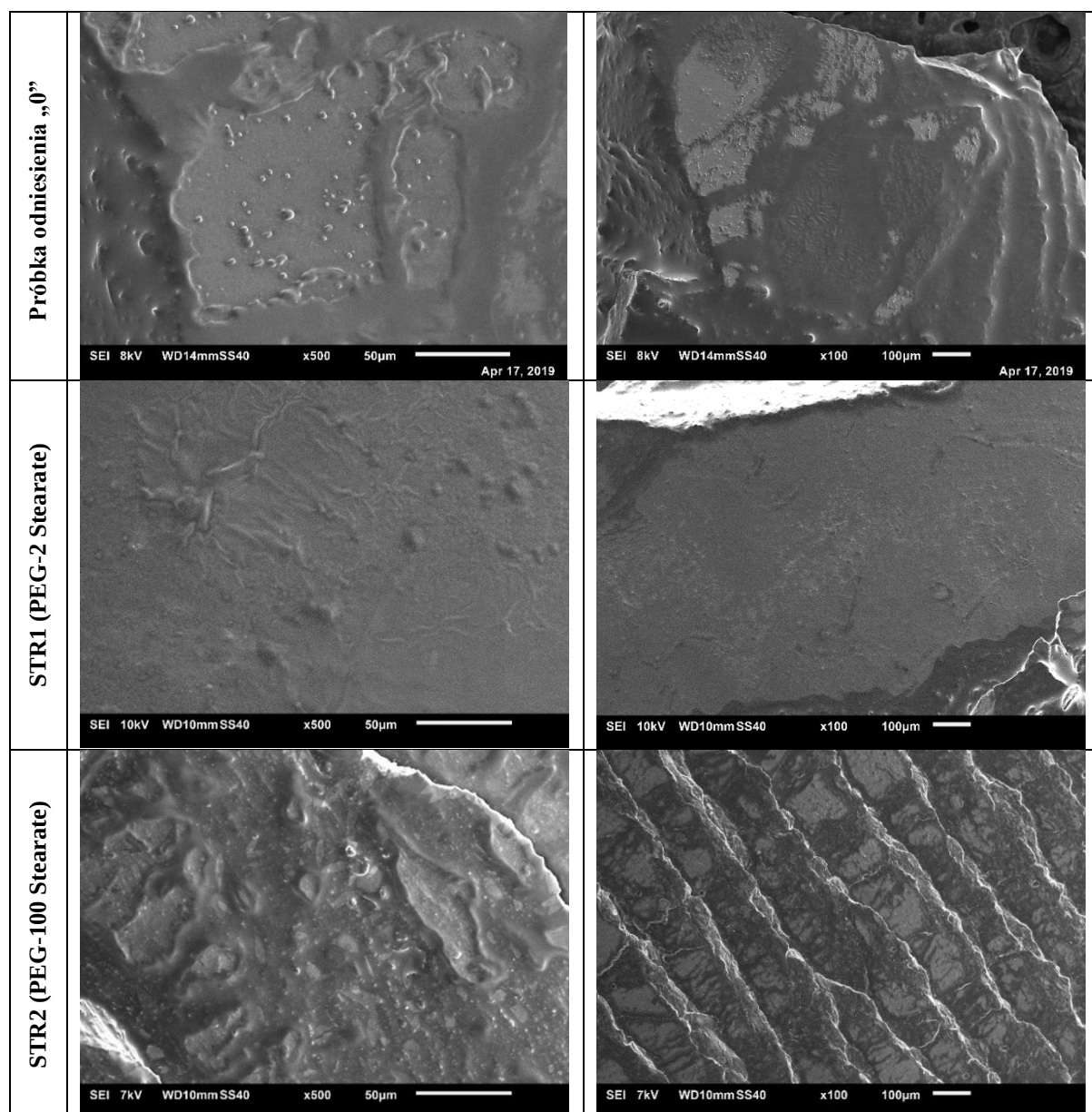
Tabela 59. Porównanie składowych: dyspersyjnej i polarnej oraz SEP sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

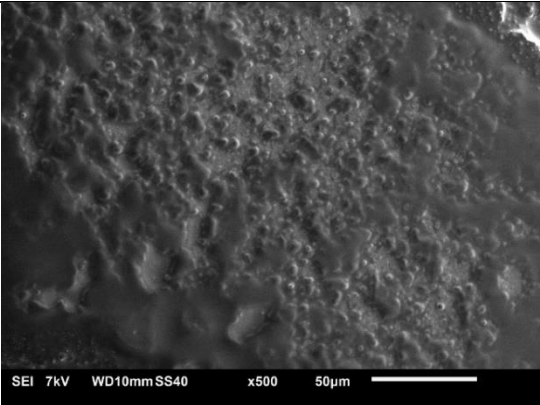
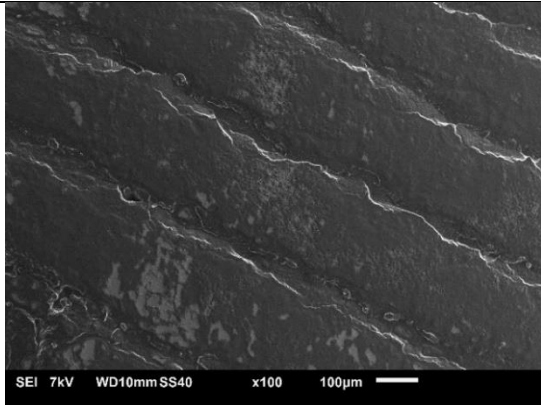
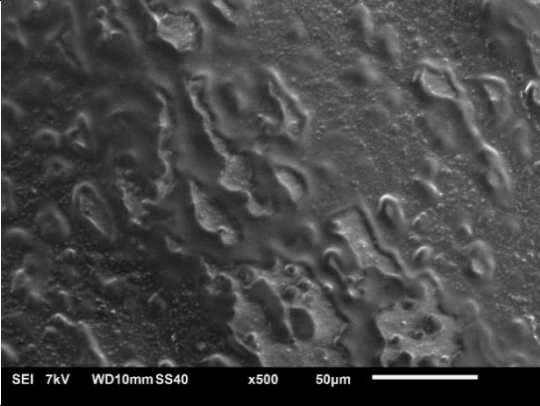
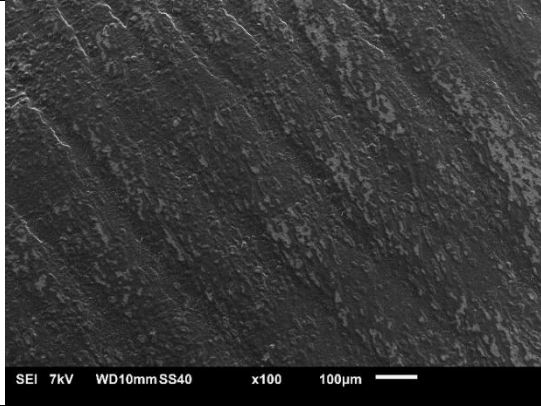
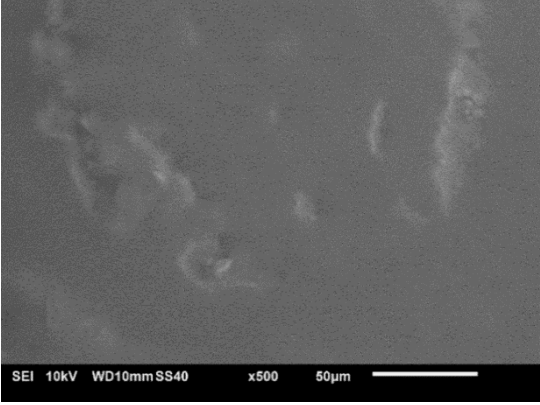
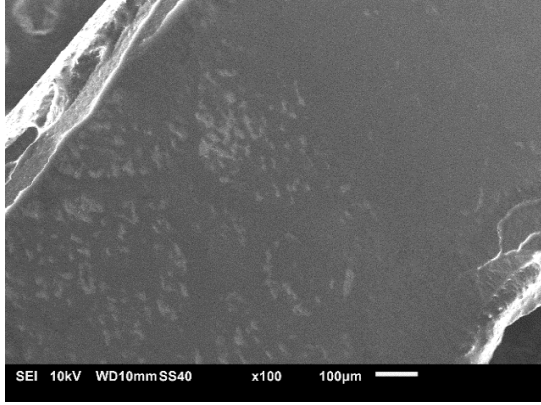
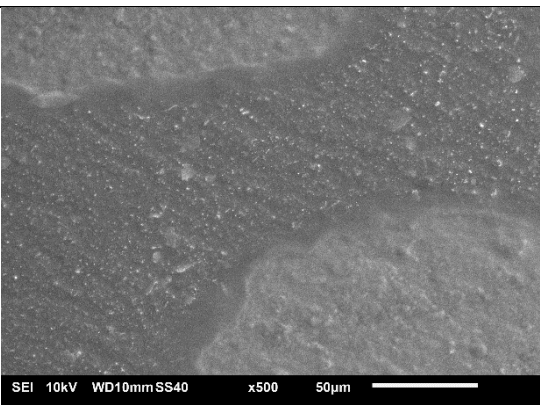
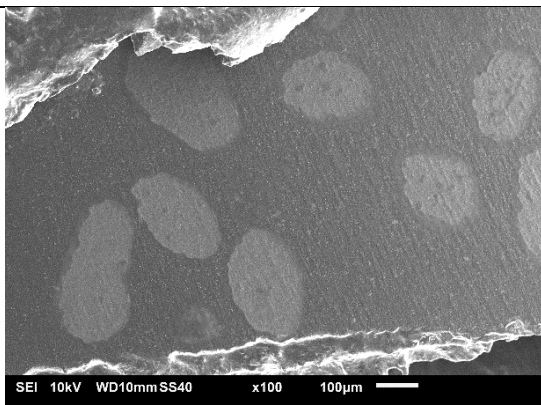
Próbka	Kąt zwilżania [°]		Składowa[mJ/m ²]		SEP [mJ/m ²]	INCI dodatku	HLB
	woda	dijodometan	dyspersyjna	polarna			
„0”	70,57±1,61	47,00±4,33	29,5	10,5	40,0	–	–
STR1	84,16±6,86	26,77±3,30	43,9	1,7	45,5	PEG-2 Stearate	4,5
STR2	75,53±2,31	34,28±0,33	37,9	5,5	43,3	PEG-100 Stearate	18,8
STR3	60,03±2,66	35,13±0,92	33,4	14,9	48,3	Sorbitan Stearate	4,7
STR4	57,61±0,70	35,72±0,87	32,5	16,7	49,3	Sorbitan Tristearate	2,1
STR5	75,65±1,79	48,36±0,99	29,9	7,8	37,6	Sucrose Distearate	6
STR6	87,70±2,24	59,83±3,90	25,4	4,0	29,5	Sucrose Tristearate	3
STR7	83,72±0,77	39,50±1,30	37,3	2,8	40,1	Glyceryl Stearate	2,5
STR8	59,04±3,79	30,81±1,76	35,4	14,7	50,0	Glyceryl Hydroxystearate	3,4
STR9	69,27±0,84	29,83±2,39	38,3	8,2	46,5	Polyglyceryl-3 Diisostearate	5

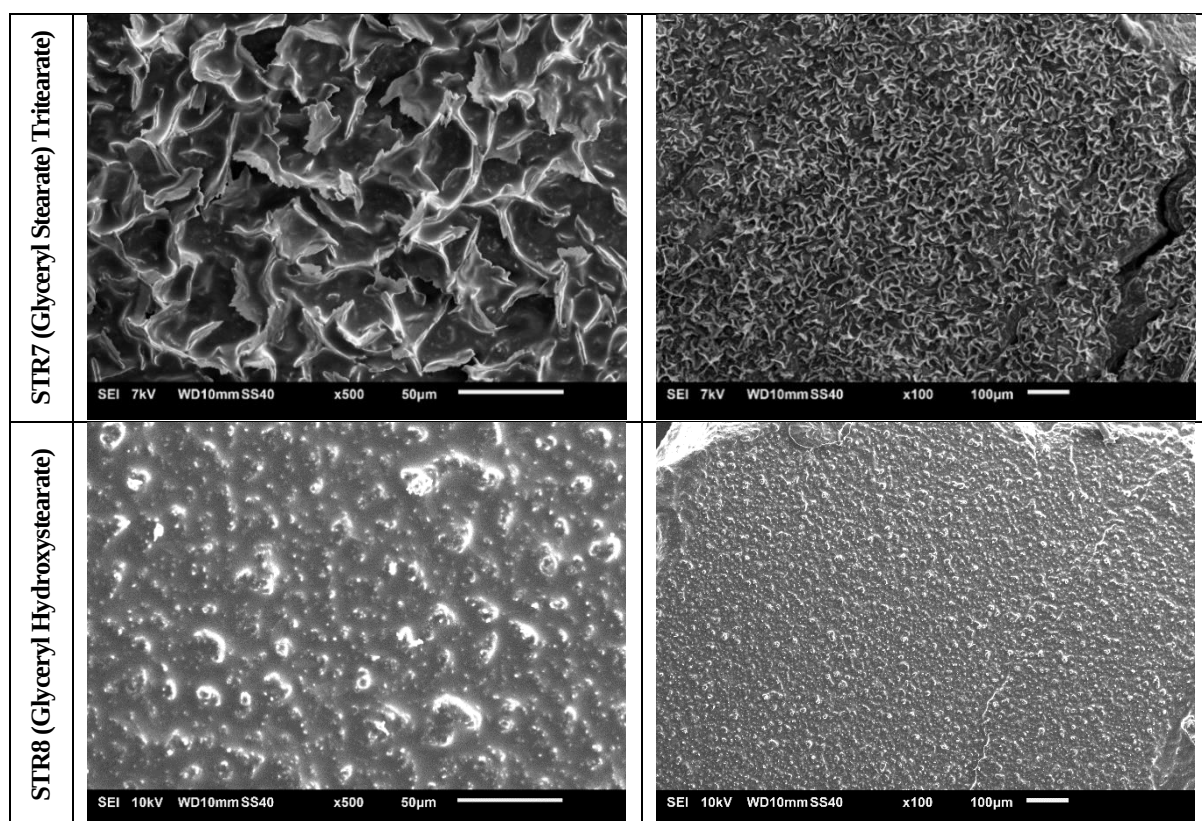
25.6 Obrazy powierzchni sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Powierzchnię sztyftów poddano analizie SEM (Rysunek 117). Do badania wytypowano próbki z najlepszymi wynikami w testach starzeniowych: STR2, STR3, STR4, STR5, STR6. Dla porównania zestawiono je z próbką odniesienia i próbką STR1. Powierzchnia próbki STR1 (PEG-2 Stearate) charakteryzuje się najwyższą hydrofobowością (najwyższy kąt zwilżania wodą).

Ze względu na nietypowe obserwacje w trakcie testów starzeniowych próbki STR7, dołączono ją do analizy SEM. Próbka kontrolna STR7 (przechowywana w temperaturze pokojowej) pokryła się szarym nalotem, efekt ten nie wystąpił w próbkach poddawanych testom starzeniowym metodą ciepłarki i cyklera. Na powierzchni sztyftu najprawdopodobniej wykrył kwas stearynowy.[165],[167] Kosmetyczny Gliceryl Stearate nie jest czystą substancją. Jednym ze składników jest pozostałość nieprzereagowanego kwasu stearynowego.



STR3 (Sorbitan Stearate)		
STR4 (Sorbitan Tristearate)		
STR5 (Sucrose Distearate)		
STR6 (Sucrose Tristearate)		



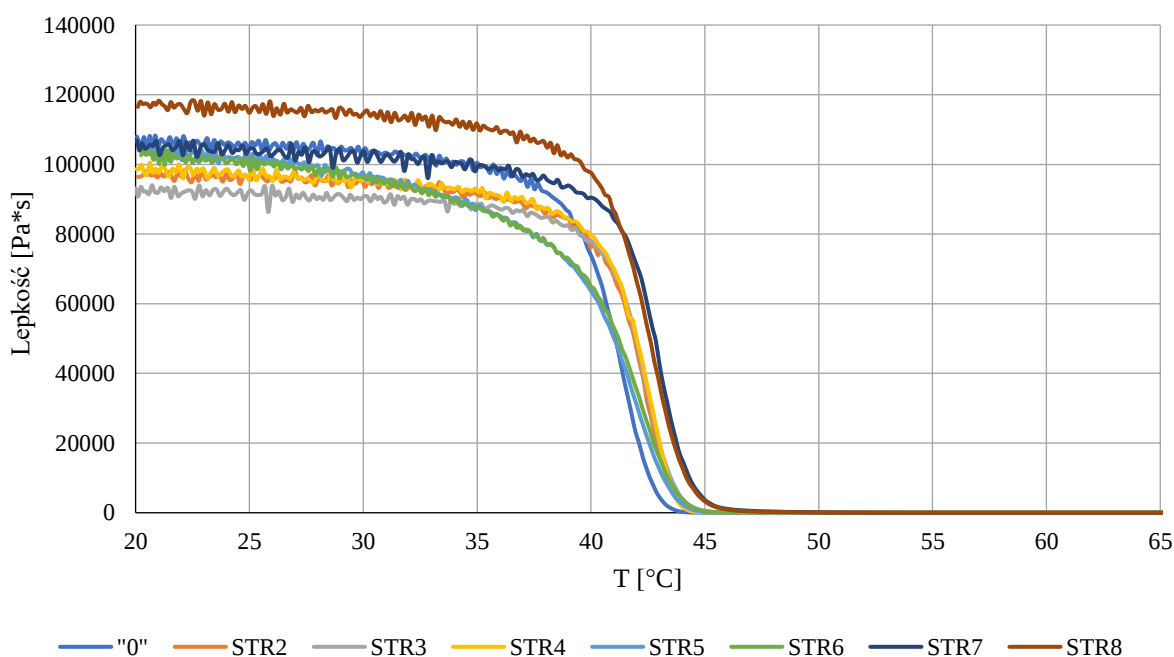
Rysunek 117. Obrazy SEM powierzchni próbek z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Najbardziej gładką powierzchnię mają próbki STR5 i STR6. SEP powierzchni tych szminek są najniższe i wynoszą odpowiednio: 37,6 i 29,5 mJ/m². Największą chropowatością charakteryzuje się powierzchnia próbki STR8 i STR3. Ich SEP jest najwyższy, wynosi 50 i 48,4 mJ/m² (Tabela 59). Wszystkie badane próbki mają wysoką zawartość pigmentów i mikrowypełniaczy. Surfactanty są stosowane w przemyśle jako składniki zwilżające i dyspergujące pigmenty. W zależności od właściwości fizykochemicznych cząstki stałej oraz budowy i stężenia emulgatora możemy uzyskać efekt aglomeracji lub deaglomeracji cząstek w układzie. Dodatki o niskich HLB służą jako składniki dyspergujące cząstki stałe w medium olejowym.[7],[58],[116],[146],[191] Analizując obrazy SEM dla wszystkich próbek z dodatkami o właściwościach amfifilowych możemy stwierdzić, że najlepszymi dyspergatorami w badanym układzie są: lecytyna (LEC1%, LEC2%), PEG-2 Stearate (STR1), Sucrose Ditearate (STR5), Sucrose Tristearate (STR6), Ammonium Phosphatide (AMF10). Sorbitan Palmiate (AMF5), Polyglyceryl-3 Beeswax (AMF3) (Rysunek 106). Aglomeracja cząstek stałych nastąpiła w próbkach: STR8 (Glyceryl Hydroxystearate), STR3 (Sorbitan Stearate), AMF6 (Sorbitan Trioleate).

