POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Nauki inżynieryjno-techniczne
INŻYNIERIA CHEMICZNA

Rozprawa doktorska

mgr inż. Magdalena Beata Nalepa

Opracowanie technologii otrzymywania kosmetycznych produktów proszkowych o zwiększonej twardości

Promotor
dr hab. inż. Agnieszka Gadomska-Gajadhur, prof. uczelni

Promotor pomocniczy
dr inż. Anna Laudańska-Maj

WARSZAWA 2023

Praca została wykonana oraz sfinansowana w ramach projektu
Doktorat wdrożeniowy II edycja.

Chciałabym złożyć serdeczne podziękowania:

dr hab. inż. Agnieszce Gadomskiej-Gajadhur, prof. uczelni
za okazaną życzliwość, wsparcie i poświęcony czas, a także za nieocenioną pomoc w formułowaniu myśli naukowych na każdym etapie powstawania niniejszej rozprawy.

dr inż. Annie Laudańskiej-Maj
za nieszablonowe podejście do rozwoju pracowników, inspirację do badań, cenne wskazówki, wsparcie i poświęcony czas.

Panu Krzysztofowi Pałysce
za możliwość zrealizowania niniejszej rozprawy doktorskiej.

mgr inż. Judycie Dulnik, ***dr inż. Magdalenie Kobielarz***, ***mgr inż. Piotrowi Denisowi***, ***dr inż. Pawłowi Falkowskiemu***, ***dr inż. Maciejowi Spychalskiemu***, ***dr hab. inż. Tomaszowi Gołofitowi***, ***prof. uczelni*** *za poświęcony czas i możliwość wykonania badań naukowych do niniejszej rozprawy.*

inż. Joannie Howis, ***mgr inż. Wiktorii Kolec***, ***mgr inż. Natalii Mróz***, ***mgr inż. Annie Kołakowskiej***, ***inż. Annie Cieślak*** *oraz* ***mgr inż. Krzysztofowi Kolankowskiemu*** *i* ***mgr inż. Michałowi Wrzecionkowi*** *za życzliwość i pomoc w trakcie realizacji niniejszej rozprawy, a także pozostałym* ***Pracownikom*** *i* ***Doktorantom*** *Katedry Chemii i Technologii Polimerów za każde dobre słowo.*

Bartkowi *za cierpliwość i nieocenione wsparcie.*

Rodzinie *za wyrozumiałość i wiarę we mnie.*

SPIS TREŚCI

Streszczenie 12
Abstract 15
Spis oznaczeń 18

WSTĘP 19

PRZEGLĄD LITERATURY 21

1. Definicja produktów kosmetycznych i ich podział 21

2. Charakterystyka surowców stosowanych w kosmetykach proszkowych 22

2.1. Baza proszkowa 24
2.1.1. Surowce nieorganiczne 25
2.1.2. Surowce organiczne 26
2.1.3. Surowce funkcyjne 28
2.1.4. Pigmenty perłowe 28

2.2. Faza olejowa 30
2.2.1. Oleje lotne 32
2.2.2. Oleje nielotne 32
2.2.3. Oleje węglowodorowe, węglowodory parafinowe i olefiny 33
2.2.4. Estry glicerolu i kwasów tłuszczowych 34
2.2.5. Nielotne silikony 35

2.3. Rozpuszczalnik 35

2.4. Zagęstniki 36
2.4.1. Krzemian glinowo-magnezowy 38
2.4.2. Guma ksantanowa 39
2.4.3. Skrobia 41

3. Otrzymywanie kosmetyków prasowanych 44

3.1. Prasowanie pod ciśnieniem 45
3.1.1. Czynniki wpływające na proces prasowania 49
3.1.2. Surowce wpływające na proces prasowania 49

3.2. Otrzymywanie produktów prasowanych z zawiesin 52

3.3. Suszenie w podwyższonej temperaturze 55

3.4. Spiekanie 56

4. Właściwości zawiesin stosowanych w przemyśle 59

4.1. Kluczowe parametry charakterystyki mieszanek betonowych 59

4.2. Kluczowe parametry charakterystyki gęstw lejnych 61

5. Charakterystyka produktu końcowego 62

5.1. Porowatość 62

5.2. Wytrzymałość na pękanie 63

5.3. Twardość 64

6. Podsumowanie części literaturowej ... 64

CEL I TEZY PRACY ... 66

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA ... 67

7. Materiały i odczynniki ... 67

8. Metodyka badań ... 72

9. Opracowane formulacje kosmetyczne ... 74

9.1. Procedura przygotowania masy z izododekanem ... 74
9.2. Procedura przygotowania mas po zmianie składników formulacji ... 75
9.3. Procedura przygotowania mas z celulozą mikrokrystaliczną i skrobią kukurydzianą ... 79
9.4. Procedura przygotowania mas z etanolem ... 82

10. Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa ... 85

11. Metody analityczne ... 87

11.1. Chromatografia gazowa ... 87
11.2. Pomiary reologiczne ... 87
11.3. Gęstość ... 89
11.4. Skaningowa kalorymetria różnicowa ... 89
11.5. Skaningowa kalorymetria różnicowa z termograwimetrią ... 89
11.6. Skaningowa mikroskopia elektronowa ... 90
11.7. Mikrotomografia rentgenowska ... 90
11.8. Profilometria ... 90
11.9. Twardość ... 90
11.10. Powinowactwo do skóry ... 91
11.11. Porowatość ... 91
11.12. Nasiąkliwość ... 92
11.13. Skurcz próbek ... 92
11.14. Ubytek masy ... 93
11.15. Aktywność wody ... 93
11.16. Czystość mikrobiologiczna ... 94