25.7 Reologia szminek z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Do oceny właściwości reologicznych opracowanych mas kosmetycznych wybrano następujące próbki: STR2 (PEG-100 Stearate), STR4 (Sorbitan Tristearate), STR5 (Sucrose Distearate), STR6 (Sucrose Tristearate), STR7 (Glyceryl Stearate), STR8 (Glyceryl Hydroksystearate) (Rysunek 118). Próbki STR2, STR4, STR5, STR6 najlepiej przeszły testy starzeniowe, przynajmniej w jednym otrzymały ocenę „0”.

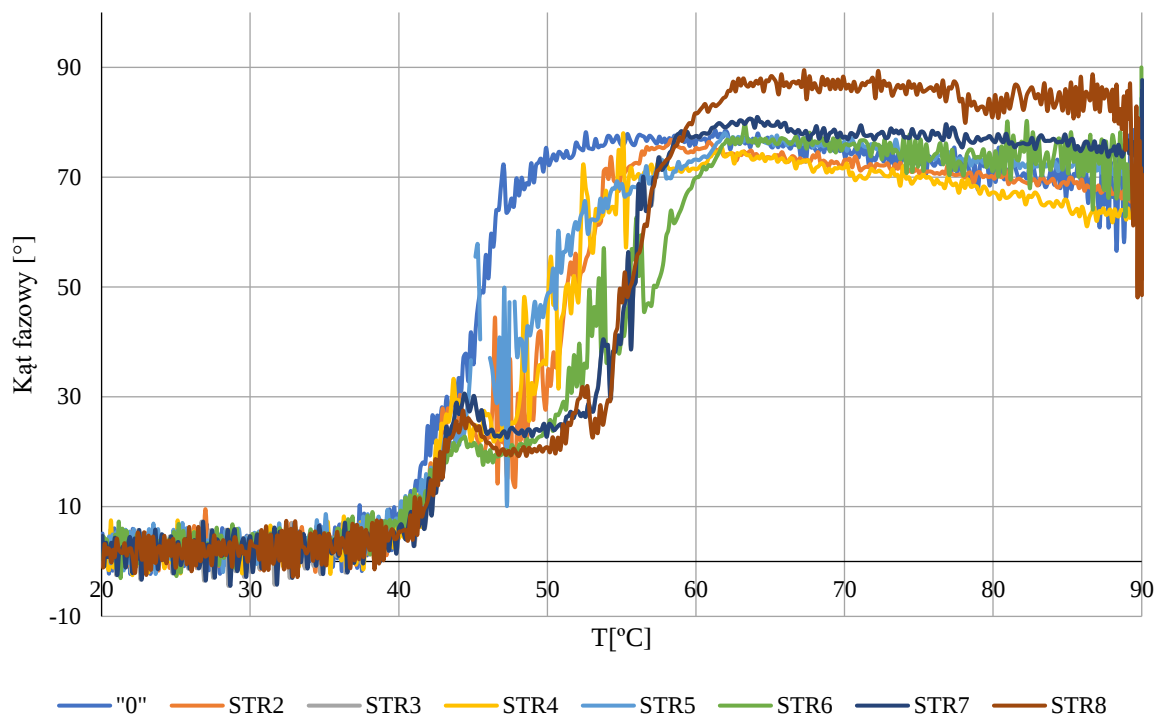
Próbki STR7 i STR8 różnią się od siebie obecnością grupy hydroksylowej w łańcuchu stearynowym. Porównanie właściwości reologicznych pomoże określić rolę grupy hydroksylowej w układzie.



Rysunek 118. Zależność lepkości od temperatury wybranych mas kosmetycznych z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Próbka STR8 (Glyceryl Hydroksystearate) charakteryzuje się najwyższą lepkością w zakresie temperatur 20–40°C, dużo wyższą niż STR7 (Glyceryl Stearate). Dodatki te różnią między sobą obecnością grupy hydroksylowej. STR8 ma przy C₁₂ grupę –OH, która może być zarówno donorem jak i akceptorem wiązania wodorowego. Grupa –OH najprawdopodobniej oddziałuje z pozostałymi składnikami szminki, stąd wyższa lepkość. Podobne obserwacje były w próbkach DST5 (Tristearin) i DST6 (Trihydroksystearin). W tym przypadku grupa –OH również spowodowała zwiększenie lepkości masy szminkotwórczej.

Najniższą lepkością w zakresie temperatur 20–35°C charakteryzuje się próbka STR3 (Sorbitan Stearate). Wykresy lepkości STR5 (Sucrose Distearate) i STR6 (Sucrose Tristearate) praktycznie pokrywają się, wartości lepkości w zakresie 35–40°C są najniższe.



Rysunek 119. Zależność kąta fazowego od temperatury wybranych mas kosmetycznych z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi

Zbadano wartości kąta fazowego próbek z pochodnymi stearynowymi (Rysunek 119). Próbką STR8 (Gliceryl Hydroksystearate) charakteryzuje się najwyższym kątem fazowym w zakresie 60–90°C. Oddziaływania międzycząsteczkowe są najmocniejsze w próbkach STR6 (Sucrose Distearate), STR7 (Sucrose Tristearate) i STR8 (Gliceryl Hydroksystearate). Ich kąt fazowy w temperaturze 45–55°C jest najniższy.

26 Szczegółowa analiza wybranych składników amfifilowych i ich wpływ na strukturę szminki

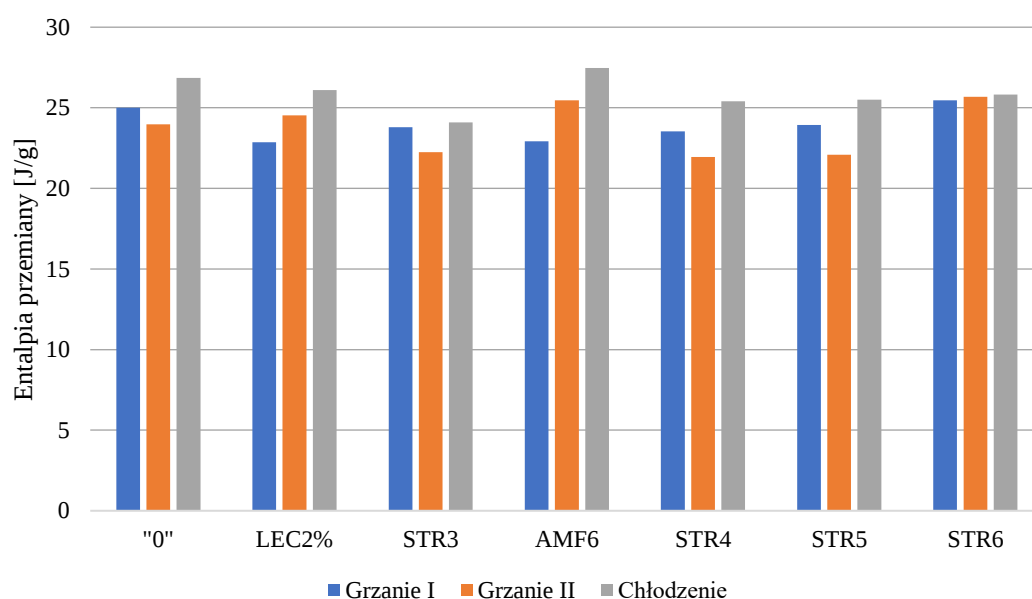
Do dalszych badań wybrano próbki z dodatkami amfifilowymi, które otrzymały najlepsze wyniki w testach starzeniowych: STR3 (Sorbitan Stearate), AMF6 (Sorbitan Trioleate), STR4 (Sorbitan Tristearate), STR5 (Sucrose Distearate), STR6 (Sucrose Tristearate), LEC2% (Lecithin). Dzięki bardziej szczegółowym analizom i porównaniu wyników badań tych składników możliwe było znalezienie wspólnych cech, które wpływają pozytywnie na stabilność szminki.

26.1 Analiza kalorymetryczna szminek z wytypowanymi dodatkami amfifilowymi

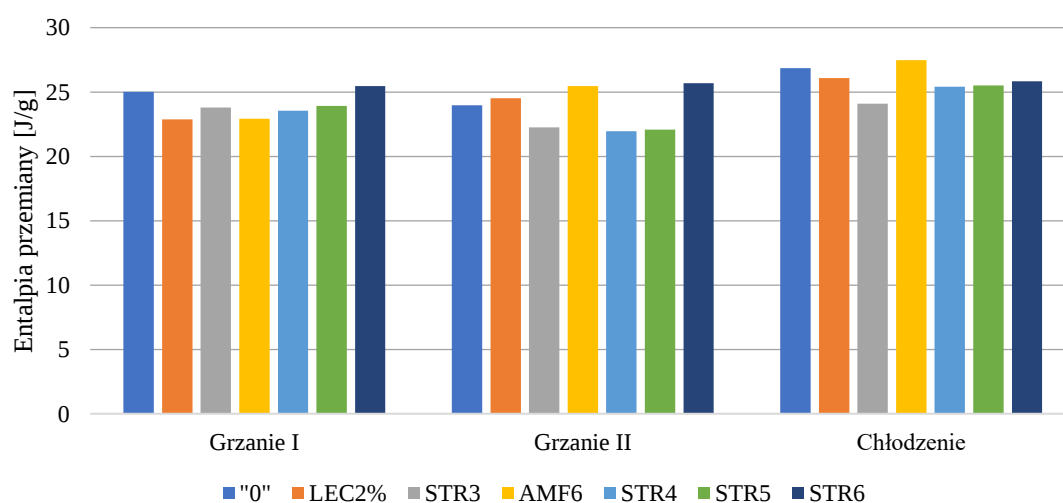
Porównano wyniki pomiarów entalpii przemian obserwowanych w DSC wybranych próbek (Tabela 60, Rysunek 120, Rysunek 121).

Tabela 60. Zestawienie entalpii przemian najbardziej stabilnych próbek

Próbka	INCI dodatku	Entalpia przemiany [J/g]			Różnica entalpii I i II grzania [J/g]
		I grzanie	II grzanie	chłodzenie	
„0”	-	25,01	23,97	26,85	1,04
LEC2%	Lecithin	22,87	24,52	26,09	-1,65
STR3	Sorbitan Stearate	23,79	22,24	24,10	1,55
AMF6	Sorbitan Trioleate	22,92	25,46	27,47	-2,54
STR4	Sorbitan Tristearate	23,54	21,95	25,41	1,59
STR5	Sucrose Distearate	23,93	22,09	25,50	1,84
STR6	Sucrose Tristearate	25,47	25,69	25,83	-0,22



Rysunek 120. Zestawienie entalpii przemian topnienia i krystalizacji najstabilniejszych próbek



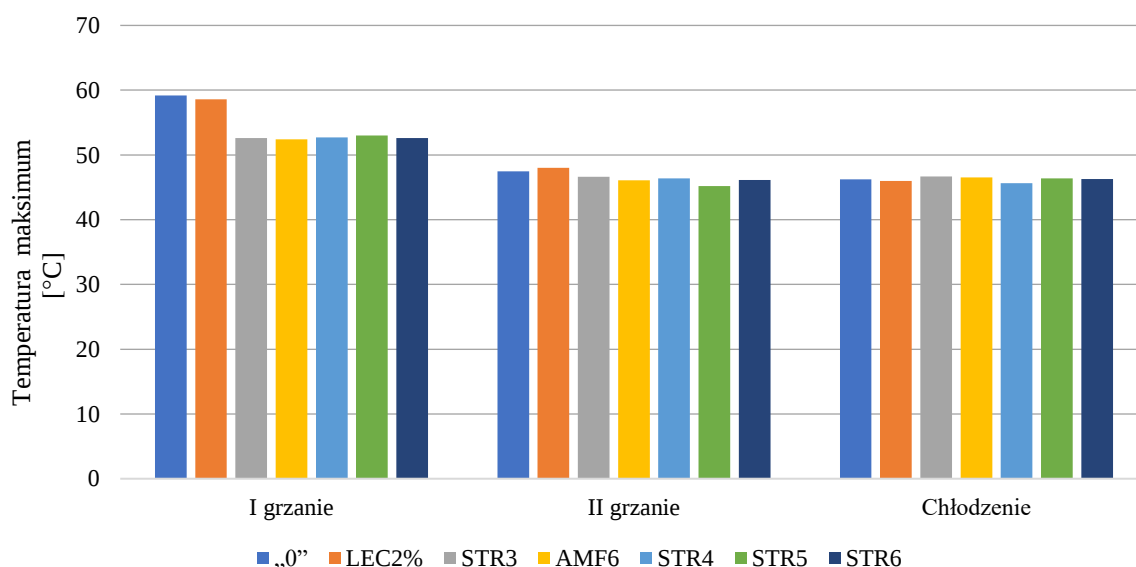
Rysunek 121. Porównanie entalpii I i II grzania i chłodzenia najstabilniejszych próbek

Wszystkie próbki oprócz AMF6, charakteryzują się niższą entalpią krystalizacji w porównaniu do próbki wyjściowej „0”. Najniższą entalpię krystalizacji ma próbka STR3 z dodatkiem Sorbitan Stearate.

Najwyższe entalpie: topnienia I i II grzania, obserwujemy w próbce STR6. Według wcześniejszych badań innych autorów, tristearynian sacharozy przyspiesza krystalizację wosków. Kryształy w powstającej matrycy są drobniejsze oraz zwiększa się zawartość stałych lipidów w produkcie.[54] Różnice w entalpiach I i II grzania oraz chłodzenia, próbki STR6 są niewielkie. Matryca próbek nie zmienia się w czasie, struktura próbek jest najbardziej stabilna. Dodatek Sucrose Tristearate stabilizuje matrycę woskową, ogranicza rekrytalizację i łączenie się kryształów w czasie.[54] W wybranych próbkach porównano temperatury maksimum głównego sygnału w trzech przemianach: I grzania, chłodzenia, II grzania (Tabela 61, Rysunek 122).

Tabela 61. Porównanie temperatur maksimum głównego sygnału najstabilniejszych sztyftów

Próbka	INCI dodatku	Temperatura maksimum głównego sygnału [°C]		
		I grzanie	II grzanie	chłodzenie
„0”	-	59,16	47,47	46,23
LEC2%	Lecithin	58,6	48,03	45,97
STR3	Sorbitan Stearate	52,63	46,63	46,69
AMF6	Sorbitan Trioleate	52,39	46,06	46,53
STR4	Sorbitan Tristearate	52,72	46,39	46,06
STR5	Sucrose Distearate	52,99	45,20	45,66
STR6	Sucrose Tristearate	52,61	45,84	46,40



Rysunek 122. Porównanie temperatur maksimum głównego sygnału najstabilniejszych sztyftów

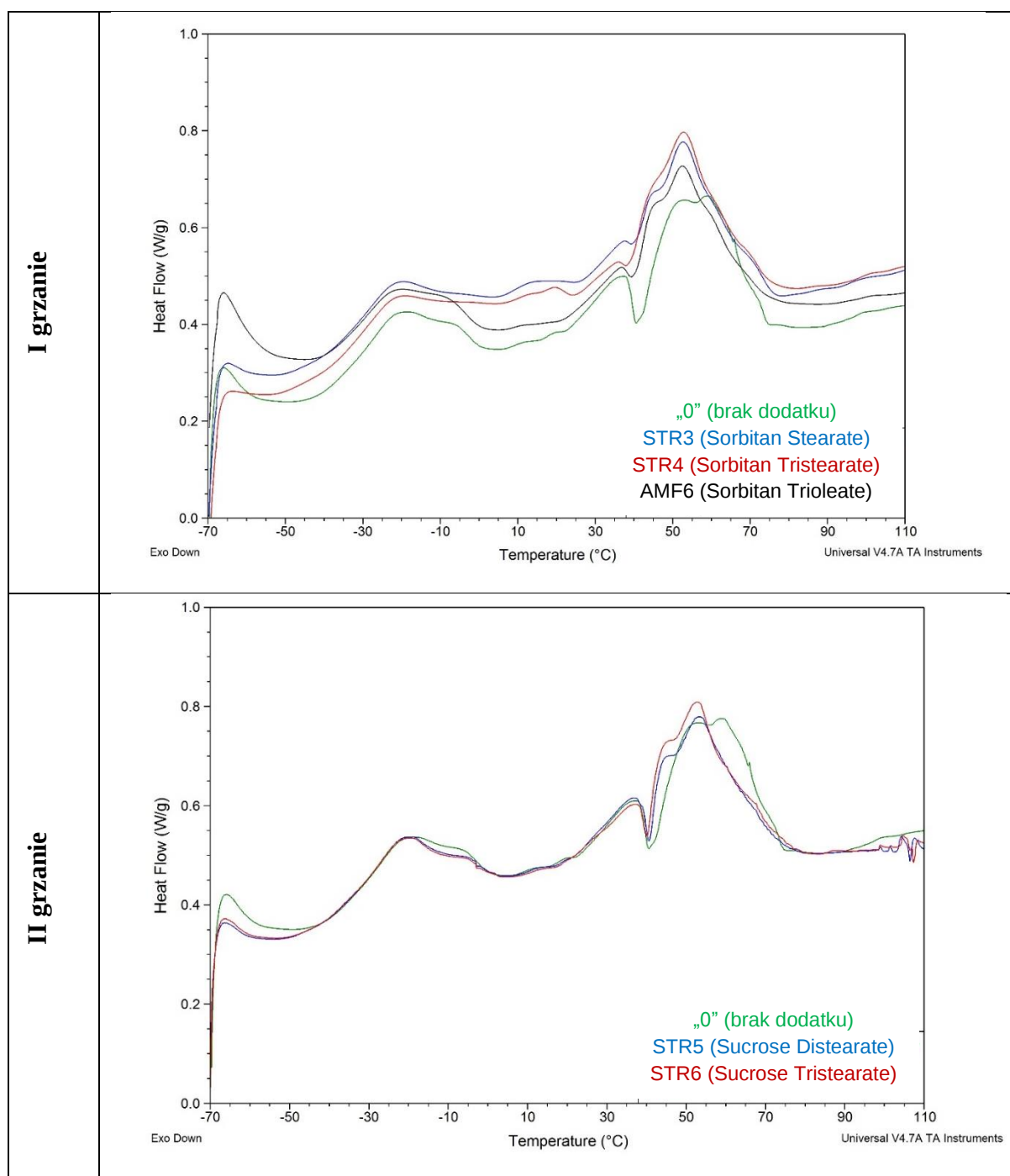
Temperatury maksimum głównego sygnału I i II grzania próbek STR3, AMF6, STR4, STR%, STR6 są niższe niż próbki odniesienia „0”. Może to świadczyć o współkrystalizacji dodatku z woskami pomadki. Emulgatory o strukturze zbliżonej do cząsteczek matrycy krystalicznej, mogą współkrystalizować z lipidami.[86]

Temperatura maksimum II grzania pomadki LEC2% jest najwyższa ze wszystkich próbek. Jako jedyna przewyższa maksymalną temperaturę topnienia próbki odniesienia „0”. Lecytyna ułatwia krystalizację, struktura szminki jest gęściejsza i bardziej stabilna tuż po krystalizacji. Lecytyna nie zatrzymuje rekrytalizacji. Temperatura maksimum wzrasta znacząco wraz z upływem czasu, co pokazuje temperatura maksimum I grzania, która jest najwyższa ze wszystkich próbek z dodatkami, i prawie równa z temperaturą szminki „0”. Prawdopodobnie wewnątrz sztyftu, podczas procesu rekrytalizacji zachodzi zjawisko Ostwalda, w wyniku którego duże kryształy rosną kosztem mniejszych.