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA WYNIKÓW ... 95

12. Charakterystyka komercyjnych produktów firmy Bell ... 97

12.1. Zawartość izodekanu w produkcie końcowym ... 98
12.2. Charakterystyka reologiczna mas produkcyjnych firmy Bell ... 99

13. Opracowanie nowej formulacji na bazie wody ... 101

13.1. Wpływ zagęstnika na właściwości masy kosmetycznej ... 102

13.1.1. Wpływ krzemianu glinowo-magnezowego na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe ... 102

13.1.2. Wpływ krzemianu glinowo-magnezowego na właściwości reologiczne ... 103

13.2. Wpływ składników bazy na wsłaściwości masy kosmetycznej ... 106

13.2.1. Wpływ składników bazy na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe ... 106

13.2.2. Wpływ składników bazy na właściwości reologiczne ... 111

13.3. Wpływ składników lepiszcza na właściwości masy kosmetycznej ... 113

13.3.1. Wpływ składników lepiszcza na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe ... 113

13.3.2. Wpływ składników lepiszcza na właściwości reologiczne ... 115

13.4. Wpływ pigmentów na właściwości masy kosmetycznej ... 117

13.4.1. Wpływ pigmentów perłowych na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe ... 117

13.4.2. Wpływ zmiany pigmentów perłowych na właściwości reologiczne ... 119

14. Określenie parametrów suszenia wyprasek ... 121

14.1. Optymalizacja procesu suszenia w temperaturze 150ºC ... 121

14.2. Optymalizacja procesu suszenia w temperaturze poniżej 150ºC ... 123

14.3. Wytrzymałość termiczna wybranych surowców proszkowych ... 125

14.4. Analiza ułożenia surowców w produkcie końcowym ... 128

14.5. Zmiana formulacji do optymalizacji parametrów suszenia ... 130

15. Modyfikacja ilości rozpuszczalnika ... 131

15.1. Wpływ modyfikacji fazy rozpuszczalnikowej na reologię zawiesin ... 132

15.2. Wpływ modyfikacji fazy rozpuszczalnikowej na profil aplikacyjno-sensoryczno-użytkowy próbek po suszeniu w temperaturze powyżej 100ºC ... 133

15.3. Wpływ etanolu na profil aplikacyjno-sensoryczno-użytkowy próbek po suszeniu ... 135

15.4. Wpływ gumy ksantanowej na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe próbek po suszeniu ... 137

15.5. Wpływ gumy ksantanowej na właściwości reologiczne zawiesin kosmetycznych ... 138

15.6. Wpływ skrobi kukurydzianej i celulozy mikrokrystalicznej na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe próbek ... 140

15.6.1. Suszenie w temperaturze 50°C ... 140

15.6.2. Suszenie w temperaturze powyżej 100°C ... 142

15.6.3. Analiza ułożenia surowców w próbkach ze skrobią ... 144

15.7. Wpływ etanolu na profil aplikacyjno-sensoryczno-użytkowy próbek ze skrobią i gumą ksantanową po suszeniu w temperaturze 50 i 115°C ... 147

15.8. Porównawcza charakterystyka reologiczna otrzymanych zawiesin ... 148

15.8.1. Wpływ dodatku etanolu na właściwości reologiczne zawiesin kosmetycznych z krzemianem glinowo-magnezowym ... 148

15.8.2. Wpływ modyfikacji fazy zagęszczającej na właściwości reologiczne zawiesin ... 150

15.8.3. Wpływ dodatku etanolu na właściwości reologiczne zawiesin ze skrobią i gumą ksantanową ... 152

16. Badanie stabilności termicznej próbek ... 156

17. Właściwości otrzymanych próbek ... 160

17.1. Powinowactwo do skóry (zwilżalność próbek *n*-oktanolem) ... 160

17.2. Nasiąkliwość masowa próbek ... 161

17.3. Porowatość próbek ... 162
17.4. Analiza ułożenia surowców ... 164
17.5. Twardość i moduł Younga ... 166

18. Przeprowadzenie próby produkcyjnej ... 169
18.1. Formulacja masy produkcyjnej ... 170
18.2. Schemat ideowy próby technologicznej ... 171
18.3. Schemat technologiczny aparatury użytej do próby technologicznej ... 172
18.4. Opis przebiegu procesu ... 173
18.4.1.Przygotowanie surowców ... 173
18.4.2.Przygotowanie masy proszkowej w mieszalni ... 173
18.4.3.Przygotowanie zawiesiny kosmetycznej ... 173
18.4.4.Otrzymywanie próbki metodą wtryskową side-injection ... 173
18.4.5.Suszenie wyprasek ... 174

19. Problemy w skali produkcyjnej ... 174
19.1. Rozmiar próbek ... 174
19.2. Efektywność suszenia ... 175
19.3. Skurcz wyprasek ... 175
19.4. Wydajność procesu ... 176
19.5. Kontrola jakości produktu produkcyjnego ... 176
19.5.1.Aktywność wody ... 176
19.5.2.Badania mikrobiologiczne ... 177

20. Porównanie mas produkcyjnych z laboratoryjnymi na bazie wody i izododekanu 178
20.1. Porównanie masy z próby produkcyjnej z masą laboratoryjną ... 178
20.1.1.Stabilność masy podczas magazynowania ... 179
20.2. Porównanie próbki z próby produkcyjnej z laboratoryjną odniesienia ... 181
20.2.1.Wilgotność względna wyprasek ... 181
20.2.2.Porowatość próbek ... 183
20.2.3.Określenie właściwości lipofilowych próbek przez zwilżanie *n*-oktanolem ... 183
20.2.4.Analiza porowatości próbek z wykorzystaniem mikrotomografii komputerowej ... 184
20.2.5.Twardość i moduł Younga próbek produkcyjnych i laboratoryjnych ... 187
20.2.6.Analiza aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa ... 189
20.3. Porównawnanie właściwości reologicznych masy z próby produkcyjnej z masą produkcyjną na bazie izododekanu ... 190
20.4. Porównawnanie próbek produkcyjnych z masy SKROBIAIIa otrzymanych opracowaną technologią z próbką produkcyjną z izododekanem ... 191
20.4.1.Analiza ułożenia surowców w próbkach z izododekanem ... 191
20.4.2.Analiza porowatości próbek z formulacji z izododekanem przeprowadzona z wykorzystaniem mikrotomografii komputerowej ... 193
20.4.3.Twardość i moduł Younga ... 194
20.4.4.Analiza aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa ... 197

21. Wdrożenie zawiesin wodnych do produkcji przemysłowej ... 197

PODSUMOWANIE I WNIOSKI ... 198

SPIS TREŚCI

LITERATURA 201
SPIS RYSUNKÓW 215
SPIS TABEL 218
SPIS DOROBKU NAUKOWEGO 220

Streszczenie

W 2014 roku Bell sp. z o. o. rozpoczęła produkcję kosmetyków proszkowych z zastosowaniem technologii back- i side- injection. Obie technologie opierają się na wykorzystaniu zawiesin, zbudowanych z bazy proszkowej, lepiszcza oraz rozpuszczalnika. Kolejnym etapem technologii jest prasowanie pod ciśnieniem przy jednoczesnym częściowym odciągnięciu rozpuszczalnika przez taśmę odsączającą. Pozostałość rozpuszczalnika jest następnie odparowywana przez określony czas. Przeprowadzenie masy proszkowej do formy zawiesiny pozwala na wyeliminowanie większości ograniczeń formulacyjnych obecnych przy standardowych metodach prasowania pod ciśnieniem. Umożliwia otrzymywanie produktów wielokolorowych o różnych formach i efektach aplikacyjnych.

W ramach pracy doktorskiej opracowano nową technologię produkcji kosmetyków w firmie Bell. Celem prac badawczych było rozwiązanie dotychczasowych problemów produkcyjnych i wyeliminowanie izododekanu. Masy z izododekanem podczas przeprowadzania procesu produkcyjnego charakteryzują się: utrudnionym transportem masy przewodami doprowadzającymi do matrycy oraz dużą przyczepnością masy do taśmy odsączającej, co w konsekwencji utrudnia jej formowanie. W myśl zasad zielonej chemii używany dotychczas izododekan zastąpiono wodą. Wymiana łatwopalnego izododekanu na wodę pozwoliła na znaczne skrócenie procesu suszenia wyprasek.

Wszystkie prace nad rozwojem technologii prowadzono stosując badania porównawcze komercyjnego produktu prasowanego z portfolio firmy Bell. Opracowanie nowych formulacji kosmetycznych (z wodą jako rozpuszczalnikiem) prowadzono przez badanie wpływu surowców (zagęstnika, wypełniaczy, olejów) na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe produktu otrzymanego metodami wtryskowymi. Z 50 sporządzonych formulacji wybrano recepturę do optymalizacji parametrów suszenia wyprasek w 110−150ºC. Stwierdzono, że zmiany ilości zagęstnika istotnie wpływają na właściwości reologiczne badanych zawiesin, a kruchość kosmetyków zmniejsza się wraz ze wzrastającą zawartością krzemianu glinowo-magnezowego. Modyfikacje bazy proszkowej i lepiszcza są kluczowe przy osiąganiu określonych właściwości aplikacyjno-sensorycznych produktu końcowego. Najlepszą aplikację osiągnięto przy zastosowaniu wypełniaczy o różnych kształtach (płytkowych talku i miki, sferycznych krzemionek oraz nylonu, a także skrobi z tapioki o kształcie półkolistym lub podkówkowatym). Zastosowanie olejów o różnych współczynnikach podziału (olej rycynowy i izononanonian izononatylu) poprawia poziom krycia kosmetyku.

Przeprowadzono optymalizację procesu suszenia przygotowanych próbek, która doprowadziła do opracowania warunków przemysłowych „wypiekania" kosmetyków. Podczas optymalizacji zmieniano parametry suszenia: temperaturę i czas oraz skład formulacji: wprowadzono wypełniacze funkcjonalne, wymieniono zagęstnik krzemian glinowo-magnezowy na gumę ksantanową, a w celu uzyskania większej efektywności suszenia wyprasek zmniejszono ilość rozpuszczalnika. Najlepsze rezultaty uzyskano przy suszeniu wyprasek zawierających gumę ksantanową (0,15%$_{wag}$) oraz skrobię kukurydzianą (8,82%$_{wag}$) w 115ºC przez 45 minut. Interakcja tych surowców wynika z oddziaływań chemicznych lub splatania sieci polimerowych. Poprawa właściwości aplikacyjnych jest wynikiem większej porowatości oraz lepszego wiązania wody przez mieszaninę gumy ksantanowej i skrobi kukurydzianej.