Porównano termogramy DSC wybranych próbek. Przebiegi wykresów II grzania i krystalizacji niewiele różniły się między sobą. Zaobserwowano różnice w przebiegu I grzania (Rysunek 123).

Przebieg termogramów próbek STR3, AMF6, STR4 jest różny od próbek STR5 i STR6. Sygnał w zakresie temperatur 25–40°C, próbek z dodatkiem stearynowych pochodnych sorbitanowych jest mniejszy i połączony z głównym sygnałem. W przypadku stearynowych pochodnych sacharozy, sygnał ten jest wyraźnie większy i mocno oddzielony od sygnału głównego. Termogram I grzania próbek STR5 i STR6 jest zbliżony do termogramu szminki odniesienia „0”.

Sorbitanowe pochodne stearynowe łączą się zarówno z triglicerydami (mały sygnał pochodzi od surowca Lipcire A) jak i woskami parafinowymi z głównego sygnału. Stanowią łącznik pomiędzy wszystkimi składnikami. Stearynowe pochodne sacharozy oddziałają ze składnikami, które topią się w obrębie głównego sygnału.



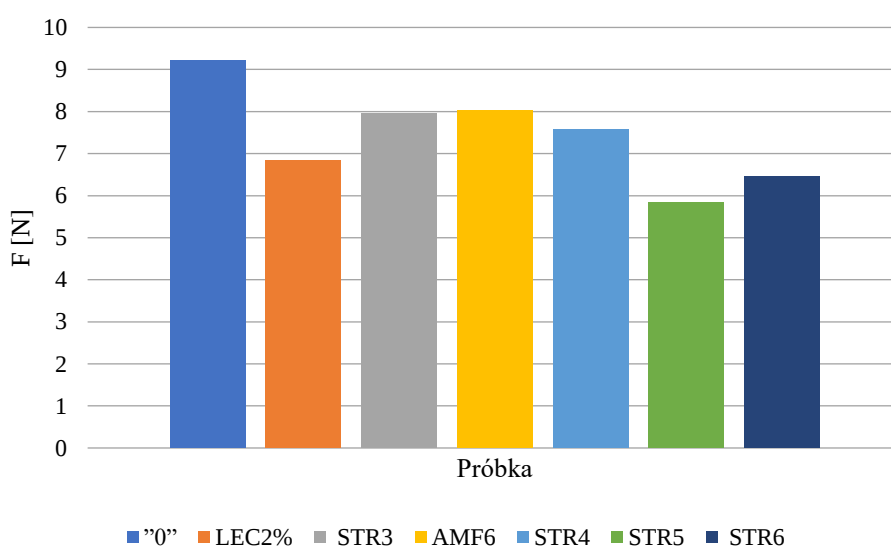
Rysunek 123. Porównanie termogramów DSC najstabilniejszych próbek z próbką odniesienia

26.2 Odporność mechaniczna najstabilniejszych sztyftów

Porównano właściwości mechaniczne najstabilniejszych próbek (Tabela 62, Rysunek 124). Wszystkie dodatki obniżają odporność mechaniczną sztyftu. Amfifilowe dodatki o podobnej strukturze współkrystalizują z woskami układu szminki odniesienia „0”. Emulgatory o strukturze zbliżonej do cząsteczek matrycy krystalicznej, mogą współkrystalizować z lipidami.[86]

Tabela 62. Odporność mechaniczna próbek z najlepszą stabilnością

Próbka	Dodatek	Sila [N]
"0"	-	9,22
LEC2%	Lecithin	6,84
STR3	Sorbitan Stearate	7,96
AMF6	Sorbitan Trioleate	8,04
STR4	Sorbitan Tristearate	7,57
STR5	Sucrose Distearate	5,83
STR6	Sucrose Tristearate	6,45



Rysunek 124. Zestawienie wyników odporności mechanicznej próbek o najlepszej stabilności

Podczas wzrostu kryształów emulgatory są adsorbowane na powierzchni kryształów, dzięki czemu mogą zmieniać jego morfologię i przyspieszać doczepianie się kolejnych cząsteczek, a tym samym przyspieszać wzrost kryształu.[54]

Niższe napięcie powierzchniowe przyspiesza powstawanie jąder kryształów, tym samym powstaje ich więcej i są mniejsze.[23]

Struktura szminki, dzięki dodatkom, może mieć drobniejsze kryształy. Mniejsze kryształy, mają większą powierzchnię, zatem lepiej łączą się z olejami.

Najbardziej trwała struktura jest w próbkach STR5 i STR6. Obie próbki zawierają stearynowe pochodne sorbitanu (SMS). Synergiczne połączenie na poziomie molekularnym podczas krystalizacji i formowania struktury ma wpływ na fizyczną funkcjonalność sieci

lipidowej. Dodatki typu SMS narzucają zachowania krystalizacyjne mieszaniny.[122] Sieć krystaliczna z SMS jest „gęściejsza”, ma bardziej zwartą konsystencję.[87]

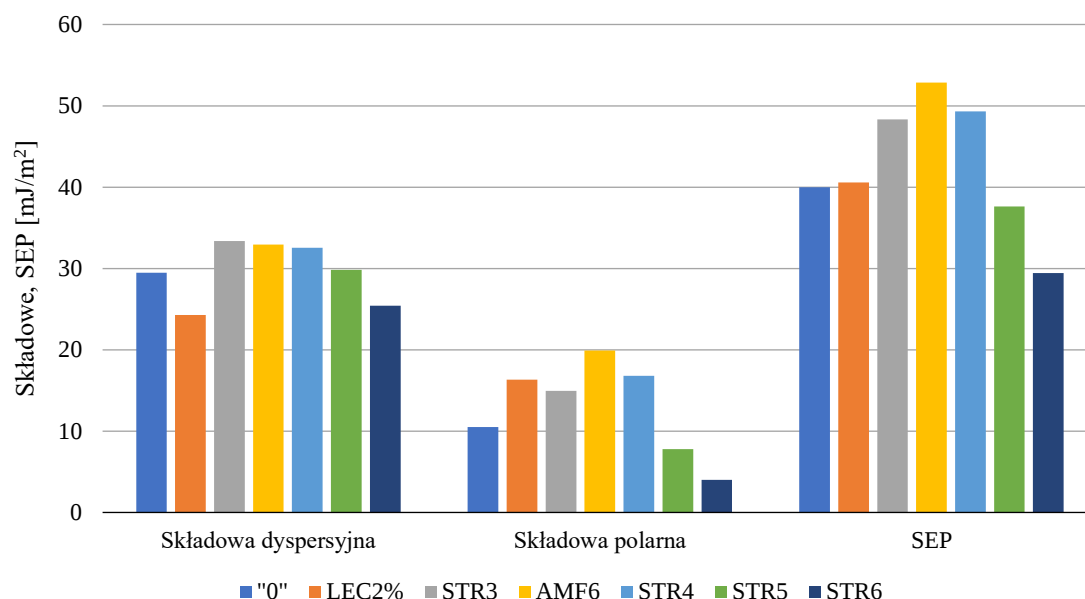
Najmniej odporne mechanicznie są szminki z dodatkiem lecytyny i stearynianów sacharozy. W przypadku lecytyny może to wynikać z faktu, że lecytyna może łączyć się z pigmentami i wypełniaczami, dzięki temu ma mniejszą lepkość i lepsze parametry płynięcia.[7],[58],[59],[127] Grupy hydrofilowe lecytyny łączą się z hydrofilową powierzchnią pigmentów i cząstek wypełniaczy, lipofilowe łańcuchy kwasów tłuszczowych układają się w fazie lipidowej. Tego rodzaju warstwy działają jak smar, zmniejszając tarcie między cząstkami, a tym samym zmniejszając lepkość.[7]

26.3 Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa najstabilniejszych sztyftów

Porównano kąty zwilżania powierzchni wybranych, najstabilniejszych sztyftów i SEP obliczony według równania Owensa-Wendta (Tabela 63, Rysunek 125).

Tabela 63. Porównanie kątów zwilżania, składowych: dyspersyjnej i polarnej oraz SEP najstabilniejszych próbek

Próbka	Kąt zwilżania [°]		Składowa [mJ/m ²]		SEP [mJ/m ²]	INCI dodatku	HLB
	woda	dijodometan	dyspersyjna	polarna			
„0”	70,57±1,61	47,00±4,33	29,5	10,5	40,00	–	–
LEC2%	64,89±0,39	53,70±0,72	24,3	16,3	40,6	Lecithin	–
STR3	60,03±2,66	35,13±0,92	33,4	14,9	48,3	Sorbitan Stearate	4,7
AMF6	52,28±1,03	32,43±1,96	32,9	19,9	52,9	Sorbitan Trioleate	1,8
STR4	57,61±0,70	35,72±0,87	32,5	16,8	49,3	Sorbitan Tristearate	2,1
STR5	75,65±1,79	48,36±0,99	29,9	7,8	37,6	Sucrose Distearate	6,0
STR6	87,70±2,24	59,83±3,90	25,4	4,0	29,5	Sucrose Tristearate	3,0



Rysunek 125. Porównanie składowych: dyspersyjna i polarna oraz SEP najstabilniejszych próbek

Lecytyna (próbka LEC2%) zmniejsza składową dyspersyjną i zwiększa polarną. SEP praktycznie nie różni się od SEP próbki "0". Powierzchnia próbki z lecytiną jest bardziej hydrofilowa i bardziej lipofobowa od próbki odniesienia. Próbki STR3, AMF6, STR4, z dodatkiem pochodnych sorbitanowych mają najwyższe SEP. Powierzchnie charakteryzują się wysoką lipofilowością i hydrofilowością. Hydrofilowość próbki AMF6 jest największa ze wszystkich analizowanych wartości.

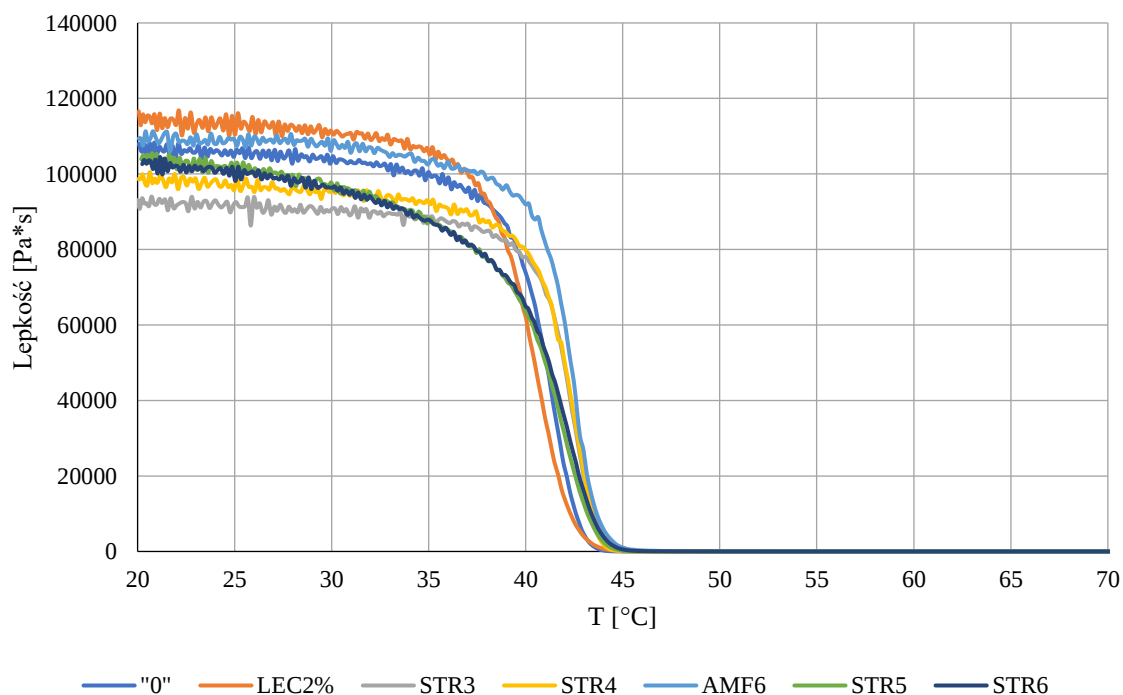
Pomimo tego, że próbka STR3 (Sorbitan Stearate) ma wyższe HLB (jest bardziej hydrofilowa) niż AMF6 i STR4, to powierzchnia jej sztyftu jest bardziej hydrofobowa.

Najniższą SEP mają próbki STR5 i STR6. To stearynowe pochodne sacharozy. Szczególnie próbka STR6 odbiega w wartościach poszczególnych składowych od próbki odniesienia „0”. Jest wyraźnie bardziej lipofobowa i hydrofobowa. SEP jest najmniejsza dla STR6. Powierzchnia tej szminki jest najbardziej hydrofobowa ze wszystkich.

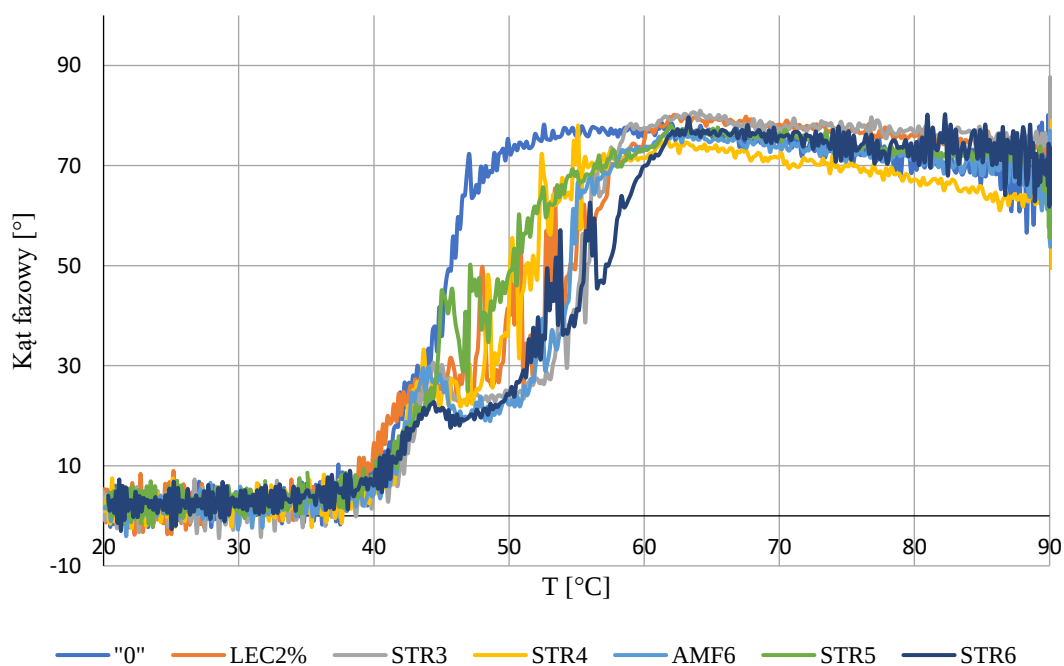
26.4 Reologia najstabilniejszych szminek

Zestawiono wyniki pomiaru zależności lepkości próbek od temperatury (Rysunek 126). Największą lepkością w zakresie temperatur 36–43°C charakteryzuje się próbka AMF6 (Sorbitan Trioleate). Lepkość w zakresie 30–36°C ma zbliżoną do próbek "0" i LEC2% (Lecithin). Najniższą lepkość w zakresie 35–39°C mają próbki STR5 (Sucrose Distearate) i STR6 (Sucrose Tristearate). Obydwie próbki mają bardzo zbliżony przebieg zmiany lepkości. Próbki STR3 (Sorbitan Stearate) i STR4 (Sorbitan Tristearate) mają zbliżony przebieg krzywej

lepkości. Próbką STR3 ma mniejszą lepkość w zakresie 30–40°C. W zakresie 30–36°C próbki STR3, STR4, STR5, STR6 charakteryzują się niższą lepkością w porównaniu do pozostałych.



Rysunek 126. Porównanie zależności lepkości od temperatury wybranych próbek



Rysunek 127. Zestawienie pomiarów kąta fazowego od temperatury wybranych próbek

Kąt fazowy (Rysunek 127) w zakresie temperatur 45–60°C jest niższy dla wszystkich próbek z badanymi dodatkami w porównaniu do próbki odniesienia. Może to świadczyć o mocniejszej strukturze krystalicznej w tym zakresie temperatur.

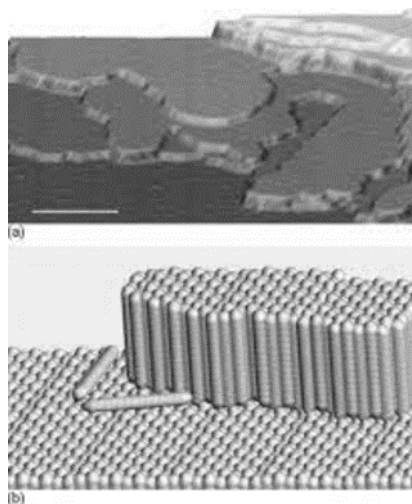
27 Wpływ budowy emulgatora na stabilność sztyftu

Przebadano 20 składników o właściwościach amfifilowych. Stosowane są one w przemyśle kosmetycznym głównie jako składniki emulgujące. Dodawano je w ilości 2% do masy szminki odniesienia. Przy wstępnym wyborze kierowano się równowagą hydrofilowo-lipofilową cząsteczki. Ze względu na lipofilowy charakter szminki większość z badanych dodatków charakteryzowała się HLB poniżej 7, tylko trzy z nich miały HLB powyżej 7. Nie zaobserwowano korelacji pomiędzy HLB dodatku a stabilnością sztyftu w czasie. Tylko sześć z nich w widoczny sposób zahamowało proces wypacania się oleju i tworzenia wykwitów tłuszczowych na powierzchni szminki. HLB, w tym przypadku, nie wydaje się być dobrym wskaźnikiem wpływu emulgatora na stabilność sztyftu. Metoda oceny emulgatora według wartości HLB jest ograniczona, ponieważ zapewnia jednowymiarowy opis właściwości emulgatora i pomija informacje, takie jak masa cząsteczkowa i zależność właściwości emulgujących od temperatury. Dodatkowo wartości HLB nie uwzględniają istotnych właściwości krystalizacyjnych emulgatorów.[84]

Analizując otrzymane wyniki można wnioskować, że dużo większy wpływ na stabilność, ma budowa strukturalna emulgatora. Pierwszym ważnym czynnikiem jest odpowiednia długość lipofilowego ogona emulgatora, który będzie w stanie dopasować się do matrycy szminki. Emulgatory są związane z lipidami przez grupy hydrofobowe, wykorzystując oddziaływania acyl-acyl. Grupa acylowa określa funkcjonalność emulgatora względem lipidu.[54],[86]

Najlepiej w przypadku badanych szminek sprawdzały się emulgatory z lipofilowym ogonem o długości łańcucha C_{18} (stearynowy i oleinowy). Woski zastosowane w badanej szmince, zbudowane są głównie z węglowodorów długołańcuchowych. Składniki takie krystalizują tworząc warstwy z równolegle ułożonych cząsteczek, o grubości równej długości łańcucha węglowodorowego (Rysunek 128). Woski parafinowe to głównie węglowodory nasycone o długości łańcucha C_{30} – C_{40} , воск candelilla to przede wszystkim węglowodory i alkohole tłuszczowe C_{31} . Dwukrotność ogona stearynowego i oleinowego stanowi mniej więcej długość średniego łańcucha zastosowanych wosków w badanej szmince. Zapewnia to łatwe dopasowanie ogona do matrycy woskowej. Emulgatory o strukturze zbliżonej do cząsteczek matrycy przyspieszają proces krystalizacji[54], mogą współkrystalizować z lipidami.[86] oraz tworzyć szablony krystalizacji. Efekt

matrycy działa dobrze, gdy liczba węgli w łańcuchu węglowodorowym dodatku i lipidu jest taka sama lub stanowi wielokrotność jego długości.[97],[109]



Rysunek 128. Wosk parafinowy a) warstwy krystaliczne b) model pojedynczej warstwy cząsteczek wosku, grubość warstwy odpowiada długości cząsteczki[192]

Odpowiednia długość ogona nie jest jedynym kryterium stabilności. Nie wszystkie zbadane emulgatory z ogonami C_{18} miały pozytywny wpływ na stabilność sztyftu. Na odpowiednie upakowanie cząsteczek w matrycy woskowej, bardzo duży wpływ ma budowa i wielkość głowy. Im mniejsza, tym łatwiej dopasowuje się do matrycy woskowej. Porównując sorbitan i sacharozę, mniejszymi przeszkodami sterycznymi, ze względu na mniejszą wielkość będzie charakteryzować się głowa sorbitanowa.