W kolejnym etapie badań zastosowano w fazie rozpuszczalnikowej mieszaninę wody i etanolu w różnych stosunkach, aby przyspieszyć proces odparowania rozpuszczalnika i obniżyć jego temperaturę. Najlepsze wyniki otrzymywano przy zastosowaniu mieszaniny woda-etanol w stosunku 50:50, co jest związane z trwałością tworzących się wiązań wodorowych pomiędzy tymi składnikami. Ponadto większa chropowatość powierzchni produktu, wykazana metodą profilometrii, potwierdziła wpływ etanolu na zdeformowanie granul skrobiowych, co zwiększyło wytrzymałość mechaniczną oraz twardość próbek przez splątanie składników podczas prasowania.

Porównano wybrane masy i próbki po kluczowych zmianach formulacyjnych. Tworzone zawiesiny kosmetyczne to tiksotropowe ciecze rozrzedzane ścinaniem z tendencją do agregacji. Bardziej stabilne reologicznie są masy z gumą ksantanową. Etanol zaś wpływa na zwiększenie efektu tiksotropowego, co ma znaczenie w przypadku magazynowania mas. Zaproponowano metodę sprawdzania powinowactwa próbek do skóry przy użyciu *n*-oktanolu, a wyniki powiązano z ich właściwościami aplikacyjnymi. Zbadano twardość i moduł Younga próbek za pomocą nanointendancji. Stwierdzono, że największy wpływ na te parametry ma zawartość zagęstnika w formulacji wpływając na zdolność do odkształceń plastycznych próbek. Im więcej zagęstnika tym bardziej zwarta jest struktura próbek, co potwierdzono na obrazach SEM.

Opracowana w ramach pracy formulacja pozwoliła na otrzymanie w wyniku suszenia w zoptymalizowanych warunkach (115ºC przez 45 min) próbki twardej i niekruszącej się o dobrych właściwościach aplikacyjno-sensorycznych. Wykonano próbę technologiczną w dużej skali. Masa otrzymana w warunkach produkcyjnych jest bardziej stabilna reologicznie, co wskazuje na bardziej efektywne mieszanie wpływające na poprawę zwilżalności bazy proszkowej. Otrzymane próbki zostały ocenione jako niekruche, a więc poprawie uległa

ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa w stosunku do próbek otrzymanych w laboratorium. Przy użyciu mikrotomografii komputerowej stwierdzono, że większą porowatością charakteryzują się próbki otrzymane w skali laboratoryjnej, co wynika z różnicy pomiędzy zastosowanymi parametrami prasowania. Jednocześnie wskazano na pojawiający się w trakcie produkcji problem związany z niepowtarzalnością otrzymywanych wyprasek. Na podstawie próby produkcyjnej stwierdzono w części próbek występowanie skurczu suszarniczego powodującego brak przyczepności próbki do blaszki. Konieczne jest zoptymalizowanie procesu pod kątem stosowanej szafy suszącej.

Ostatnim etapem było porównanie otrzymanych w próbie produkcyjnej masy i próbek z wyjściowym produktem z izododekanem. Przeprowadzono badania reologiczne, wykonano obrazowanie SEM, mikrotomografię komputerową, nanointendancję i profilometrię oraz ocenę właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych. Masa z opracowanej w ramach pracy doktorskiej formulacji charakteryzowała się korzystnymi w procesie produkcyjnym parametrami reologicznymi ułatwiającymi przepływ i wtrysk masy. Poprawie uległa twardość i kruchość produktu końcowego po wymianie izododekanu na mieszaninę wody i etanolu.

Wynikiem przeprowadzonych badań było opracowanie innowacyjnej w skali przedsiębiorstwa technologii otrzymywania kosmetyków prasowanych o zwiększonej twardości. Opracowana technologia skróciła proces produkcyjny do 45 minut. Formulacja z gumą ksantanową i skrobią kukurydzianą w mieszaninie wody i etanolu w stosunku 50:50, prowadzi do otrzymania produktów o zwiększonej twardości i zmniejszonej kruchości oraz zachowanych właściwościach aplikacyjno-sensorycznych w porównaniu do dotychczas otrzymywanych w przedsiębiorstwie produktów, w których stosowano izododekan.

Słowa kluczowe:
kosmetyki proszkowe, kosmetyki wypiekane, zawiesiny kosmetyczne, modyfikatory reologii, prasowanie pod ciśnieniem, metody wtryskowe

Abstract

In 2014, Bell sp. z o. o. started the production of powder cosmetics using back- and side-injection technology. Both technologies are based on suspensions, made of a powder base, a binder, and a solvent. The stage of the technology is pressing under pressure with simultaneous partial removal of the solvent by the filter tape. The residual solvent is then evaporated over a specified period. Transferring a powder bulk to the form of a suspension eliminates most of the formulation limitations present in standard pressing methods under pressure. It permits obtaining multi-colored pressed cosmetics in various forms and application effects.

New technology to produce cosmetics at Bell sp. z o. o. was developed as part of the doctoral thesis. The research aimed to solve the existing production problems and eliminate isododecane. Suspensions with isododecane present several issues during the production process: difficult transport of the suspension through lines supplying to the die and its high adhesion to the filter tape, making it hard to form. Following the principles of green chemistry, isododecane used so far has been substituted with water. Replacing the flammable isododecane with water made it possible to shorten the drying process of the moulding significantly.

All work on developing the new technology has been studied using comparative tests of the commercial pressed product from Bell's portfolio. Work on new cosmetic formulations (with water as a solvent) was carried out by examining the impact of raw materials (a thickener, fillers, oils) on the application, sensory and performance properties of the product obtained by injection methods. From 50 developed formulations, the recipe was selected to optimize the drying process parameters of moldings at 110−150 ºC. It was found that changes in the amount of thickener significantly affect the rheological properties of the tested suspensions. The brittleness of cosmetics decreases with the increasing content of magnesium-aluminum silicate. Modifications of the powder base and the binder are crucial in achieving the final product's specific application and sensory properties. The best application was obtained using fillers of various shapes (platelets talc and mica, spherical silicas and nylon, and hemispherical or horseshoe-shaped tapioca starch). Using oils with different partition coefficients (castor oil and isononyl isononanoate) improves the coverage of the cosmetic.