Wszystkie próbki, które otrzymały najlepsze oceny w testach starzeniowych, charakteryzują się obecnością donorów wiązań wodorowych. Polarne głowy posiadają grupy hydroksylowe lub aminowe, które mogą tworzyć wiązania wodorowe. Interakcje pomiędzy składnikami fazy krystalicznej jak i olejowej są dzięki temu mocniejsze. Prawdopodobnie, to właśnie grupy NH_2 i OH mają kluczowe znaczenie dla stabilności, stanowią łącznik pomiędzy fazą krystaliczną i olejową, zapobiegają migracji olejów z matrycy woskowej (Tabela 64). Wiązania wodorowe i amorficzne obszary w strukturze woskowej mają wpływ na elastyczność sztyftu.[190]

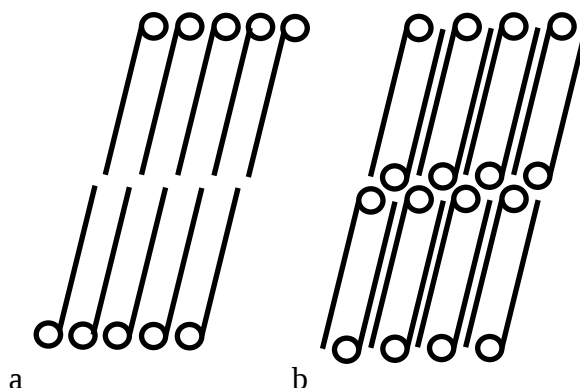
Tabela 64. Właściwości wybranych dodatków wg PubCHEM

Nazwa składnika	Liczba donorów wiązania wodorowego	Liczba akceptorów wiązania wodorowego	Pole powierzchni części polarnej Å ²
Sorbitan Stearate	3	6	96
Sorbitan Trioleate	1	8	108
Sorbitan Tristearate	1	8	108
Sucrose Distearate	6	13	202
Sucrose Tristearate	5	14	208
Lecithin (Phosphatidylocholina)	1	8	108
Lecithin (Phosphatidylethanolamine)	2	9	134
Lecithin (Phosphatidylinositol)	6	13	210

W ramach przeprowadzonych badań kąta zwilżania stwierdzono, że w zależności od zastosowanego dodatku zmieniały się właściwości powierzchni szminki. Hydrofobowość powierzchni określa wzajemne ułożenie cząsteczek wewnątrz sztyftu. Na powstającą strukturę duży wpływ mają grupy polarne. Moc wiążąca zarządzana jest głównie przez grupy hydroksylowe i tworzenie złożonych sieci wiązań wodorowych w części polarnej. Wiązania wodorowe mogą mieć różną moc, na przykład dużą dla grup –OH w alkoholach tłuszczowych, mniejszą dla glikolipidów.[193] W przypadku alkoholi tłuszczowych wiązania wodorowe tworzą się pomiędzy dwoma cząsteczkami, w glikolipidach zarówno w obrębie jednej cząsteczki jak i pomiędzy różnymi molekułami. Obydwa składniki tworzą silnie hydrofobową powierzchnię, ale cecha ta jest gwarantowana w różny sposób. Hydrofobowość alkoholi tłuszczowych powstaje dzięki ciasnemu upakowaniu monowarstw, połączonych wiązaniami wodorowymi. Diglicerydy układają się w kształcie odwróconych miceli, miejsca polarne są zamknięte wewnątrz.[194]

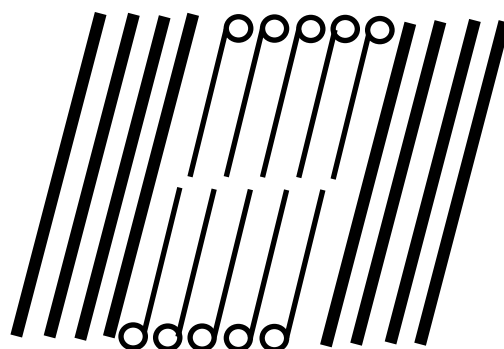
Na podstawie wyników badań oraz przeglądu literaturowego można zaproponować sposób ułożenia cząsteczek amfifilowego dodatku względem węglowodorowej matrycy badanej szminki. Ich wzajemne interakcje, budowa, kształt struktury będą wymuszały odpowiednie ułożenie w strukturze sztyftu. W literaturze pojawia się propozycja dwóch ułożeń cząsteczek przy krystalizacji składników amfifilowych:

- podwójnej długości łańcucha DCL (Double Chain Length),
- pojedynczej długości łańcucha SCL (Single Chain Length).[86]



Rysunek 129. Krystalizacja emulgatora w DBL (a) i SCL (b)[86]

Biorąc pod uwagę budowę oraz wyniki badań emulgatory: Sorbitan Trioleate (AMF6), Sorbitan Tristearate (STR4), Lecithin (LEC2%) będą współkrystalizowały według układu DCL (Double Chain Length).



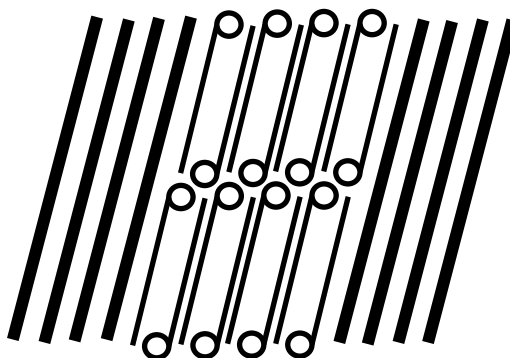
Rysunek 130. Współkrystalizacja dodatku z matrycą szminki, ustawienie DCL proponowane dla emulgatorów: Sorbitan Trioleate, Sorbitan Tristearate, Lecithin.

Dodatki te mają podobnej wielkości grupy polarne ($108 \text{ \AA}^2$) i po jednym donorze wodoru. Wzajemna relacja głowy do ogona sprawia, że cząsteczka przybiera geometryczny kształt zbliżony do stożka. Prawdopodobnie to właśnie będzie narzucać sposób współkrystalizacji z pozostałymi składnikami matrycy woskowej.

Ułożenie DCL zwiększa hydrofilowość powierzchni (wszystkie polarne głowy znajdują się na powierzchni). Nanopłytki będą oddziaływać ze sobą dzięki wiązaniami wodorowym tworzącym się pomiędzy głowami emulgatora, dodatkowo wzmocnią się interakcje pomiędzy matrycą, a wolnym olejem. Pozwoli to na zatrzymanie wolnego oleju wewnątrz woskowej matrycy szminki.

Niewielka głowa polarna sprawi, że obszar amorficzny nie będzie dużo większy niż dla pomadki "0". Strefa amorficzna będzie miała wpływ na odporność mechaniczną.

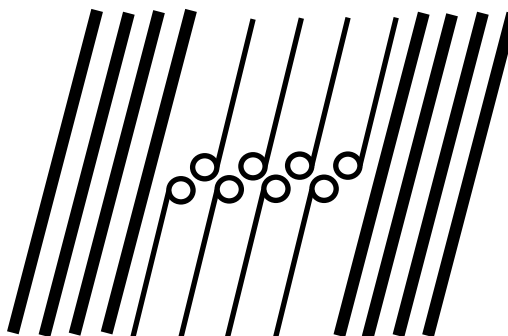
Składnik Sorbitan Stearate, charakteryzuje się dużą hydrofilową głową w stosunku do lipofilowego ogona. Sorbitan Stearate posiada aż 3 donory wodoru w swojej polarnej głowie. Dla współkrystalizacji ze składnikami matrycy możemy zaproponować ułożenie SCL (Single Chain Length, (pojedynczej długości łańcucha)).



Rysunek 131. Współkrystalizacja dodatku z matrycą szminki, ustawienie SCL proponowane dla emulgatora: Sorbitan Stearate

Struktura będzie wzmocniona poprzez naprzemienne ułożenie głów polarnych oraz dużą ilość donorów wodoru i tworzących się dzięki nim wiązań wodorowych. Obszar amorficzny będzie mniejszy niż w układzie DBL. Tak zbudowany sztyft będzie charakteryzował się dobrą odpornością na złamanie. Powierzchnia charakteryzuje się średnią hydrofilowością. Mniej więcej połowa grup polarnych będzie skierowana do wewnątrz nanopłytki. Grupy hydroksylowe z polarnych głów znajdujących się na powierzchni nanopłytki mogą dodatkowo oddziaływać z akceptorami wodoru w wolnych olejach. Oleje będą zatrzymywane wewnątrz matrycy szminki, nie będą łatwo migrować na powierzchnię.

Jeszcze inaczej będą współkrystalizować Sucrose Distearate i Sucrose Tristearate. Grupa sacharozy w polarnej głowie emulgatora jest bardzo duża ($202, 208 \text{ \AA}^2$) i ma odpowiednio 5 i 6 donorów wodoru. Cząsteczki w medium niepolarnym, ze względu na dużą objętość części hydrofilowej, ustawiają się w formie odwróconych miceli lub robakowatych struktur z polarnymi głowami ustawionymi do wewnątrz.[55] Taka samoorganizacja sprzyja tworzeniu zarodków krystalizacji. Pochodne stearynowe z głowami sacharozy będą przyspieszać krystalizację dzięki tworzeniu się dodatkowych zarodków i zwiększeniu SFC. Większa SFC, większa powierzchnia nanopłytek, to lepsze oddziaływanie z wolnym olejem a w efekcie hamowanie zjawiska wypacania. Dla tych dwóch składników zaproponowano trzeci układ krystalizacyjny, odwrócony podwójnej długości łańcucha RDCL (Reversed Double Chain Length).



Rysunek 132. Proponowany układ RDCL przy współkrystalizacji dla Sucrose Distearate i Sucrose Tristearate

Chronione głowy emulgatorów będą w nanopłytkce skierowane do siebie. Takie ustawienie może tłumaczyć niską hydrofilowość skórki. Głowy emulgatora nie wystają na powierzchnię nanopłytki, powierzchnia szminki jest bardzo hydrofobowa. Prawdopodobnie emulgatory te dodatkowo wyłapują polarne oleje i pozostałe składniki matrycy woskowej, zamykając je wewnątrz warstw micelarnych. Struktura ma najniższą odporność mechaniczną, słabszą od struktury SCL i DCL. Duże hydrofilowe głowy będą miały wpływ na tworzenie dużych obszarów amorficznych [190], stąd może wynikać obniżenie odporności mechanicznej sztyftu.

28 Wdrożenie wybranej formuacji do produkcji przemysłowej.

Na podstawie przedstawionych badań lecytyna została wytypowana jako dodatek w nowych sztyftowych produktach firmy Bell: w konturówce do oczu i w korektorze do twarzy. Składnik Emulmetik 100 użyto w stężeniu 2%. Formuacje nowych produktów składały się z innych składników i zostały użyte w innych proporcjach niż w pomadce odniesienia.

Tabela 65. Porównanie głównych składników receptur produktów: odniesienia i wdrożonych w firmie Bell

Produkt	Woski	Składniki olejowe
Szminka odniesienia „0”	Cera Microcristallina, Candelilla Cera, Paraffin, Copernica Cerifera Cera	Tridecyl Trimellitate, Octyldodecanol, Ethylhexyl Palmitate, Isocetyl Stearoyl Stearate, Isopropyl Palmitate
Konturówka do oczu	Candelilla Cera, Copernica Cerifera Cera, Polyethylene, Synthetic Beeswax	Castor Oil, Ethylhexyl Palmitate, Hydrogenated Polycyclopentadiene, Octyldodecanol
Korektor do twarzy	Cera Microcristallina, Candelilla Cera, Synthetic Wax	Ethylhexyl Palmiate.

Pomimo różnic w formulacjach, dodatek w postaci 2% lecytyny Emulmetik 100 w każdej z wymienionych dał pozytywne efekty. Próbkę przeszły pozytywnie testy starzeniowe metodą cyklera i cieplarki (Tabela 66).

Tabela 66. Wyniki testów starzeniowych metodą cyklera i cieplarki wdrożonych formulacji

Próbka	metoda cieplarki	metoda cyklera
Konturówka do oczu	0	0
Korektor do twarzy	0	0

Próbki po starzeniu charakteryzowały się gładką powierzchnią, bez kropli oleju i wykwitów lipidowych. Produkty zostały zatwierdzone do produkcji przemysłowej. Obydwie formulacje wdrożono do produkcji w sierpniu 2020. Sprzedano, w ramach limitowanej kolekcji jesienią 2020 (około 50 000 sztuk). Miejsce sprzedaży to Polska i kraje Unii Europejskiej. Planowane są kolejne wdrożenia z zastosowaniem dodatków: Sucrose Tristearate i Sorbitan Stearate.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Procesy synerезy i kwitnienia lipidów zachodzą w sztyftowych produktach kosmetycznych. Są to nieodłączne zjawiska związane z produktami woskowo-olejowymi. Na powierzchni szminek, konturówek pojawiają się krople oleju, szary nalot, dodatkowa warstwa lipidowa czy wykwity lipidowe. Jest to zjawisko niekorzystne, gdyż konsument kojarzy je z efektem zepsucia. Z punktu widzenia producenta generuje to straty w postaci reklamacji z rynku.

Analiza produktu handlowego

Wytypowano szminekę firmy Bell, która wykazywała efekty synerезy i kwitnienia lipidów. Sztyft badanej szminki zawiera w swoim składzie woski parafinowe i wosk candelilla, czyli przede wszystkim węglowodory długołańcuchowe. Stwierdzono, że narzucają one ułożenie cząsteczek w sieci krystalicznej. Jest ono określane jako rombowe, prostopadłe. Woski obecne w szmince są jej szkieletem, trójwymiarową ciągłą strukturą składającą się z połączonych płytek, tworzących kanały, w których uwięziony jest ciekły olej za pomocą oddziaływań z matrycą woskową i sił kapilarnych. W czasie przechowywania nie zaobserwowano przemian polimorficznych w badanym sztyfcie.

Wpływ parametrów procesu produkcyjnego na stabilność

Potwierdzono wpływ temperatury wylewania masy szminkotwórczej na stabilność szminki. Kluczowa jest temperatura formy, do której wylewana jest masa. Najlepsze efekty uzyskano dla temperatury wylewnicy 5°C. Jest to bardzo ważne z punktu widzenia produkcji przemysłowej. Konfekcjonowanie w tej temperaturze powinno przebiegać z dużą wydajnością. Szminki zastygające w temperaturze pokojowej nie były tak stabilne. Szybkie chłodzenie formy znacznie przyspiesza cały proces. Masa szybko chłodzona krystalizuje w postaci drobnych kryształów, najdrobniejszych w miejscu kontaktu sztyftu ze ścianą wylewnicy. Na powierzchni sztyftu tworzy się skórka, która skutecznie hamuje wypacanie oleju. Zaobserwowano, że mechaniczne uszkodzenia skórki stają się drogą do wędrówki wolnego oleju na powierzchnię sztyftu.

Monitorowanie przebiegu starzenia się sztyftu

Zbadano proces „starzenia się” sztyftu. Przemiany wewnątrz matrycy szminkowej obserwowano poprzez badanie DSC. Odbývające się wewnątrz sztyftu przemiany uwiadcniają się poprzez zmiany wartości entalpii topnienia, zmiany temperatur przebiegu procesu topnienia i krystalizacji. W analizie DSC zazwyczaj stosuje się schemat zerowania historii próbki. Za wiarygodny, pozwalający na charakterystykę próbki uznaje się termogram II grzania i chłodzenia. W przypadku woskowo-olejowych produktów kosmetycznych proces I

grzania, obrazuje przemiany, jakie zaszły w produkcie w czasie, od momentu konfekcji aż do badania. Potwierdzono, że wraz z upływem czasu matryca krystaliczna ulega przemianom. Są one najintensywniejsze tuż po procesie konfekcji, zastygania, spowalniają wraz z upływem czasu, zależą od warunków przechowywania i transportu. Zbadano metodą XRD i WAXS zmiany struktury krystalicznej w czasie. Szybkie chłodzenie zapewnia drobnokrystaliczną strukturę, która przy podwyższeniu do temperatury pokojowej częściowo topi się i rekrytalizuje. Cząsteczki oraz kryształy ustawiają się w bardziej korzystnych energetycznie układach, a większe kryształy rosną kosztem mniejszych.

Kompatybilność poszczególnych składników szminki

Potwierdzono, że kompatybilność poszczególnych składników, wielkość i upakowanie kryształów ma kluczowe znaczenie dla zjawiska synerezy i stabilności sztyftu w czasie. Efekt „wypacania” jest mniejszy, gdy struktura jest gęsta i bardziej zwarta, drobnokrystaliczna, o większej powierzchni adsorpcji oleju. Stwierdzono, że zastosowana w szmince odniesienia mieszanka składników ulega frakcjonowaniu w czasie. Od matrycy węglowodorowej oddzielają się triglicerydy (C_{10-18} Triglycerides). Różnice w przebiegu termogramów pokazały niewidoczne dla ludzkiego oka przemiany takie jak: rekrytalizację czy wpływ poszczególnych składników na stabilność produktu. Poprzez porównanie termogramów szminek o różnym składzie można określić wzajemne oddziaływania pomiędzy poszczególnymi składnikami.

Zbadano wpływ alkoholu tłuszczowego (octyldodecanolu) na kompatybilność składników oraz krystaliczność sztyftu. Octyldodecanol jest składnikiem wbudowującym się w strukturę woskową, obniża entalpię topnienia i krystalizacji poprzez łączenie się z nanopłytkami wosku. Grupa –OH dodatkowo stabilizuje wolne oleje w matrycy woskowej.

Wpływ składników na matrycę woskowo-olejową

Budowę i właściwości matrycy woskowej określono poprzez: mikrotomografię rentgenowską, reometrię, badanie odporności na złamanie, pomiary kąta zwilżania i wyznaczanie SEP powierzchni sztyftu. Potwierdzono, że hydrofobowość powierzchni może pomóc w określeniu wzajemnego ułożenia cząsteczek wewnątrz sztyftu. Przy pomocy mikroskopu cyfrowego i SEM prowadzono obserwację zarówno powierzchni szminki, jak i przełomów sztyftowych. Zmieniająca się lepkość w zależności od temperatury dodatkowo pomogła w scharakteryzowaniu sił łączących cząsteczki w matrycy krystalicznej szminki.