Optimization of the drying process of the prepared samples was carried out, which led to the development of industrial conditions for "baking" cosmetics. At this stage of the research, the drying parameters were changed: temperature and time, as well as the composition of the formulation: functional fillers were introduced, the thickener magnesium-aluminum silicate was replaced with the xanthan gum, the amount of solvent was reduced to achieve greater drying efficiency of moldings. The best results were obtained when the moldings containing the xanthan gum (0.15 % by weight) and the corn starch (8.82 % by weight) were dried at 115 ºC for 45 minutes. The improvement of application properties results from greater porosity and better water binding by the mixture of the xanthan gum and the corn starch. These raw materials interact due to chemical interactions or the entangling of their polymer networks.

In the next research stage, a mixture of water and ethanol in various proportions was used in the solvent phase to accelerate the solvent evaporation process and lower its temperature. The best results were obtained using a mixture of water and ethanol in an equal ratio, related to the durability of the hydrogen bonds between these components. In addition, the greater surface roughness of the product, demonstrated by profilometry, confirmed the effect of ethanol on the deformation of starch granules, which increased the mechanical strength and the hardness of the samples by entangling ingredients during pressing.

They selected suspensions and samples after key formulation changes were compared. The developed cosmetic suspensions exhibit the characteristics of shear-thinned liquids with thixotropic properties and tend to aggregate. The suspensions containing xanthan gum are more rheologically stable. On the other hand, ethanol increases the thixotropic effect, which is important in mass storage. A method for testing the affinity of the samples to the skin using *n*-octanol has been proposed. The results were related to their application properties. The hardness and Young's modulus of the samples were tested using nanointendance. It was found that the thickener content in the formulation has the greatest impact on these parameters, affecting the plastic deformation capacity of the samples. With the increasing content of the thickener in the formulation, the structure of the samples was more compact, which was confirmed by SEM images.

The formulation developed as part of the work allowed us to obtain, as a result of drying in optimized conditions (115 ºC for 45 minutes), a hard and non-brittle sample with good application and sensory properties. A large-scale technological test production was carried out. The suspensions obtained in production conditions are more rheologically stable due to a more

effective mixing process that improves the powder base's wettability. The samples from the trial production were assessed as non-brittle, so the performance properties were improved compared to the samples obtained on a laboratory scale. Using micro CT, it was found that samples obtained on a laboratory scale are characterized by greater porosity due to the difference between the applied pressing parameters. A problem concerning the unreproducible moldings obtained on a large scale was pointed out. Based on the test production, some of the samples were found to have shrinkage, which resulted in their non-adhesion to the metal plates. The heating chamber must be checked to optimize the drying process.

Rheological tests, SEM imaging, micro CT and hardness tests with surface analysis using a profilometer were performed, and the application, sensory and performance properties were assessed. The last step was to compare the suspensions and samples obtained in the test production with the initial product with isododecane. The suspension obtained from the formulation developed as part of the doctoral thesis was characterized by favorable rheological parameters in the production process, facilitating the mass flow and injection. The hardness and brittleness of the final product were improved by replacing the isododecane to the mixture of water and ethanol.

The result of the research was the development of innovative technology in the company scale of obtaining pressed cosmetics with increased hardness. The formulation with the xanthan gum and the corn starch in a mixture of water and ethanol in a 50:50 ratio allows products with increased hardness, reduced brittleness and preserved application and sensory properties compared to the products in which isododecane was used. The developed technology shortened the production process to 45 minutes.

Keywords:
powder cosmetics, baked cosmetics, cosmetic slurries, rheology modifiers, pressure pressing, injection methods

Spis oznaczeń

AFM	ang. *atomic force microscopy*, mikroskopia sił atomowych
CSP	ang. *cold sintering process*, spiekanie na zimno
DSC	ang. *differential scanning calorimetry*, skaningowa kalorymetria różnicowa
INCI	ang. International Nomenclature of Cosmetic Ingredients, międzynarodowe nazewnictwo składników kosmetyków
GC-MS	ang. *gas chromatography–mass spectrometry*, chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas
SAN	poli(styren-co-akrylonitryl), kopolimer styrenu i akrylonitrylu
SDCA	ang. *sabouraud dextrose chloramphenicol agar*, selektywna pożywka do izolacji drożdży i pleśni
SEM	ang. *scanning electron microscopy*, skaningowa mikroskopia elektronowa
TGA	ang. *thermal gravimetric analysis*, termiczna analiza termograwimetryczna
TSA	ang. *Tryptone-Soya-Agar*, Agar Tryptonowo-Sojowy

WSTĘP

Przemysł kosmetyczny zaliczany jest do grupy najszybciej rozwijających się rynków konsumenckich. Według danych Euromonitor International wartość rynku kosmetycznego w Polsce w 2024 r. ma osiągnąć 5,8 mld €.[1] Firma Bell sp. z o. o. jest obecna na rynku od 35 lat. Swoją pozycję zawdzięcza ciągłemu podążaniu za szybko zmieniającymi się trendami i wymaganiami konsumentów. Możliwe jest to w dużym stopniu dzięki pracy laboratorium badawczo-rozwojowego, które stale udoskonala formulacje kosmetyków oraz wprowadza nowe produkty.

Wśród produktów oferowanych przez firmę Bell sp. z o. o. znajduje się szeroka gama kosmetyków prasowanych. Są to kosmetyki otrzymywane z mas kosmetycznych powstałych w wyniku połączenia surowców w formie sypkiej ze zwilżającą je fazą olejową. Większość z nich jest otrzymywana standardową metodą prasowania pod ciśnieniem. Wykorzystuje się do niej masy kosmetyczne składające się z bazy proszkowej i lepiszcza. Proces produkcyjny charakteryzuje się niewielką liczbą zmienianych parametrów produkcyjnych, tzn. czasem i siłą prasowania. Mała trudność tej technologii powoduje, że jest chętnie wybierana przez producentów. Pomimo wielu zalet ma ona szereg ograniczeń formulacyjnych. Otrzymywanie nią produktów o dużej zawartości pigmentów perłowych oraz wprowadzanie pewnych grup surowców, np. niektórych polimerów jest niemożliwe. W metodzie konieczne jest zachowanie odpowiednich proporcji pomiędzy poszczególnymi fazami formulacji. W efekcie nie jest możliwe użycie nadmiarowych ilości surowców zwiększających określone efekty aplikacyjno-sensoryczne. Aparatura produkcyjna jest stosunkowo prosta, przez co daje niewiele możliwości kształtowania formy końcowej kosmetyku. Stemple prasujące używane w tej metodzie, mogą posiadać różne wzory. Niewskazane jest, aby różnica wysokości pomiędzy najwyższym i najniższym punktem zastosowanego wzoru była duża, gdyż produkt będzie łatwo ulegał pęknięciu. Wynika to z nierównomiernego rozłożenia sił podczas prasowania masy.

Inną metodą otrzymywania produktów prasowanych wykorzystywaną w firmie Bell sp. z o. o. są technologie wtryskowe, takie jak back-injection i side-injection. Te metody wykorzystują półpłynny charakter mas produkcyjnych. Masy stosowane w metodach wtryskowych wymagają obecności dodatkowej fazy w formulacji – rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik pozwala na wprowadzenie dodatkowych surowców funkcjonalnych oraz zwiększenie ilości surowców bazowych zwiększających efekty aplikacyjno-sensoryczne produktu. Metody wtryskowe pozwalają na otrzymywanie kosmetyków wielokolorowych o różnych kształtach. Proces formowania produktu kończy etap odparowania rozpuszczalnika w warunkach przeprowadzania procesu (czas

i temperatura) dostosowanych do użytego rozpuszczalnika. Ostatni etap procesu produkcyjnego (suszenie lub odparowanie rozpuszczalnika) znacząco wydłuża proces produkcyjny.

Produkty otrzymane metodami standardowego prasowania i wtryskowymi różnią się między sobą odpornością na urazy mechaniczne. Parametr ten jest kluczowy z punktu widzenia transportu oraz właściwości użytkowych kosmetyku. Najmniej odporne na wstrząsy są produkty otrzymywane metodą back-injection. Jest to spowodowane pozostawaniem w strukturze kosmetyku wielu wolnych przestrzeni po odparowanym rozpuszczalniku. Dzięki wielokrotnemu prasowaniu oraz możliwości wprowadzenia większej ilości surowców zwiększających twardość, większą odpornością mechaniczną charakteryzują się próbki wyprodukowane technologią side-injection. Pomimo modyfikacji składu i metody wytwarzania produkty z metody side-injection są dość kruche.

Wśród kosmetyków proszkowych, obecnych na rynku, spotykane są również tzw. kosmetyki „wypiekane". Jest to nomenklatura branżowa. Termin „wypiekanie" nie występuje w terminologii chemicznej. Szukając analogii w ceramice najbardziej kojarzące się pojęcia wypalania i spiekania odnoszą się do znacznie wyższych zakresów temperatur (powyżej 1000°C). W związku z tym w dalszej części pracy posługiwano się pojęciem suszenia w podwyższonej temperaturze. Z technologicznego punktu widzenia są to produkty otrzymywane poprzez wysuszenie masy (zawiesiny) w formie o określonym kształcie w temperaturze powyżej 50°C przez kilkanaście, a nawet kilkadziesiąt godzin. Produkty otrzymywane tą procedurą cechują się dużą twardością i bardzo dobrymi właściwościami aplikacyjnymi. Podobnie jak produkty otrzymywane metodami wtryskowymi są stosunkowo kruche. Firma Bell sp. z o.o. nie produkuje produktów „wypiekanych" (suszonych w podwyższonej temperaturze).

Ze względu na podobieństwa w charakterystyce mas kosmetycznych wykorzystywanych w technologiach wtryskowych i suszenia w podwyższonej temperaturze („wypiekania") możliwe jest połączenie tych metod. Wstępne odsączenie rozpuszczalnika w trakcie prasowania w maszynie wtryskującej skróci etap suszenia w podwyższonej temperaturze, a tym samym cały proces technologiczny zostałby przyspieszony. Konieczne jest przy tym odpowiednie dobranie składników, które umożliwiałyby transport mas przewodami oraz zoptymalizowanie parametrów suszenia (czasu i temperatury). W literaturze brak jest jednoznacznych doniesień na temat stosowania tych metod w przemyśle kosmetycznym. Informacje pochodzące z patentów są bardzo ogólne, gdyż firmy kosmetyczne strzegą informacji odnośnie wykorzystywanych technologii.