Wytypowano składniki, które potencjalnie mogą mieć wpływ na strukturę krystaliczną szminki i jej stabilność w czasie, a tym samym na zjawisko synerezy i kwitnienia lipidów:

- mikrowypełniacze o różnych kształtach, wielkościach i właściwościach fizykochemicznych, glinki modyfikowane organofilowo i pochodne organofilowe polisacharydów,
- pochodne stearynowe, głównie estry kwasu stearynowego,
- amfifilowe składniki o różnym HLB ze szczególnym uwzględnieniem lecytyny.

Wpływ cząstek stałych na stabilność szminki

Mikrowypełniacze mogą oddziaływać z wolnymi olejami, dzięki różnej adsorpcji oleju. Składniki o większej adsorpcji będą spowalniać lub hamować efekt wypacania oleju. Fizyczna przeszkoda w postaci płytek lub włókien może stanowić barierę dla wędrującego kanałami matrycy oleju. Mikrowypełniacze nie mają wpływu na strukturę molekularną sztyftu. Dodatek lecytyny do pomadki z mieszaniną mikrowypełniaczy w postaci włókien i płytek miki znacząco obniżył lepkość pomadki w zakresie temperatur 20–40°C.

Pochodne stearynowe i glinka bentonitowa

Nietypowe obserwacje dało zastosowanie pochodnych stearynowych polisacharydowych i bentonitowych. Termogramy DSC pokazały znaczną różnicę w krystaliczności próbek. Pochodne te najprawdopodobniej wbudowują się w strukturę krystaliczną sztyftu, mają wpływ na rekrytalizację i uporządkowanie struktury woskowej.

W przypadku Distearidimonium Hectorite (glinka modyfikowana organofilowo) proces rekrytalizacji w czasie zachodzi w nietypowy sposób. Entalpia topnienia po kilku tygodniach od zastygnięcia sztyftu wzrosła prawie dwukrotnie w odniesieniu do entalpii szminki tuż po zastygnięciu. Właściwości tego składnika sprawiają, że wolny olej jest adsorbowany na powierzchni płytek glinki. Płytki hektorytu, dzięki swoim właściwościom wpływają na ułożenie cząsteczek wolnych olejów w uporządkowany układ imitujący fazę krystaliczną.

Wpływ polisacharydów na sztyft

Stearoyl Inulin i Dextrin Palmitate (organofilowo modyfikowane polisacharydy) zachowywały się w zupełnie różny sposób. Stearoyl Inulin poprzez tworzenie wewnętrznej sieci w roztopionej fazie woskowo-olejowej hamuje powstawanie dużych kryształów. Matryca szminki jest bardziej równomierna, drobnokrystaliczna. Dextrin Palmitate zahamował proces tworzenia sztyftu. Struktura, którą tworzy w fazie olejowo-woskowej szminki działa jak inhibitor krystalizacji.

Wpływ lecytyny na właściwości sztyftu

Uzyskano stabilne, wolne od synerезy szminki przy zastosowaniu 2% dodatku lecytyny. Powierzchnia pozostała gładka, bez kropel oleju, dodatkowych warstw i wykwitów. Ten powszechnie używany w przemyśle spożywczym składnik sprawdził się także w przypadku

szminki. Badania potwierdziły wpływ lecytyny na proces krystalizacji wosków w matrycy sztyftu. Kryształy były drobniejsze, struktura bardziej równomierna i jednorodna w całym przekroju sztyftu. Potwierdziły to badania komputerowej mikrotomografii strukturalnej i XRD. Dodatkowo lecytyna zahamowała proces rekrystalizacji w czasie, co potwierdziły badania DSC. Powierzchnia sztyftu stała się bardziej hydrofilowa i lipofobowa, co może dodatkowo świadczyć o zmianach w strukturze krystalicznej szminki. Dzięki lecytynie kosmetyk lepiej się aplikuje i jest trwalszy na ustach. Należy podkreślić, że nie każda z zastosowanych lecytyn rynkowych daje pozytywny efekt. Jedna z nich wręcz uniemożliwiła strukturyzację sztyftu. Biorąc pod uwagę złożoność składnikową lecytyn dostępnych na rynku (nie jest to indywiduum chemiczne), należałoby przeprowadzić dogłębną analizę różnic i spróbować określić składniki, które mogą powodować taki efekt.

Na właściwości sztyftu ma także wpływ stężenie zastosowanej lecytyny. Zwiększenie stężenia lecytyny w układzie powyżej 2% zmienia sposób oddziaływania z cząsteczkami wosków. Większe stężenie sprawia, że cząsteczki lecytyny zaczynają łączyć się najpierw w odwrócone micle, później w robakowate struktury, przypominające polimery. Polarne głowy zostają zamknięte wewnątrz struktur, powierzchnia sztyftu staje się bardziej hydrofobowa.

Wpływ pochodnych amfifilowych na strukturę sztyftu

Spośród 26 przebadanych składników sześć otrzymało najlepsze wyniki w testach starzeniowych. Powierzchnia szminek z 2% dodatkiem pochodnej cukrowej pozostała gładka i błyszcząca, efekt synerezy i kwitnienia lipidów nie wystąpił. Wykazano, że: Sorbitan Stearate, Sorbitan Trioleate, Sorbitan Tristearate, Sucrose Distearate, Sucrose Tristearate, Trihydroksystearin mają pozytywny wpływ na stabilność sztyftu. Na podstawie analizy otrzymanych wyników można stwierdzić, że sposób współkrystalizacji determinuje właściwości sztyftu. Powierzchnia pomadek jest bardziej lub mniej hydrofobowa, szminki charakteryzują się różną odpornością na złamanie, oraz różną lepkością ścinania w funkcji temperatury.

Potwierdzono, że na funkcję dodatku nie ma wpływu wartość HLB, ważniejsza jest budowa strukturalna emulgatora. Cechą wspólną wszystkich wymienionych składników jest długość hydrofobowego ogona (C_{18}). Wbudowuje się on pomiędzy lipofilowe cząsteczki wosków. Nie jest to jednak cecha wystarczająca. W przypadku składników amfifilowych kluczowa jest budowa głowy. Powinna mieć odpowiedni rozmiar, posiadać donory i akceptory tworzących się wiązań wodorowych. Wiązania wodorowe działają z różną mocą, łączą atomy w obrębie jednej cząsteczki jak też budują mosty pomiędzy dwiema molekułami. Zakotwiczone pomiędzy cząsteczkami wosków grupy OH lub NH_2 będą współuczestniczyć w budowie sieci

krystalicznej oraz oddziaływać z wolnymi olejami. Dzięki temu efekt wypacania oleju i kwitnienia lipidów zostanie zatrzymany. Dodatkowym potwierdzeniem wpływu wiązań wodorowych na stabilizację układu pod kątem stabilności jest stosowanie Trihydroksystearin. Szminka z tym dodatkiem otrzymała bardzo dobre wyniki w testach starzeniowych. Podobny w budowie składnik, Tristearin nie miał tak dobrych wyników. Różnicę tę można wytłumaczyć obecnością grup OH przy C₁₂.

Mechanizm krystalizacji z użyciem cząsteczek amfifilowych

Na wzajemne ułożenie cząsteczek amfifilowych w układzie ma wpływ wzajemna relacja wielkości pomiędzy głową, a ogonem lipofilowym. Zaproponowano trzy układy współkrystalizacji składników amfifilowych z matrycą szminki. Pojedynczej długości łańcucha, SCL (Single Chain Length), właściwy dla Sorbitan Stearate. Podwójnej długości łańcucha, DCL (Double Chain Length), odpowiedni dla Sorbitan Tristearate i Lecithin. Odwrócony, podwójnej długości łańcucha (RDCL), dla Sucrose Distearate i Sucrose Tristearate.

Wdrożenie otrzymanych wyników

Lecytynę zastosowano w dwóch nowych formułacjach opracowanych w firmie Bell: konturówce do oczu i korektorze w formie sztyftu. Nie zaobserwowano zjawiska synerезy i kwitnienia lipidów na powierzchni sztyftów w trakcie testów starzeniowych. Produkty zostały wdrożone do produkcji. Dodatki: lecytna, pochodne sacharozy i sorbitanowe mogą być stosowane w celu stabilizacji struktury kosmetyków woskowo-olejowych w formie stałej.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Dz.U. 2018 poz. 2227, 2018:8–17.
- [2] Kamairudin N., Abd Gani S.S., Fard Masoumi H.R., Hashim P. Optimization of natural lipstick formulation based on pitaya (*hylocereus polyrhizus*) seed oil using d-optimal mixture experimental design. *Molecules* 2014; 19:16672–83. DOI: 10.3390/molecules191016672.
- [3] BASF. Make-up Therapy Get the skincare look. Presentation 2019.
- [4] Pan S., Germann N. Thermal and mechanical properties of industrial benchmark lipstick prototypes. *Thermochim Acta* 2019; 679:178332. DOI: 10.1016/j.tca.2019.178332.
- [5] Nicholas F., Brooks J. Hyperbranched Polyalphaolefins Enhance Anhydrous Stick Formulations 2008;123.
- [6] McIntosh K., Smith A., Young L.K., Leitch M.A., Tiwari A.K., Reddy C.M., et al. Alkenones as a promising green alternative for waxes in cosmetics and personal care products. *Cosmetics* 2018; 5. DOI: 10.3390/cosmetics5020034.
- [7] Viggo N. Emulsifiers in Food Emulsifiers in Food Second Edition. 2014.
- [8] Mitsui.T. New Cosmetic Science. 1997. DOI: 10.1016/b978-0-444-82654-1.x5000-5.
- [9] Finkenaur G. Lipstick: History as a Window to the Future. *Cosmetics&Toiletries* 1986; 101:49–55.
- [10] Marangoni A.G., Acevedo N., Maleky F., Co E., Peyronel F., Mazzanti G., et al. Structure and functionality of edible fats. *Soft Matter* 2012; 8:1275–300. DOI: 10.1039/c1sm06234d.
- [11] Seo S-Y., Lee I-S., Shin H-Y., Choi K-Y., Kang S-H., Ahn H-J. Observation of the sweating in lipstick. *J Int Sci* 1999; 216:207–16.
- [12] Dweck A. The sweating of lipsticks. *Cosmetics&Toiletries* 1981; 96:29–32.
- [13] Abidh S., Cuvelier G., de Clermont-Gallerande H., Navarro S., Delarue J. The Role of Lipid Composition in the Sensory and Physical Properties of Lipsticks. *JAOCS, J Am Oil Chem Soc* 2019; 96:1143–52. DOI: 10.1002/aocs.12271.
- [14] Koster N. It's all about color and skin. *Cust. Semin. Pol.* 2018.
- [15] Tavernier I., Doan C.D., Van De Walle D., Danthine S., Rimaux T., Dewettinck K. Sequential crystallization of high and low melting waxes to improve oil structuring in wax-based oleogels. *RSC Adv* 2017; 7:12113–25. DOI:10.1039/c6ra27650d.
- [16] Blake A.I., Toro-Vazquez J.F., Hwang H-S. Wax Oleogels. 2018. DOI: 10.1016/b978-0-12-814270-7.00006-x.
- [17] Jana S. Crystallization behavior of waxes. 2016.
- [18] Jana S., Martini S. Phase Behavior of Binary Blends of Four Different Waxes. *JAOCS, J Am Oil Chem Soc* 2016; 93:543–54. DOI: 10.1007/s11746-016-2789-6.
- [19] Laudanska-Maj A., Gadomska-Gajadur A. Inner life of lipstick – the impact of waxes and oils on the stability of cosmetics in the form of a stick. *Polish J Cosmetol* 2020:18–22.
- [20] Papadaki A., Kopsahelis N., Freire D.M.G., Mandala I., Koutinas A.A. Olive oil oleogel

- formulation using wax esters derived from soybean fatty acid distillate. *Biomolecules* 2020; 10:1–9. DOI: 10.3390/biom10010106.
- [21] Fukasawa J-I., Tsutsumi H., Ishida A. New oil-gelling agents for cosmetics: formation mechanism of oil gels. *Int J Cosmet Sci* 1989; 11:153–65. DOI: 10.1111/j.1467-2494.1989.tb00505.x.
 - [22] Akishino J.K., Cerqueira D.P., Silva G.C., Swinka-Filho V., Munaro M. Morphological and thermal evaluation of blends of polyethylene wax and paraffin. *Thermochim Acta* 2016; 626:9–12. DOI: 10.1016/j.tca.2016.01.002.
 - [23] Co E.D., Marangoni A.G. Organogels: An alternative edible oil-structuring method. *JAOCS, J Am Oil Chem Soc* 2012; 89:749–80. DOI: 10.1007/s11746-012-2049-3.
 - [24] Sato K. *Crystallization of Lipids: Fundamentals and Applications in Food, Cosmetics and Pharmaceuticals*. 2018. DOI: 10.1002/9781118593882.
 - [25] Zhang M., Weiss R.G. Self-assembled networks and molecular gels derived from long-chain, naturally-occurring fatty acids. *J Braz Chem Soc* 2016; 27:239–55. DOI: 10.5935/0103-5053.20150247.
 - [26] Hunter A., Trevino M. *CT Linear Polyethylenes and Long-Chain Alcohols in Underarm Sticks and Soft Solids* 2003; 118:10–3.
 - [27] Martins A.J., Vicente A.A., Cunha R.L., Cerqueira M.A. Edible oleogels: An opportunity for fat replacement in foods. *Food Funct* 2018; 9:758–73. DOI: 10.1039/c7fo01641g.
 - [28] da Silva T.L.T., Arellano D.B., Martini S. Interactions between candelilla wax and saturated triacylglycerols in oleogels. *Food Res Int* 2019; 121:900–9. DOI: 10.1016/j.foodres.2019.01.018.
 - [29] Blake A.I., Marangoni A.G. Plant wax crystals display platelet-like morphology. *Food Struct* 2015; 3:30–4. DOI: 10.1016/j.foostr.2015.01.001.
 - [30] Pérez-Martínez J.D., Sánchez-Becerril M., Marangoni A.G., Toro-Vazquez J.F., Ornelas-Paz J.J., Ibarra-Junquera V. Structuration, elastic properties scaling, and mechanical reversibility of candelilla wax oleogels with and without emulsifiers. *Food Res Int* 2019; 122:471–8. DOI: 10.1016/j.foodres.2019.05.020.
 - [31] Liu C., Zheng Z., Meng Z., Chai X., Cao C., Liu Y. Beeswax and carnauba wax modulate the crystallization behavior of palm kernel stearin. *Lwt* 2019; 115. DOI: 10.1016/j.lwt.2019.108446.
 - [32] Aliasl Khiabani A., Tabibiazar M., Roufegarinejad L., Hamishehkar H., Alizadeh A. Preparation and characterization of carnauba wax/adipic acid oleogel: A new reinforced oleogel for application in cake and beef burger. *Food Chem* 2020; 333:127446. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127446.
 - [33] Wijarnprecha K., Aryusuk K., Santiwattana P., Sonwai S., Rousseau D. Structure and rheology of oleogels made from rice bran wax and rice bran oil. *Food Res Int* 2018; 112:199–208. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.06.005.
 - [34] Okuro P.K., Tavernier I., Bin Sintang M.D., Skirtach A.G., Vicente A.A., Dewettinck K., et al. Synergistic interactions between lecithin and fruit wax in oleogel formation. *Food Funct* 2018; 9:1755–67. DOI: 10.1039/c7fo01775h.
 - [35] Blake A.I., Co E.D., Marangoni A.G. Structure and physical properties of plant wax

- crystal networks and their relationship to oil binding capacity. *JAOCS, J Am Oil Chem Soc* 2014; 91:885–903. DOI: 10.1007/s11746-014-2435-0.
- [36] Jane H. *Color Cosmetics*. Harry's Cosmet., 2000, p. 523–72.
- [37] Arroyo Negrete M.A., Wrobel K., Acevedo Aguilar F.J., Yanez Barrientos E., Corrales Escobosa A.R., Wrobel K. Determination of fatty acid methyl esters in cosmetic castor oils by flow injection–electrospray ionization–high-resolution mass spectrometry. *Int J Cosmet Sci* 2018; 40:295–302. DOI: 10.1111/ics.12465.
- [38] Verheyden M., Rombouts S., Lambert J., Aerts O. Contact allergy to castor oil, but not to castor wax. *Cosmetics* 2017; 4:25–8. DOI: 10.3390/cosmetics4010005.
- [39] Laudanska-Maj A., Ruskowski P., Gadomska-Gajadur A. Nowe możliwości w recepturowaniu kosmetyków do makijażu przez zastosowanie pigmentów o zmodyfikowanej powierzchni. *Polish J Cosmetol* 2018; 21:135–8.
- [40] Tibor G. Principles of pigment dispersion in color cosmetics. *Cosmetics&Toiletries* 1986; 101:91–6.
- [41] Thurn-Muller A. Non-Pearlescent Coated Mica Pigments. *Cosmetics&Toiletries* 1992; 107:53–6.
- [42] Pfaff G. Special effect pigments. 2021. DOI: 10.1515/psr-2020-0196.
- [43] Maile F.J., Reynders P. Substrates for pearlescent pigments. *Eur Coatings J* 2003; 49:124–31.
- [44] Laudanska-Maj A, Wrzecionek M, Ruskowski P, Gadomska-Gajadur A. Zastosowanie surowców polimerowych w produktach do makijażu. *Polish J Cosmetol* 2018;21:323–6.
- [45] Grizzo S. New Talc Substitutes for Decorative Cosmetics. *Cosmetics&Toiletries* 1992; 107:39–43.
- [46] Paye M.B.A.O., Maibach H.I. *Handbook of Cosmetic Science and Technology* 2007.
- [47] Matsuno D., Saigusa A., Mashimo Y. *The Chemistry and Manufacture of Cosmetics*. vol. 56. Third. Allured; 1983. DOI:10.4011/shikizai1937.56.661.
- [48] Dweck A., Burnham A. Moulding techniques in lipstick manufacture: a comparative evaluation. *Int J Cosmet Sci* 1980; 2:143–73.
- [49] Matsuno D., Saigusa A., Mashimo Y. *The Chemistry and Manufacture of Cosmetics*. vol. 56. Second. 1983. DOI: 10.4011/shikizai1937.56.661.
- [50] Dweck A., Burnham A. Lipstick_moulding techniques-comparision and statistical analysis. *Cosmetics&Toiletries* 1981: 61–72.
- [51] Baki G., Alexander K.S. *Introduction To Cosmetic Formulation and Technology* 2015. DOI: 10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- [52] Chaves K., Jordânia Silva T., Aliciane Fontenele Domingues M., Barrera-Arellano D., Paula Badan Ribeiro A. Conventional and Unconventional Crystallization Mechanisms. *Cryst. Growth*, 2019. DOI: 10.5772/intechopen.82347.
- [53] Marangoni A.G., Van Duynhoven J.P.M., Acevedo N.C., Nicholson R.A., Patel A.R. Advances in our understanding of the structure and functionality of edible fats and fat mimetics. *Soft Matter* 2020; 16:289–306. DOI: 10.1039/c9sm01704f.

- [54] Ribeiro A.P.B., Masuchi M.H., Miyasaki E.K., Domingues M.A.F., Stroppa V.L.Z., de Oliveira G.M., et al. Crystallization modifiers in lipid systems. *J Food Sci Technol* 2015; 52:3925–46. DOI: 10.1007/s13197-014-1587-0.
- [55] Bin Sintang M.D., Danthine S., Patel A.R., Rimaux T., Van De Walle D., Dewettinck K. Mixed surfactant systems of sucrose esters and lecithin as a synergistic approach for oil structuring. *J Colloid Interface Sci* 2017; 504:387–96. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.05.114.
- [56] Kulkarni C.V. Lipid crystallization: From self-assembly to hierarchical and biological ordering. *Nanoscale* 2012; 4:5779–91. DOI: 10.1039/c2nr31465g.
- [57] Fernandes V.A., Müller A.J., Sandoval A.J. Thermal, structural and rheological characteristics of dark chocolate with different compositions. *J Food Eng* 2013; 116:97–108. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2012.12.002.
- [58] Afoakwa E.O., Paterson A., Fowler M. Effects of particle size distribution and composition on rheological properties of dark chocolate. *Eur Food Res Technol* 2008; 226:1259–68. DOI: 10.1007/s00217-007-0652-6.
- [59] Zuliani Stroppa V.L., Badan Ribeiro A.P., Luccas V., Grimaldi R, Guaraldo Goncalves L.A., Kieckbusch T.G. Influence of soy lecithin and PGPR levels in chocolate crystallization behavior. 11th Int Congr Eng Food 2011: 1–6.
- [60] Svanberg L., Ahrné L., Lorén N., Windhab E. Effect of sugar, cocoa particles and lecithin on cocoa butter crystallisation in seeded and non-seeded chocolate model systems. *J Food Eng* 2011; 104:70–80. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2010.09.023.
- [61] Afoakwa E.O., Paterson A., Fowler M., Vieira J. Characterization of melting properties in dark chocolates from varying particle size distribution and composition using differential scanning calorimetry. *Food Res Int* 2008; 41:751–7. DOI: 10.1016/j.foodres.2008.05.009.
- [62] O’Sullivan C.M., Barbut S., Marangoni A.G. Edible oleogels for the oral delivery of lipid soluble molecules: Composition and structural design considerations. *Trends Food Sci Technol* 2016; 57:59–73. DOI: 10.1016/j.tifs.2016.08.018.
- [63] Patel A.R. Shellac-Based Oleogels 2018: 173–92.
- [64] Ashkar A., Laufer S., Rosen-Kligvasser J., Lesmes U., Davidovich-Pinhas M. Impact of different oil gelators and oleogelation mechanisms on digestive lipolysis of canola oil oleogels. *Food Hydrocoll* 2019; 97. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2019.105218.
- [65] Puscas A, Muresan V., Socaciu C., Muste S. Oleogels in food: A review of current and potential applications. *Foods* 2020; 9:1–27. DOI: 10.3390/foods9010070.
- [66] Patel A.R., Dewettinck K. Edible oil structuring: An overview and recent updates. *Food Funct* 2016; 7:20–9. DOI: 10.1039/c5fo01006c.
- [67] Han L., Li L., Li B., Zhao L., Liu G., Liu X., et al. Structure and Physical Properties of Organogels Developed by Sitosterol and Lecithin with Sunflower Oil. *J Am Oil Chem Soc* 2014; 91:1783–92. DOI:10.1007/s11746-014-2526-y.
- [68] Doan C.D., Tavernier I., Okuro P.K., Dewettinck K. Internal and external factors affecting the crystallization, gelation and applicability of wax-based oleogels in food industry. *Innov Food Sci Emerg Technol* 2018; 45:42–52. DOI: 10.1016/j.ifset.2017.09.023.
- [69] Bot A., Flöter E. Edible Oil Oleogels Based on Self-assembled β -Sitosterol + γ -Oryzanol Tubules. 2018. DOI: 10.1016/b978-0-12-814270-7.00002-2.

- [70] Gaudino N., Ghazani S.M., Clark S., Marangoni A.G., Acevedo N.C. Development of lecithin and stearic acid based oleogels and oleogel emulsions for edible semisolid applications. *Food Res Int* 2019; 116:79–89. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.12.021.
- [71] Balasubramanian R., Sughir A.A., Damodar G. Oleogel: A promising base for transdermal formulations. *Asian J Pharm* 2012; 6:1–9. DOI: 10.4103/0973-8398.100118.
- [72] Nikiforidis C.V., Scholten E. Self-assemblies of lecithin and α -tocopherol as gelators of lipid material. *RSC Adv* 2014; 4:2466–73. DOI: 10.1039/c3ra46584e.
- [73] Yang S., Zhu M., Wang N., Cui X., Xu Q., Saleh A.S.M., et al. Influence of Oil Type on Characteristics of β -Sitosterol and Stearic Acid Based Oleogel. *Food Biophys* 2018; 13:362–73. DOI:10.1007/s11483-018-9542-7.
- [74] Mustafa V., Valerie U., Peter G., Slobodanka T. Instrumental and sensory characterisation of oleogels for cosmetic use. 2015.
- [75] Lupi F.R., Mancina V., Baldino N., Parisi O.I., Scrivano L., Gabriele D. Effect of the monostearate/monopalmitate ratio on the oral release of active agents from monoacylglycerol organogels. *Food Funct* 2018; 9:3278–90. DOI: 10.1039/c8fo00594j.
- [76] Bodennec M., Guo Q., Rousseau D. Molecular and microstructural characterization of lecithin-based oleogels made with vegetable oil. *RSC Adv* 2016; 6:47373–81. DOI: 10.1039/c6ra04324k.
- [77] Arshad M., Pradhan R.A., Zubair M., Ullah A. Lipid-derived renewable amphiphilic nanocarriers for drug delivery, biopolymer-based formulations: Biomedical and food applications. In *Biopolymer-Based Formulations*. 2020.
- [78] Pal K., Banerjee I., Sarkar P., Kim D., Deng W.P., Dubey N.K., et al. *Biopolymer-Based Formulations: Biomedical and Food Applications*. 2020.
- [79] Co E.D., Marangoni A.G. *Oleogels : An Introduction*, 2018, p. 1–29.
- [80] Singh A., Auzanneau F.I., Rogers M.A. Advances in edible oleogel technologies-A decade in review. *Food Res Int* 2017; 307–17. DOI: 10.1007/s11746-017-3024-9.
- [81] Cooper Z. *The Effects of Milk Phospholipids on Functional Properties of Anhydrous Milk Fat and Oil Structured Gel Systems* 2020.
- [82] Rogers M.A., Wright A.J., Marangoni A.G. Engineering the oil binding capacity and crystallinity of self-assembled fibrillar networks of 12-hydroxystearic acid in edible oils. *Soft Matter* 2008; 4:1483–90. DOI: 10.1039/b803299h.
- [83] Co E.D., Marangoni A.G. *Oleogels : An Introduction*, 2018, p. 1–29.
- [84] Kulkarni C.V. Lipid self-assemblies and nanostructured emulsions for cosmetic formulations. *Cosmetics* 2016; 3. DOI: 10.3390/cosmetics3040037.
- [85] Glicerina V., Balestra F., Rosa M.D., Romani S. Rheological, textural and calorimetric modifications of dark chocolate during process. *J Food Eng* 2013; 119:173–9. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2013.05.012.
- [86] Domingues M.A.F., Ribeiro A.P.B., Kieckbusch T.G., Gioielli L.A., Grimaldi R., Cardoso L.P., et al. *Advances in Lipids Crystallization Technology*. Adv. Top. Cryst., 2015. DOI: 10.5772/59767.

- [87] Barbosa K.M., Cardoso L.P., Ribeiro A.P.B., Kieckbusch T.G., Buscato M.H.M. Crystallization of low saturated lipid blends of palm and canola oils with sorbitan monostearate and fully hydrogenated palm oil. *J Food Sci Technol* 2018; 55:1104–15. DOI: 10.1007/s13197-017-3026-5.
- [88] DigitalCommons U., All Graduate Theses U., Cooper Z. The Effects of Milk Phospholipids on Functional Properties of The Effects of Milk Phospholipids on Functional Properties of Anhydrous Milk Fat and Oil Structured Gel Systems Anhydrous Milk Fat and Oil Structured Gel Systems Recommended Citation Recommende 2020.
- [89] Martinez R.M., Rosado C., Velasco M.V.R., Lannes S.C.S., Baby A.R. Main features and applications of organogels in cosmetics. *Int J Cosmet Sci* 2019; 41:109–17. DOI: 10.1111/ics.12519.
- [90] Ruwoldt J., Humborstad Sørland G., Simon S., Oschmann H.J., Sjöblom J. Inhibitor-wax interactions and PPD effect on wax crystallization: New approaches for GC/MS and NMR, and comparison with DSC, CPM, and rheometry. *J Pet Sci Eng* 2019; 177:53–68. DOI: 10.1016/j.petro.2019.02.046.
- [91] Threlfall T.L. Analysis of organic polymorphs. *Analyst* 1995; 120:2435–60. DOI: 10.1039/AN9952002435.
- [92] Dorset D.L. Crystallography of the Polymethylene Chain An Inquiry into the Structure of Waxes International Union of Crystallography Monographs. 2005.
- [93] Tran T. Fat Crystal Spheroids – Formation, Characterization, Structure Modification, and use as Encapsulation Matrices. 2016.
- [94] Doan C.D., To C.M., De Vrieze M., Lynen F., Danthine S., Brown A., et al. Chemical profiling of the major components in natural waxes to elucidate their role in liquid oil structuring. *Food Chem* 2017; 214:717–25. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.07.123.
- [95] Tomadoni B., Capello C., Valencia G.A., Gutiérrez T.J. Self-assembled proteins for food applications: A review. *Trends Food Sci Technol* 2020; 101:1–16. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.04.015.
- [96] Patel A.R., Babaahmadi M., Lesaffer A., Dewettinck K. Rheological profiling of organogels prepared at critical gelling concentrations of natural waxes in a triacylglycerol solvent. *J Agric Food Chem* 2015; 63:4862–4869. DOI: 10.1021/acs.jafc.5b01548.
- [97] Liu C., Zheng Z., Zaaboul F., Cao C., Huang X., Liu Y. Effects of wax concentration and carbon chain length on the structural modification of fat crystals. *Food Funct* 2019; 10:5413–25. DOI: 10.1039/c9fo00813f.
- [98] Winkler-Moser J.K., Anderson J., Felker F.C., Hwang H. Physical Properties of Beeswax, Sunflower Wax, and Candelilla Wax Mixtures and Oleogels. *J Am Oil Chem Soc* 2019; 96:1125–42. DOI: 10.1002/aocs.12280.
- [99] Barroso N.G., Okuro P.K., Ribeiro A.P.B., Cunha R.L. Tailoring properties of mixed-component oleogels: Wax and monoglyceride interactions towards flaxseed oil structuring. *Gels* 2020; 6. DOI: 10.3390/gels6010005.
- [100] Koch K., Barthlott W., Koch S., Hommes A., Wandelt K., Mamdouh W., et al. Structural analysis of wheat wax (*Triticum aestivum*, c.v. “Naturastar” L.): From the molecular level to three dimensional crystals. *Planta* 2006; 223:258–70. DOI: 10.1007/s00425-005-0081-3.

- [101] Cabrera S., Rojas J., Moreno A., Oleogels. Contribution in the Production of Healthier Food Products: The Fats of the Future. *J Food Nutr Res* 2020; 8:172–82. DOI: 10.12691/jfmr-8-4-3.
- [102] Wang F.C., Gravelle A.J., Blake A.I., Marangoni A.G. Novel trans fat replacement strategies. *Curr Opin Food Sci* 2016; 7:27–34. DOI: 10.1016/j.cofs.2015.08.006.
- [103] Okuro P.K., Malfatti-Gasperini A.A., Fasolin L.H., Vicente A.A., Cunha R.L. Self-Organizing Structures of Phosphatidylcholine in Nonaqueous Solvents: Tailoring Gel-like Systems. *J Surfactants Deterg* 2020; 23:725–35. DOI: 10.1002/jsde.12422.
- [104] Martins A.J., Cerqueira M.A., Fasolin L.H., Cunha R.L., Vicente A.A. Beeswax organogels: Influence of gelator concentration and oil type in the gelation process. *Food Res Int* 2016;84:170–9. DOI: 10.1016/j.foodres.2016.03.035.
- [105] Ferro A.C., Okuro P.K., Badan A.P., Cunha R.L. Role of the oil on glyceryl monostearate based oleogels. *Food Res Int* 2019; 120:610–9. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.11.013.
- [106] Access E.O., Afoakwa E.O., Paterson A., Fowler M., Vieira J., et al. Crystallization of fats: Influence of minor components and additives. *JAOCS, J Am Oil Chem Soc* 2011; 117:1745–53. DOI: 10.1007/s11746-012-2049-3.
- [107] Smith K.W., Bhaggan K., Talbot G., Van Malssen K.F. Crystallization of fats: Influence of minor components and additives. *JAOCS, J Am Oil Chem Soc* 2011; 88:1085–101. DOI: 10.1007/s11746-011-1819-7.
- [108] Guo S., Song M., Gao X., Dong L., Hou T., Lin X., et al. Assembly pattern of multicomponent supramolecular oleogel composed of ceramide and lecithin in sunflower oil: Self-assembly or self-sorting? *Food Funct* 2020; 11:7651–60. DOI: 10.1039/d0fo00635a.
- [109] Ishibashi C., Hondoh H., Ueno S. Epitaxial growth of fat crystals on emulsifier crystals with different fatty acid moieties. *Cryst Growth Des* 2017; 17:6363–71. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01039.
- [110] Zhang M., Weiss R.G. Self-assembled networks and molecular gels derived from long-chain, naturally-occurring fatty acids. *J Braz Chem Soc* 2016; 27:239–55. DOI: 10.5935/0103-5053.20150247.
- [111] Sagiri S.S., Singh V.K., Pal K., Banerjee I., Basak P. Stearic acid based oleogels: A study on the molecular, thermal and mechanical properties. *Mater Sci Eng C* 2015; 48:688–99. DOI: 10.1016/j.msec.2014.12.018.
- [112] Callau M., Sow-Kébé K., Nicolas-Morgantini L., Fameau A.L. Effect of the ratio between behenyl alcohol and behenic acid on the oleogel properties. *J Colloid Interface Sci* 2020; 560:874–84. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.10.111.
- [113] Tamura T., Ichikawa M. Effect of lecithin on organogel formation of 12-hydroxystearic acid. *JAOCS, J Am Oil Chem Soc* 1997; 74:491–5. DOI: 10.1007/s11746-997-0170-5.
- [114] Bin Sintang M.D., Danthine S., Patel A.R., Rimaux T., Van De Walle D., Dewettinck K. Mixed surfactant systems of sucrose esters and lecithin as a synergistic approach for oil structuring. *J Colloid Interface Sci* 2017; 504:387–96. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.05.114.
- [115] Davidovich-Pinhas M., Barbut S., Marangoni A.G. The role of surfactants on ethylcellulose oleogel structure and mechanical properties. *Carbohydr Polym* 2015; 127:355–62. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.03.085.
- [116] Barson D.C. Surfactants in Personal Care Products and Decorative Cosmetics, Third

Edition. 2007. DOI: 10.1201/9781420016123.

- [117] Lonchamp P., Hartel R.W. Fat bloom in chocolate and compound coatings. *Eur J Lipid Sci Technol* 2004; 106:241–74. DOI: 10.1002/ejlt.200400938.
- [118] Daels E., Rigolle A., Raes K., De Block J., Foubert I. Monoglycerides, polyglycerol esters, lecithin, and their mixtures influence the onset of non-isothermal fat crystallization in a concentration dependent manner. *Eur J Lipid Sci Technol* 2015; 117:1745–53. DOI: 10.1002/ejlt.201400554.
- [119] Svanberg L. Fat Migration, Fat Bloom and Cracking in Chocolate Pralines. *SIK Rapp Nr 788*. 2009. DOI: 978-91-7290-279-4.
- [120] Dassanayake L.S.K., Kodali D.R., Ueno S. Formation of oleogels based on edible lipid materials. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2011; 16:432–9. DOI: 10.1016/j.cocis.2011.05.005.
- [121] Trujillo-Ramírez D., Lobato-Calleros C., Jaime Vernon-Carter E., Alvarez-Ramirez J. Cooling rate, sorbitan and glyceryl monostearate gelators elicit different microstructural, viscoelastic and textural properties in chia seed oleogels. *Food Res Int* 2019; 119:829–38. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.10.066.
- [122] De Oliveira G.M., Stahl M.A., Ribeiro A.P.B., Grimaldi R., Cardoso L.P., Kieckbusch T.G. Development of zero trans/low sat fat systems structured with sorbitan monostearate and fully hydrogenated canola oil. *Eur J Lipid Sci Technol* 2015; 117:1762–71. DOI: 10.1002/ejlt.201400559.
- [123] Ghan S.Y., Siow L.F., Tan C.P., Cheong K.W., Thoo Y.Y. Influence of Soya Lecithin, Sorbitan and Glyceryl Monostearate on Physicochemical Properties of Organogels. *Food Biophys* 2020; 15:386–95. DOI: 10.1007/s11483-020-09633-z.
- [124] Uvanesh K., Sagiri S.S., Senthilguru K., Pramanik K., Banerjee I., Anis A., et al. Effect of Span 60 on the Microstructure, Crystallization Kinetics, and Mechanical Properties of Stearic Acid Oleogels: An In-Depth Analysis. *J Food Sci* 2016; 81:E380–7. DOI: 10.1111/1750-3841.13170.
- [125] Schubert M.A., Schicke B.C., Müller-Goymann C.C. Thermal analysis of the crystallization and melting behavior of lipid matrices and lipid nanoparticles containing high amounts of lecithin. *Int J Pharm* 2005; 298:242–54. DOI: /10.1016/j.ijpharm.2005.04.014.
- [126] Shchipunov Y.A. Lecithin organogel. A micellar system with unique properties. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2001; 183–185:541–54. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00511-8.
- [127] Rigolle A., Gheysen L., Depypere F., Landuyt A., Van Den Abeele K., Foubert I. Lecithin influences cocoa butter crystallization depending on concentration and matrix. *Eur J Lipid Sci Technol* 2015; 117:1722–32. DOI: 10.1002/ejlt.201400555.
- [128] <http://www.bio-protocol.org/e1705> 2016;6:1–7.
- [129] Li J., Wang X., Zhang T., Wang C., Huang Z., Luo X., et al. A review on phospholipids and their main applications in drug delivery systems. *Asian J Pharm Sci* 2015; 10:81–98. DOI: 10.1016/j.ajps.2014.09.004.
- [130] Le N.T.T., Cao V.D., Nguyen T.N.Q., Le T.T.H., Tran T.T., Thi T.T.H. Soy lecithin-derived liposomal delivery systems: Surface modification and current applications. *Int J Mol Sci* 2019; 20. DOI: 10.3390/ijms20194706.