PRZEGLĄD LITERATURY

1. Definicja produktów kosmetycznych i ich podział

Produkty kosmetyczne zostały zdefiniowane w art. 2 rozporządzenia (WE) nr 1223/2009 jako „każda substancja lub mieszanina przeznaczona 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." Do grupy tej nie są kwalifikowane substancje lub mieszaniny przeznaczone do spożycia, wdychania, wstrzykiwania lub wszczepiania do ciała ludzkiego. Każdy produkt kosmetyczny musi zostać zarejestrowany w bazie CPNP (Cosmetic Products Notification Portal) prowadzonej przez Komisję Europejską.[2]

Ze względu na funkcje, jakie pełni kosmetyk stosuje się następujący podział:

- kosmetyki oczyszczające zawierające detergenty, np. szampony czy żele pod prysznic,
- kosmetyki ochronno-pielęgnujące zabezpieczające ciało przed czynnikami zewnętrznymi, są to m.in. kremy i balsamy,
- kosmetyki zapachowe, czyli dezodoranty i perfumy,
- kosmetyki upiększające (kolorowe) podkreślające atuty urody lub korygujące jej mankamenty.

Obecnie oferowane na rynku kosmetyki często pełnią więcej niż jedną funkcję. Kosmetyki kolorowe klasyfikuje się ze względu na obszar ich aplikacji. Zgodnie z tym podziałem wyróżniamy:

- kosmetyki do twarzy, np. pudry, róże do policzków, fluidy,
- kosmetyki do oczu, np. cienie do powiek, tusze do rzęs,
- kosmetyki do ust, np. pomadki, błyszczyki,
- kosmetyki do paznokci, np. lakiery, odżywki.[3–5]

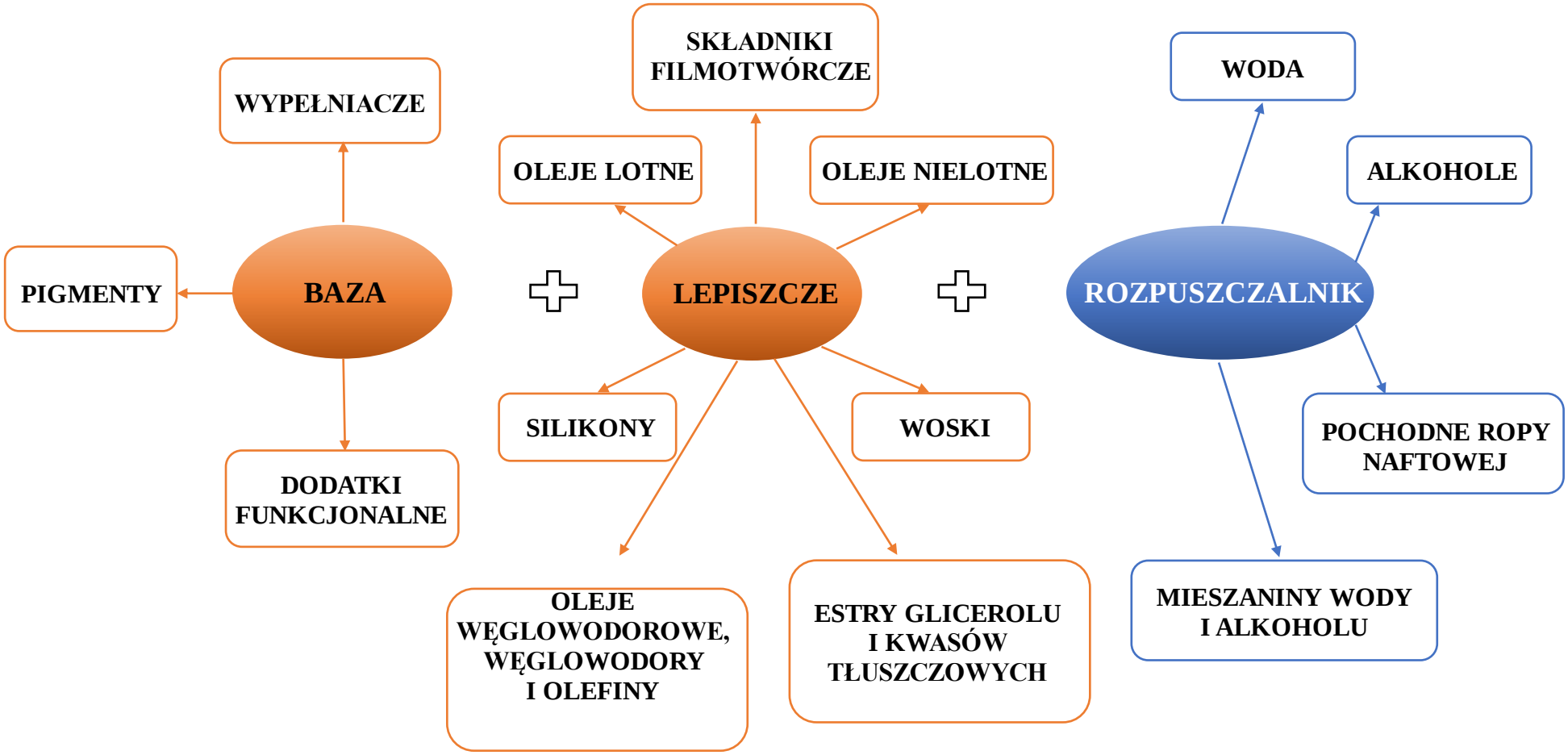
Kosmetyki klasyfikuje się także ze względu na sposób jego recepturowania. W tym kontekście kosmetyk określić można jako masę sporządzoną z ściśle określonych surowców w odpowiednich stosunkach z uwzględnieniem zachodzących pomiędzy nimi oddziaływań i z zachowaniem kolejności ich dodawania. Ze względu na formę fizykochemiczną wśród produktów kosmetycznych wyróżnia się: emulsje, sztyfty, produkty sypkie i prasowane.[3,5]

2. Charakterystyka surowców stosowanych w kosmetykach proszkowych

Kosmetyki proszkowe to takie produkty, jak pudry, róże, bronzery, rozświetlacze i cienie do powiek, mogą występować w formie sypkiej lub sprasowanej. Niezależnie od formy końcowej muszą spełniać ogólne wytyczne przyjęte dla kosmetyków kolorowych:

- łatwo się aplikować,
- nie zmieniać koloru po aplikacji na twarz lub jej część,
- utrzymywać się przez odpowiednią liczbę godzin,
- zachowywać trwałość w szerokim zakresie temperatur,
- być odpornym na wstrząsy podczas transportu.