- [131] Nguyen Tuyet M., De Vrieze M., Van de Walle D., Van Hoed V., Lynen F., Dewettinck K. Analysis of glycolipids in vegetable lecithin with HPLC-ELSD. 13th Int Symp Hyphenated Tech Chromatogr Sep Technol 3rd Int Symp Hyphenated Tech Sample Prep (HTSP-3), B Abstr 2014:9000.
- [132] Sych T., Mély Y., Römer W. Lipid self-assembly and lectin-induced reorganization of the plasma membrane. *Philos Trans R Soc B Biol Sci* 2018; 373. DOI: 10.1098/rstb.2017.0117.
- [133] Bodennec M., Guo Q., Rousseau D. Molecular and microstructural characterization of lecithin-based oleogels made with vegetable oil. *RSC Adv* 2016; 6:47373–81. DOI: /10.1039/c6ra04324k.
- [134] Palazzo G. Wormlike reverse micelles. *Soft Matter* 2013; 9:10668–77. DOI: 10.1039/c3sm52193a.
- [135] Sagiri S.S., Rao K.J. Natural and bioderived molecular gelator-based oleogels and their applications. *Biopolym Formul Biomed Food Appl* 2020, 513–59. DOI: 10.1016/B978-0-12-816897-4.00022-9.
- [136] Davis T.R., Dimick P.S. Lipid composition of high-melting seed crystals formed during cocoa butter solidification. *J Am Oil Chem Soc* 1989; 66:1494–8.
- [137] Arruda D.H., Dimick P.S. Phospholipid composition of lipid seed crystal isolates from Ivory Coast cocoa butter. *J Am Oil Chem Soc* 1991; 68: 385–90.
- [138] Wang F., Liu Y., Jin Q. et al. Kinetic analysis of isothermal crystallization in hydrogenated palm kernel stearin with emulsifier mixtures. *Food Res Int* 2011;44:3021–5.
- [139] Vanhoutte B., Foubert I., Duplacie F., Huyghebaert A., Dewettinck K. Effect of phospholipids on isothermal crystallisation and fractionation of milk fat. *Eur J Lipid Sci Technol* 2002; 104:738–44.
- [140] Dhonsi D., Stapley A.G.F. The effect of shear rate, temperature, sugar and emulsifier on the tempering of cocoa butter. *J Food Eng* 2006; 77:936–42.
- [141] Aguilar-Zárate M., Macias-Rodriguez B.A., Toro-Vazquez J.F., Marangoni A.G. Engineering rheological properties of edible oleogels with ethylcellulose and lecithin. *Carbohydr Polym* 2019; 205:98–105. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.10.032.
- [142] Afoakwa E.O., Paterson A., Fowler M., Vieira J. Effects of tempering and fat crystallization behaviour on microstructure, mechanical properties and appearance in dark chocolate systems. *J Food Eng* 2008; 89:128–36.
- [143] Dhonsi D., Stapley A.G.F. The effect of shear rate, temperature, sugar and emulsifier on the tempering of cocoa butter. *J Food Eng* 2006; 77:936–42. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.08.022.
- [144] Matheson A.B., Dalkas G., Gromov A., Euston S.R., Clegg P.S. The development of phytosterol-lecithin mixed micelles and organogels. *Food Funct* 2017; 8:4547–54. DOI: 10.1039/C7FO01271C.
- [145] Quiñones-Jurado Z.V., Ávila-Orta C.A., Castillo-Reyes B.E., Mata-Padilla J.M., Hsiao B.S., Medellín-Rodríguez F.J., et al. Effect of sorbitol templates on the preferential crystallographic growth of isotactic polypropylene wax. *Crystals* 2018; 8. DOI: 10.3390/cryst8020059.
- [146] West R., Rousseau D. The role of nonfat ingredients on confectionery fat crystallization. *Crit Rev Food Sci Nutr* 2018; 58:1917–36. DOI: 10.1080/10408398.2017.1286293.

- [147] Binks B.P., Tyowua A.T. Oil-in-oil emulsions stabilised solely by solid particles. *Soft Matter* 2016; 12:876–87. DOI: 10.1039/c5sm02438b.
- [148] Wang J., Xie H., Guo Z., Guan L., Li Y. Improved thermal properties of paraffin wax by the addition of TiO₂ nanoparticles. *Appl Therm Eng* 2014; 73:1541–7. Doi: 10.1016/j.applthermaleng.2014.05.078.
- [149] Czarnecka-Komorowska D., Grzeskowiak K., Popielarski P., Barczewski M., Gawdzinska K., Poplawski M. Polyethylene wax modified by organoclay bentonite used in the lost-wax casting process: Processing-structure-property relationships. *Materials (Basel)* 2020; 13:1–22. DOI: 10.3390/ma13102255.
- [150] Beisebekov M.M., Serikpayeva S.B., Zhumagalieva S.N., Beisebekov M.K., Abilov Z.A., Kosmella S., et al. Interactions of bentonite clay in composite gels of non-ionic polymers with cationic surfactants and heavy metal ions. *Colloid Polym Sci* 2014; 293:633–9. DOI: 10.1007/s00396-014-3463-x.
- [151] Hegde R.R., Spruiell J.E., Bhat G.S. Different crystallization mechanisms in polypropylene-nanoclay nanocomposite with different weight percentage of nanoclay additives. *J Mater Res* 2012; 27:1360–71. DOI: 10.1557/jmr.2012.37.
- [152] Yao B.O., Li C., Yang F.E.I., Sun G. Isothermal crystallization properties and improved rheological performance of waxy crude oil using polyoctadecylacrylate - Modified montmorillonite composite as a pour point depressant. *Clays Clay Miner* 2018; 66:233–44. DOI: 10.1346/CCMN.2018.064095.
- [153] Al-Sabagh A.M., Betiha M.A., Osman D.I., Hashim A.I., El-Sukkary M.M., Mahmoud T. A new covalent strategy for functionalized montmorillonite-poly(methyl methacrylate) for improving the flowability of crude oil. *RSC Adv* 2016; 6:109460–72. DOI: 10.1039/c6ra21319g.
- [154] Pu G., Wang J., Severtson S.J. Properties of paraffin wax/montmorillonite nanocomposite coatings. 2007 NSTI Nanotechnol Conf Trade Show - NSTI Nanotech 2007, *Tech Proc* 2007; 2:112–5.
- [155] Zhao H., Young A.K., James B.J. Effects of Fat Polymorphic Transformation and Nonfat Particle Size Distribution on the Surface Changes of Untempered Model Chocolate, Based on Solid Cocoa Mass. *J Food Sci* 2018; 83:998–1004. DOI: 10.1111/1750-3841.14108.
- [156] Jin J., Hartel R.W. Accelerated Fat Bloom in Chocolate Model Systems: Solid Fat Content and Temperature Fluctuation Frequency. *JAOCs, J Am Oil Chem Soc* 2015; 92:1473–81. DOI: 10.1007/s11746-015-2709-1.
- [157] Yang F., Zhao Y., Sjöblom J., Li C., Paso K.G. Polymeric Wax Inhibitors and Pour Point Depressants for Waxy Crude Oils: A Critical Review. *J Dispers Sci Technol* 2015; 36:213–25. DOI: 10.1080/01932691.2014.901917.
- [158] Rehan M., Nizami A.S., Taylan O., Al-Sasi B.O., Demirbas A. Determination of wax content in crude oil. *Pet Sci Technol* 2016; 34:799–804. DOI: 10.1080/10916466.2016.1169287.
- [159] Ragunathan T., Husin H., Wood C.D. Wax formation mechanisms, wax chemical inhibitors and factors affecting chemical inhibition. *Appl Sci* 2020; 10:1–18. DOI: 10.3390/app10020479.
- [160] Li N., Mao G.L., Shi X.Z., Tian S.W., Liu Y. Advances in the research of polymeric pour point depressant for waxy crude oil. *J Dispers Sci Technol* 2018; 39:1165–71. DOI:

10.1080/01932691.2017.1385484.

- [161] Wei B. Recent advances on mitigating wax problem using polymeric wax crystal modifier. *J Pet Explor Prod Technol* 2015; 5:391–401. DOI: 10.1007/s13202-014-0146-6.
- [162] Nagazi M.Y., Dieudonné-George P., Brambilla G., Meunier G., Cipelletti L. Phase transitions in polymorphic materials probed using space-resolved diffusing wave spectroscopy. *Soft Matter* 2018; 14:6439–48. DOI: 10.1039/c8sm00911b.
- [163] Doan C.D., Tavernier I., Sintang Bin M.D., Danthine S., Van de Walle D., Rimaux T, et al. Crystallization and Gelation Behavior of Low- and High Melting Waxes in Rice Bran Oil: a Case-Study on Berry Wax and Sunflower Wax. *Food Biophys* 2017; 12:97–108. DOI: 10.1007/s11483-016-9467-y.
- [164] Petersson M., Gustafson I., Stading M. Ageing of two petroleum waxes. *J Mater Sci* 2008; 43:1859–68. DOI: 10.1007/s10853-007-2416-x.
- [165] Nissim G., Kiyotaka S. Crystallization processes in fats and lipid system. 2001.
- [166] Morante N. Sweating in Lip Products. *Cosmet Sci Technol* 2009:178.
- [167] Paquin F., Rivnay J., Salleo A., Stingelin N., Silva C. Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors. *J Mater Chem C* 2015; 3:10715–22. DOI: 10.1039/b000000x.
- [168] Sulenta T. Pomadka-nie taka prosta receptura jakby się wydawało. *Świat Przem Kosmet* 2014; 4:20–5.
- [169] Morante N. Cosmetic Science Technology. Sweating Lip Prod 2009:178.
- [170] Manning D.M., Dimick P.S. Crystal Morphology of Cocoa Butter. *Food Microstruct* 1985; 4:249–65.
- [171] Bui L.T.T., Coad R. Military ration chocolate: The effect of simulated tropical storage on sensory quality, structure and bloom formation. *Food Chem* 2014; 160:365–70. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.03.084.
- [172] Martins I.S. Oleogelation as a strategy to prevent migration-induced fat bloom 2017.
- [173] Ali A., Selamat J., Che Man Y.B., Suria A.M. Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate. *Food Chem* 2001; 72:491–7. DOI: 10.1016/S0308-8146(00)00271-5.
- [174] Kardas M., Grochowska-Niedworok E. Roznicowa kalorymetria skaningowa jako metoda termooanalityczna stosowana w farmacji i analizie zywnosci. *Bromatol i Chem Toksykol* 2009; 42:224–30.
- [175] Weldon D.G. Differential scanning calorimetry. vol. 31. 2014. DOI: 10.3139/9781569906446.007.
- [176] Pielichowski K., Flejtuch K. Zastosowanie modulowanej różnicowej kalorymetrii skaningowej (MDSC) w badaniach właściwości polimerów. *Polimery* 2002; 47:784–92.
- [177] Leyva-Porras C., Cruz-Alcantar P., Espinosa-Sol V., Saavedra-Leos M.Z. Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning. *Polymers (Basel)* 2019; 12:1–21.
- [178] Pan S., Germann N. Thermal and mechanical properties of industrial benchmark lipstick

- prototypes. *Thermochim Acta* 2019; 679:178332. DOI: 10.1016/j.tca.2019.178332.
- [179] Pan S., Germann N. Mechanical response of industrial benchmark lipsticks under large-scale deformations. *Acta Mech* 2020; 231:3031–42. DOI: 10.1007/s00707-020-02691-x.
- [180] Cadwallader D.E. Stability Testing, Its Role in Pre_Formulation and Formulation of Cosmetic Products. *Cosmetics&Toiletries* 1989; 104:87–102.
- [181] Rieger M.M. *Harry's Cosmeticology*, 8th edition..
- [182] Testing S. *The Fundamentals of Stability Testing*. 1992.
- [183] IFSCC Monograph #2. *The Fundamentals of Stability Testing*. 1995.
- [184] Firlik S., Borycki J., Molenda J. Porównanie metod wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej polimerowych powłok orientujących ciekłe kryształy. *Chemik* 2010; 64:238–45.
- [185] Liber-Kneć A., Łagan S. Zastosowanie pomiarów kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej do charakterystyki powierzchni polimerów wykorzystywanych w medycynie. *Polym Med* 2014; 44:29–37.
- [186] Laudanska-Maj A., Gadomska-Gajadur A. Wewnętrzne życie szminki – wpływ wosków i olejów na stabilność kosmetyków w formie sztyftu 2020; 23:18–22.
- [187] Wang F.C., Miyazaki Y., Marangoni A.G. Nanostructured Oil in Cosmetic Paraffin Waxes. *Cryst Growth Des* 2018; 18:2677–80. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00042.
- [188] Razul M.S.G., MacDougall C.J., Hanna C.B., Marangoni A.G., Peyronel F., Papp-Szabo E, et al. Oil binding capacities of triacylglycerol crystalline nanoplatelets: Nanoscale models of tristearin solids in liquid triolein. *Food Funct* 2014; 5:2501–8. DOI: 10.1039/c3fo60654f.
- [189] Avendaño-Vásquez G., De la Peña-Gil A., Charó-Alvarado M.E., Charó-Alonso M.A., Toro-Vazquez J.F. Self-Assembly of Symmetrical and Asymmetrical Alkyl Esters in the Neat State and in Oleogels. *Front Sustain Food Syst* 2020; 4:1–21. DOI: 10.3389/fsufs.2020.00132.
- [190] Zhang Y., Adams M.J., Zhang Z., Vidoni O., Leuenberger B.H., Achkar J. Plasticisation of carnauba wax with generally recognised as safe (GRAS) additives. *Polymer (Guildf)* 2016; 86:208–19. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.01.033.
- [191] Pernetti M., van Malssen K., Kalnin D., Flöter E. Structuring edible oil with lecithin and sorbitan tri-stearate. *Food Hydrocoll* 2007; 21:855–61. DOI: /10.1016/j.foodhyd.2006.10.023.
- [192] Ensikat H.J., Boese M., Mader W., Barthlott W., Koch K. Crystallinity of plant epicuticular waxes: electron and X-ray diffraction studies. *Chem Phys Lipids* 2006; 144:45–59. DOI:10.1016/j.chemphyslip.2006.06.016.
- [193] Koch K., Ensikat H.J. The hydrophobic coatings of plant surfaces: Epicuticular wax crystals and their morphologies, crystallinity and molecular self-assembly. *Micron* 2008; 39:759–72. DOI: 10.1016/j.micron.2007.11.010.
- [194] Andrushchenko V., Pohle W. Influence of the hydrophobic domain on the self-assembly and hydrogen bonding of hydroxy-amphiphiles. *Phys Chem Chem Phys* 2019; 21:11242–58. DOI: 10.1039/c9cp01475f.

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Udział procentowy różnych kategorii kosmetyków do makijażu (Mintel 2018–2019, Euromonitor 2018).....	20
Rysunek 2. Skład szminki	21
Rysunek 3. Obrazy SEM matrycy woskowej w szmince[11]; temperatura krystalizacji: a) -15°C b) temperatura pokojowa, c) 50°C; Struktura sztyftu w przekroju[12].....	22
Rysunek 4. Skład procentowy poszczególnych wosków[19]	24
Rysunek 5. Struktura "domku z kart" z krystalicznych płytek n-alkanów[23].....	25
Rysunek 6. Pigmenty nieorganiczne stosowane w kosmetykach kolorowych[39].....	34
Rysunek 7. Pigmenty organiczne stosowane w kosmetykach kolorowych.[39].....	34
Rysunek 8. Powierzchnia pigmentu nieorganicznego[39].....	35
Rysunek 9. Struktura pigmentu perłowego (wg. Teikoku Printing Inks Mfg.Co. Ltd)	35
Rysunek 10. Obraz SEM płytki miki pokrytej TiO ₂ (Merck)[43]	36
Rysunek 11. Schemat produkcyjny szminek i produktów sztyftowych.....	38
Rysunek 12. Wylewnica do ręcznego konfekcjonowania z 96 gniazdami [Shanghai Gieni Industry Co.,Ltd]	40
Rysunek 13. Forma aluminiowa [materiały własne].....	40
Rysunek 14. Forma silikonowa [Cosmatic S.r.l.]	41
Rysunek 15. Wady sztyftów powstałe w procesie konfekcji[51]	43
Rysunek 16. Hierarchia sieci krystalicznej na przykładzie tłuszczu (triglicerydy)[10].....	45
Rysunek 17. Schemat budowy polimeru supramolekularnego[72]	49
Rysunek 18. Proces krystalizacji lipidów[19].....	51
Rysunek 19. Formy krystaliczne lipidów[93]	53
Rysunek 20. Mechanizm żelowania kwasu stearynowego w oleju[111]	59
Rysunek 21. Możliwe ułożenie cząsteczek kwasu 12-hydroksystearynowego[25].....	61
Rysunek 22. Właściwości emulgatorów w zależności od wartości HLB[46].....	62
Rysunek 23. Mechanizmy działania emulgatorów[52].....	63
Rysunek 24. Krystalizacja emulgatora w DBL (a) i SCL (b)[86].....	63
Rysunek 25. Wzrost kryształów a) palmitynianu sorbitanu z podobnymi w strukturze triglicerydami oleju palmowego (wzrost epitaksjalny), b) trójbehenianu sorbitanu z triglicerydami z oleju palmowego (heterogenna krystalizacja cząsteczek niekompatybilnych)[109]	64
Rysunek 26. Przykładowy ester sacharozy (Sisterna).....	65
Rysunek 27. a) poliglicerol, b) kwas z oleju rycynowego, c) polirycynooleinian poliglicerolu[54].....	66
Rysunek 28. Monostearynian sorbitanu SMS (Sigma Aldrich).....	66
Rysunek 29. Struktura fosfolipidu [128].....	69
Rysunek 30. Podstawowe składniki lecytyny[130].....	70
Rysunek 31. Geometryczne kształty fosfolipidów, struktury tworzone w wodzie.[132]	71
Rysunek 32. Micele lecytyny w zależności od medium[135].....	73
Rysunek 33. Struktura lipidowego oleożelu (LOG) i emulsyjnego lipidowego oleożelu (LOGE)[70].....	76
Rysunek 34. Rurka utworzona przez 60:40 γ -oryzanol i β -sitoserol w oleju	77
Rysunek 35. Wpływ polarności powierzchni na ułożenie cząsteczek w krystalizującym wosku[100].....	78
Rysunek 36. Orientacja cząsteczek triglicerydów na różnych podłożach[146].....	78
Rysunek 37. Krystalizacja polipropylenu w obecności nanoglinki [151].....	80

Rysunek 38. Jedna z teorii tłumacząca efekt „fat bloomig”[167].....	87
Rysunek 39. Analizator tekstury TA. XT plus firmy Stable Micro Systems.....	92
Rysunek 40. XRD wosków: a) ryżowy, b) słonecznikowy, c) candelilla, d) carnauba [35] ...	93
Rysunek 41. Kropla cieczy na powierzchni ciała stałego	116
Rysunek 42. Urządzenie do pomiaru wytrzymałości sztyftu na złamanie metodą łamacza..	118
Rysunek 43. a) wybrana szminka do badań (materiały firmy Bell PPHU), b) obraz powierzchni sztyftu bez efektu synerezy i kwitnienia lipidów (mikroskop Hirox, powiększenie x20)	121
Rysunek 44. Obrazy SEM wykwitów tłuszczowych na powierzchni sztyftu po 24 h kondycjonowaniu w ciekłym azocie.	122
Rysunek 45 Obrazy z mikroskopu optycznego Hirox: 1a, b) synereza, krople oleju na powierzchni sztyftu (powiększenie x100); 2a, 2b, 3a, 3b) wykwyty tłuszczowe na powierzchni sztyftu (2a powiększenie x80, 2b powiększenie x160, 3a, b powiększenie x50).	123
Rysunek 46. Schemat badania próbek metodą przyspieszoną (w cyklerze)	125
Rysunek 47 Schemat standardowego badania starzeniowego sztyftów (metoda cieplarki) ..	126
Rysunek 48. Termogramy DSC próbki odniesienia (I grzanie, chłodzenie, II grzanie)	128
Rysunek 49. Pomiar krystaliczności (WAXS) szminki odniesienia, w różnym czasie od zastygnięcia (temperatura pomiaru 25°C).....	129
Rysunek 50. Pomiar krystaliczności szminki odniesienia w różnych temperaturach.....	130
Rysunek 51. Przypisanie etapów produkcji i starzenia szminki do poszczególnych procedur DSC	131
Rysunek 52. Schemat pomiarów DSC obrazujący badania zmian w strukturze szminki w czasie od 1 h do 3 miesięcy od zastygnięcia sztyftu.	132
Rysunek 53. Porównanie zmiany entalpii i temperatury maksimum głównego sygnału w zależności od czasu od zastygnięcia sztyftu.....	132
Rysunek 54. Termogramy I grzania szminki odniesienia po a) 0 h od zastygnięcia (II grzanie), b) 1 h od zastygnięcia, c) 2 h od zastygnięcia, d) po 3 h od zastygnięcia, e) po 21 h od zastygnięcia, f) po 3 miesiącach.....	133
Rysunek 55. Różnice w składach szminek „0”, WAX1, WAX2, WAX3, WAX4.....	136
Rysunek 56. Termogramy DSC próbek: odniesienia („0”), z woskiem mikrokrystalicznym (WAX1) i woskiem candelilla (WAX2)	137
Rysunek 57. Termogramy DSC próbek „0” i WAX3	139
Rysunek 58. Termogramy DSC próbek „0” i WAX4	141
Rysunek 59. Różnice w składzie fazy olejowej próbek „0”, OIL1, OIL2	142
Rysunek 60. Schemat wiązania oleju przez warstwy wosku parafinowego[187].....	142
Rysunek 61. Termogramy próbek: odniesienia „0”, OIL1 i OIL2.....	143
Rysunek 62. Różnice w składach próbek OIL1, OIL1LEC, OIL2, OIL2LEC	145
Rysunek 63. Termogramy DSC próbek OIL1LEC) i OIL2LEC	146
Rysunek 64. Powierzchnia pomadek po testach starzeniowych metodą cieplarki	150
Rysunek 65. Kąty zwilżania próbek z różnym stężeniem lecytyny	152
Rysunek 66. Obrazy powierzchni szminki LEC0,5% (kolejno od lewej rodzaj cieczy pomiarowej: woda, diiodometan).....	152
Rysunek 67. Składowa polarna, dyspersyjna oraz SEP próbek z różnym stężeniem lecytyny	153
Rysunek 68. Obrazowanie objętości szminki w trybie maksymalnej intensywności metodą mikrotomografii rentgenowskiej	155
Rysunek 69. Obrazowanie objętości szminki w trybie minimalnej intensywności projekcji (uwidacznia pory i obszary o obniżonej gęstości).....	155

Rysunek 70. Termogramy I grzania szminek „0”, LEC0,5%, LEC2%	156
Rysunek 71. Termogramy szminek LEC2%, LEC0,5%, LEC10%.	157
Rysunek 72. Entalpie przemiany próbek o różnym stężeniu lecytyny	159
Rysunek 73. Modulowana skaningowa kalorymetria różnicowa szminki LEC2%	160
Rysunek 74. Różnice odporności szminek 1 tydzień po zastygnięciu (V2) i po 3 miesiącach od zastygnięcia	161
Rysunek 75. XRD szminki „0” i LEC2% pozbawionej pigmentów i wypełniaczy, masy świeżo wylana i dwa tygodnie później	162
Rysunek 76. Obrazy SEM szminek: odniesienia, LEC0,5%, LEC1%, LEC2% i LEC10%..	164
Rysunek 77. Zależność lepkości od temperatury próbki odniesienia i z 2% dodatkiem lecytyny	165
Rysunek 78. Kąt fazowy w zależności od temperatury próbek „0” i LEC2%	165
Rysunek 79. Zestawienie wartości siły (F[N]) potrzebnej do złamania sztyftów z dodatkiem pochodnych stearynowych	168
Rysunek 80. Schematyczny model krystalizacji wosków[190]	168
Rysunek 81. Zestawienie składowych dyspersyjnych, polarnych, SEP sztyftów z pochodnymi stearynowymi	169
Rysunek 82. Termogram DSC I grzania DST3 i DST4	171
Rysunek 83. a) Termogram II grzania b) Termogram I grzania	171
Rysunek 84. Porównanie entalpii przemian w DSC szminek z pochodnymi stearynowymi	172
Rysunek 85. Zależność lepkości szminek z pochodnymi stearynowymi od temperatury	173
Rysunek 86. Zależność kąta fazowego szminek z pochodnymi stearynowymi od temperatury	174
Rysunek 87 Termogramy a), d) I grzanie, b), e) chłodzenie, c), f) II grzanie	176
Rysunek 88. Porównanie entalpii przemian zachodzących w szminkach „0”, POL1, HEC1	177
Rysunek 89. Obrazy z mikroskopu SEM próbek HEC1 i POL1 w powiększeniu 100-krotnym	178
Rysunek 90. Porównanie składowych dyspersyjnych i polarnych próbek szminek z zagęstnikami (HEC1, POL1, „0”)	180
Rysunek 91. Zależność lepkości od temperatury próbek HEC1 i POL1 oraz odniesienia „0”	181
Rysunek 92. Zależność kąta fazowego od temperatury próbek HEC1 i POL1 oraz odniesienia „0”	181
Rysunek 93. Porównanie wytrzymałości na złamanie poszczególnych sztyftów z dodatkiem mikrowypełniaczy	191
Rysunek 94. Obrazy SEM przełamów próbek szminek z różnymi mikrowypełniaczami.....	192
Rysunek 95. Krople cieczy pomiarowych na powierzchni szminki MKW2 (Fiberlon 931-D1-S) a) woda b) diiodometan	193
Rysunek 96. Porównanie wartości SEP, składowych dyspersyjnych i polarnych szminek z różnymi wypełniaczami	195
Rysunek 97. Zestawienie termogramów DSC szminek z wybranymi wypełniaczami.....	196
Rysunek 98. Porównanie zależności lepkości od temperatury badanych mas z mikrowypełniaczami	197
Rysunek 99. Zestawienie pomiarów kąta fazowego w zależności od temperatury badanych mas.	198
Rysunek 100. Obrazy powierzchni szminek przed i w trakcie testów starzeniowych.....	201

Rysunek 101. Porównanie entalpii poszczególnych przemian w próbkach z dodatkami amfifilowymi.....	203
Rysunek 102. Zestawienie entalpii przemian w poszczególnych próbkach z dodatkami amififilowymi.....	203
Rysunek 103. Zestawienie temperatur maksymalnych głównego sygnału w DSC szminek z dodatkami amfifilowymi	206
Rysunek 104. Porównanie wyników odporności mechanicznej sztyftów z dodatkami amfifilowymi.....	208
Rysunek 105. Porównanie wartości składowej: dyspersyjnej i polarnej oraz SEP sztyftów z dodatkami amfifilowymi	210
Rysunek 106. Obrazy SEM powierzchni sztyftów z wytypowanymi dodatkami amfifilowymi	212
Rysunek 107. Próbki szminek z dodatkami amfifilowymi po napyleniu złotem.....	212
Rysunek 108. Zależność lepkości od temperatury wybranych mas kosmetycznych z dodatkami amfifilowymi.....	213
Rysunek 109. Zależność kąta fazowego od temperatury wybranych mas kosmetycznych z dodatkami amfifilowymi	214
Rysunek 110. Zdjęcia próbki STR7 wykonane mikroskopem HIROX podczas testów starzeniowych m. cieplarki i cyklera	216
Rysunek 111. Zdjęcia próbki kontrolnej STR7 wykonane mikroskopem optycznym HIROX po 3 miesiącach	217
Rysunek 112. Porównanie entalpii przemian próbek z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi	218
Rysunek 113. Porównanie entalpii przemian w każdej próbce z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi	219
Rysunek 114. Porównanie temperatur maksymalnych głównego sygnału w przemianach w DSC szminek z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi.....	220
Rysunek 115. Porównanie wyników odporności mechanicznej sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi.....	221
Rysunek 116. Zestawienie wartości składowej dyspersyjnej i polarnej oraz SEP sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi	222
Rysunek 117. Obrazy SEM powierzchni próbek z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi	226
Rysunek 118. Zależność lepkości od temperatury wybranych mas kosmetycznych z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi.....	227
Rysunek 119. Zależność kąta fazowego od temperatury wybranych mas kosmetycznych z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi	228
Rysunek 120. Zestawienie entalpii przemian topnienia i krystalizacji najstabilniejszych próbek	229
Rysunek 121. Porównanie entalpii I i II grzania i chłodzenia najstabilniejszych próbek.....	229
Rysunek 122. Porównanie temperatur maksimum głównego sygnału najstabilniejszych sztyftów	230
Rysunek 123. Porównanie termogramów DSC najstabilniejszych próbek z próbką odniesienia	232
Rysunek 124. Zestawienie wyników odporności mechanicznej próbek o najlepszej stabilności	233

Rysunek 125. Porównanie składowych: dyspersyjna i polarna oraz SEP najstabilniejszych próbek.....	235
Rysunek 126. Porównanie zależności lepkości od temperatury wybranych próbek.....	236
Rysunek 127. Zestawienie pomiarów kąta fazowego od temperatury wybranych próbek....	236
Rysunek 128. Wosk parafinowy a) warstwy krystaliczne b) model pojedynczej warstwy cząsteczek wosku, grubość warstwy odpowiada długości cząsteczki[192].....	238
Rysunek 129. Krystalizacja emulgatora w DBL (a) i SCL (b)[86].....	240
Rysunek 130. Współkrystalizacja dodatku z matrycą szminki, ustawienie DCL proponowane dla emulgatorów: Sorbitan Trioleate, Sorbitan Tristearate, Lecithin.....	240
Rysunek 131. Współkrystalizacja dodatku z matrycą szminki, ustawienie SCL proponowane dla emulgatora: Sorbitan Stearate	241
Rysunek 132. Proponowany układ RDCL przy współkrystalizacji dla Sucrose Distearate i Sucrose Tristearate	242

SPIS TABEL

Tabela 1. Porównanie właściwości wybranych wosków oraz ich wpływu na synerezę.....	26
Tabela 2. Skład lecytyny	69
Tabela 3 Zestawienie zastosowanych materiałów i odczynników	98
Tabela 4. Formułacja szminki odniesienia „0”	101
Tabela 5. Skład szminek z dodatkiem 0,5%, 1%, 2% lecytyny EMULMETIK 100, 320, 950	103
Tabela 6. Skład szminki z pigmentami otoczkowanymi lecytyną	104
Tabela 7. Skład szminek ze zmienionymi surowcami w fazie woskowej	106
Tabela 8. Skład szminek ze zmienionymi surowcami fazy olejowej.....	108
Tabela 9. Skład szminek z dodatkami amfifilowymi i pochodnymi stearynowymi	110
Tabela 10. Receptura szminek z mikrowypełniaczami	111
Tabela 11. Skład szminki z gliną hektorytową	113
Tabela 12. Skład szminki z dodatkiem polisacharydów	114
Tabela 13. Wartości literaturowe składowej dyspersyjnej i polarnej cieczy pomiarowych ..	116
Tabela 14. Wpływ temperatury masy szminkotwórczej i wylewnicy na jakość sztyftu.....	124
Tabela 15. Wyniki badań metodą przyspieszoną (w cyklerze) szminki odniesienia otrzymanej w różnych temperaturach	125
Tabela 16. Wyniki badań standardowego starzenia (m. cieplarki) szminki wyjściowej otrzymanej w różnych temperaturach	126
Tabela 17. Porównanie zmian zachodzących w sztyfcie w czasie ze zmianami w termogramach DSC	135
Tabela 18. Porównanie entalpii przemian próbek: „0”, WAX1, WAX2	138
Tabela 19. Zestawienie wartości entalpii przemian szminki odniesienia „0”, OIL1 i OIL2 .	144
Tabela 20. Zestawienie entalpii przemian próbek: OIL1, OIL2, OIL1LEC, OIL2LEC.....	145
Tabela 21. Charakterystyka lecytyn dodawanych do mas produktów sztyftowych	147
Tabela 22. Stężenia fosfolipidów w odolejonej lecytynie sojowej[7]	147
Tabela 23 Zawartość procentowa kwasów tłuszczowych w lecytynie sojowej[7]	148
Tabela 24. Wyniki badań szminek z dodatkiem lecytyny (metoda cyklera)	149
Tabela 25. Wyniki badań szminek z dodatkiem lecytyny (metoda cieplarki)	149
Tabela 26. Wyniki badań szminek z dodatkiem pigmentów otoczkowanych lecytyną (metoda cyklera).....	150

Tabela 27. Wyniki badań szminek z dodatkiem pigmentów otoczonych lecytyną (metoda cieplarki).....	151
Tabela 28. Średnie wartości kątów zwilżania: wodą i diiodometanem próbek z różną zawartością lecytyny	151
Tabela 29. Wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) szminek z dodatkiem lecytyny	153
Tabela 30. Porównanie wartości entalpii przemian (I grzania, chłodzenia, II grzania) szminek odniesienia i z różną zawartością lecytyny.	158
Tabela 31. Wyniki testu odporności mechanicznej próbek po 1 tygodniu od zastygnięcia...	160
Tabela 32. Wyniki testu odporności mechanicznej po 3 miesiącach od zastygnięcia	160
Tabela 33. Wybrane do badań pochodne stearynowe	166
Tabela 34. Wyniki testów starzeniowych sztyftów z dodatkiem pochodnych stearynowych	167
Tabela 35. Wyniki łamacza prób z pochodnymi stearynowymi	167
Tabela 36. Kąt zwilżania, składowa dyspersyjna i polarna, SEP sztyftów z pochodnymi stearynowymi	170
Tabela 37. Zestawienie entalpii przemian próbek z dodatkiem pochodnych stearynowych ..	172
Tabela 38. Właściwości dodatków: Rheopearl ISK i KL oraz Bentone 38V	175
Tabela 39. Wyniki testów przyspieszonego starzenia (m. cyklera) i standardowych (m. cieplarki) szminek z dodatkiem Bentone 38 V i Rheoperal ISK	175
Tabela 40. Entalpie przemian w DSC szminek z Bentone 38V i Rheopearl ISK2	177
Tabela 41. Wyniki odporności mechanicznej sztyftów z wytypowanymi zagęstnikami.....	179
Tabela 42. Zestawienie wyników składowych: dyspersyjnych i polarnych oraz SEP sztyftów z wytypowanymi zagęstnikami.....	179
Tabela 43. Zestawienie zastosowanych wypełniaczy, zdjęcia z materiałów producentów ...	183
Tabela 44. Zastosowane mieszaniny wypełniaczy do przygotowania szminek.....	187
Tabela 45. Zestawienie wyników testu metodą cieplarki i cyklera szminek z różnymi kształtami wypełniacza.....	188
Tabela 46. Zestawienie wyników pomiarów odporności na złamanie wykonanych szminek z dodatkiem mikrowypełniaczy	190
Tabela 47. Zestawienie pomiarów kąta zwilżania wodą i diiodometanem oraz obliczone składowe dyspersyjne i polarne oraz SEP szminek z różnymi wypełniaczami	194
Tabela 48. Dodatki amfifilowe użyte w poszczególnych masach kosmetycznych.....	199
Tabela 49. Porównanie wyników z testów starzeniowych metodą cieplarki i cyklera szminek z dodatkami amfifilowymi	200
Tabela 50. Zestawienie entalpii przemian próbek z dodatkami amfifilowymi	202
Tabela 51. Zestawienie maksymalnych temperatur przemian próbek z dodatkami amfifilowymi obserwowanych w DSC	205
Tabela 52. Wyniki odporności mechanicznej sztyftów z dodatkami amfifilowymi.....	207
Tabela 53. Porównanie składowych: dyspersyjnej i polarnej oraz SEP sztyftów z dodatkami amfifilowymi	209
Tabela 54. Charakterystyka zastosowanych składników amfifilowych z ogonem stearynowym	214
Tabela 55. Porównanie wyników z testów starzeniowych sztyftów z dodatkami amfifilowych pochodnych stearynowych metodą cieplarki i cyklera	215
Tabela 56. Zestawienie wartości entalpii przemian próbek z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi	218

Tabela 57. Porównanie temperatur maksymalnych przemian obserwowanych w DSC próbek z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi	220
Tabela 58. Wyniki z testu odporności mechanicznej sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi	221
Tabela 59. Porównanie składowych: dyspersyjnej i polarnej oraz SEP sztyftów z amfifilowymi pochodnymi stearynowymi	223
Tabela 60. Zestawienie entalpii przemian najbardziej stabilnych próbek	229
Tabela 61. Porównanie temperatur maksimum głównego sygnału najstabilniejszych sztyftów	230
Tabela 62. Odporność mechaniczna próbek z najlepszą stabilnością	233
Tabela 63. Porównanie kątów zwilżania, składowych: dyspersyjnej i polarnej oraz SEP najstabilniejszych próbek	234
Tabela 64. Właściwości wybranych dodatków wg PubCHEM	239
Tabela 65. Porównanie głównych składników receptur produktów: odniesienia i wdrożonych w firmie Bell.....	242
Tabela 66. Wyniki testów starzeniowych metodą cyklera i cieplarki wdrożonych formułacji	243

SPIS DOROBKU NAUKOWEGO

Patenty:

- 1) Hebdzyński M.; Pałyska K. Laudanska-Maj A. „*Kompozycja dodatku do lakieru i jej zastosowanie*”, 2017.
- 2) J. Przybylski, K. Sylwestrzak, W. Sarna, K. Pałyska, Laudanska-Maj A, Kozakiewicz J. „*Sposób addytywnego wytwarzania kosmetyków za pomocą drukarki 3D*”, 2017.

Artykuły:

- 1) Laudanska-Maj A, Gadomska-Gajadthur A. „*Wewnętrzne życie szminki – wpływ wosków i olejów na stabilność kosmetyków w formie sztyft*”, Polish Journal of Cosmetology 2020;23:18–22
- 2) Laudanska-Maj A, Ruskowski P, Gadomska-Gajadthur A. „*Nowe możliwości w recepturowaniu kosmetyków do makijażu przez zastosowanie pigmentów o zmodyfikowanej powierzchni*”, Polish Journal of Cosmetology 2018;21(2):135–138
- 3) Nalepa M, Laudanska-Maj A, Gadomska-Gajadthur A, „*Otrzymywanie kosmetyków prasowanych*”, Polish Journal of Cosmetology, 2020, 23(2), 77-82
- 4) Walkowiak K, Laudanska-Maj A, Gadomska-Gajadthur A, „*Krótką rozprawą o szmince – niezbędniku damskiej torebki*”, Polish Journal of Cosmetology, 2019, 22(4), 277–283
- 5) Nalepa M, Laudanska-Maj A, Gadomska-Gajadthur A, „*Kosmetyki proszkowe – rutyna czy wyzwanie*”, Polish Journal of Cosmetology 2019, 22 (2), 98-102
- 6) Laudanska-Maj A, Wrzecionek M, Ruśkowski P, Gadomska-Gajadthur A, „*Zastosowanie surowców polimerowych w produktach do makijażu*”, Polish Journal of Cosmetology 2018, 21(4), 323-326
- 7) Laudanska-Maj A, Walkowiak K, Ciupinski L, Jaroszewicz J, Swieszkowski W, Gadomska-Gajadthur A, „*How to stop syneresis? Lecithin - an ingredient improving the wax lattice in lipstick*”, (w przygotowaniu)

Konferencje:

- 1) Walkowiak K, Laudanska-Maj A, Gadomska-Gajadthur A, „*Wpływ lecytyny na stabilność sztyftowych produktów kosmetycznych*”, HPCI CEE 2020, Warszawa (sesja posterowa online)
- 2) Kotlewska M, Laudanska-Maj A, Głowczyk-Zubek J, Wielechowska M, Korzeniowska E, „*Ocena efektywności działania substancji aktywnych w kosmetykach do makijażu na przykładzie niacynamidu*”, HPCI CEE 2020, Warszawa (sesja posterowa online)
- 3) Wrzecionek M, Laudanska-Maj A, Żatkiewicz M, Więclaw M, Szymaniak M, Gadomska-Gajadthur A, „*Syneresis of stick cosmetic products*”, XII Copernican International Young Scientists Conference, 28-29.06.2018 (sesja posterowa)