Pierwszym krokiem prowadzącym do osiągnięcia tych cech jest zastosowanie odpowiednich surowców. Niezależnie od metody otrzymywania w kosmetykach proszkowych wyróżniamy dwie fazy – bazę i lepiszcze **(Rysunek 1)**. Do bazy zaliczamy wypełniacze, pigmenty oraz dodatki funkcjonalne. Są to surowce sypkie pochodzenia mineralnego, organicznego oraz syntetycznego. W roli lepiszcza stosuje się oleje, węglowodory parafinowe i olefiny, estry glicerolu i kwasów tłuszczowych, silikony, woski czy składniki filmotwórcze. W technologiach otrzymywania kosmetyków proszkowych wymagających transportowania przewodami bądź dozowania masy, dodatkowo występuje trzecia faza, którą jest rozpuszczalnik.[3,5,6] W zależności od typu kosmetyku w formulacji proszkowych mas kosmetycznych stosuje się różne surowce **(Tabela 1)**.



Rysunek 1. *Główne fazy formulacji kosmetyków prasowanych z wyszczególnieniem stosowanych grup surowców*[27]

Tabela 1. *Podział surowców występujących w formulacjach kosmetyków proszkowych w zależności od typu kosmetyku („+" oznacza, że grupa surowców może występować w danym typie produktu)*[5]

			Produkt			
			sypki	**prasowany**	**wtryskiwany**	**„wypiekany"**
Baza	Pigmenty	organiczne	+	+	+	+
		nieorganiczne	+	+	+	+
		perłowe	+	+	+	+
	Wypełniacze	mineralne	+	+	+	+
		organiczne	+	+	+	+
		syntetyczne	+	+	+	+
Surowce wiążące i konsystencjotwórcze	Alkohole				+	+
	Estry kwasów tłuszczowych i glicerolu		+	+	+	+
	Kwasy tłuszczowe				+	+
	Oleje lotne				+	+
	Oleje nielotne		+	+	+	+
	Silikony		+	+	+	+
	Składniki filmotwórcze			+	+	+
	Surfaktanty				+	+
	Węglowodory		+	+	+	+
	Woda destylowana				+	+
	Woski			+	+	+
	Zagęstniki				+	+

2.1. Baza proszkowa

Bazę kosmetyków proszkowych tworzą surowce występujące w formie sypkiej. Różnią się one od siebie kształtem oraz wielkością cząstek, co bezpośrednio wpływa na ich właściwości użytkowe. W formulacjach kosmetyków proszkowych, w zależności od pełnionej funkcji, składniki używane są w różnej zawartości procentowej. Najszerszą grupą surowców są wypełniacze. Mogą one stanowić ponad 90% całej formulacji, a w przypadku form sypkich 100%.[3,5] Głównymi ich przedstawicielami są talk i mika, które można określić jako rdzeń tworzonego produktu, ponieważ w największym stopniu są odpowiedzialne za trwałość kosmetyku i jego charakterystykę użytkową (produkt matowy/perłowy). Są to surowce mineralne pochodzące ze skał o budowie płytkowo-warstwowej, która wpływa na zwiększenie krycia kosmetyku (stopnia pokrycia skóry przez daną ilość kosmetyku) oraz poprawia jego właściwości adhezyjne do skóry. Chemicznie są to głównie uwodnione krzemiany i glinokrzemiany o strukturze warstwowej. Ich główną jednostką strukturalną jest czworościan z centralnie położonym atomem krzemu i atomami tlenu w jego wierzchołkach.

Łatwo ulegają uwodnieniu ze względu na niewielką siłę wiązań międzywarstwowych umożliwiających przyłączanie grup anionowych i cząsteczek wody.[3,5,7,8]

2.1.1. Surowce nieorganiczne

Talk ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) to najczęściej wybierany surowiec bazowy ze względu na swoją dostępność, cenę, a przede wszystkim bardzo dobrą prasowalność. Ten hydrofobowy surowiec występuje w postaci drobnych kryształów oraz ich aglomeratów. Należy do grupy krzemianów o strukturze warstwowej trioktaedrycznej. W zależności od stopnia rozdrobnienia różni się między sobą gęstością nasypową, kryciem czy odczuciem sensorycznym. Przeważnie jest koloru białego, ale większa ilość zanieczyszczeń powoduje, że jego barwa może przybierać odcienie szarości czy zieleni.[8–11] Talk używany w kosmetykach nie może zawierać azbestu.[12] W formulacjach produktów prasowanych przede wszystkim odpowiada za właściwości matujące, a także przeciwzbrylające.[3,5] Jest proszkiem łatwo zagęszczanym, co pozytywnie wpływa na wykorzystanie tego surowca w produktach prasowanych, gdyż poprawia wytrzymałość wyprasek.[11]

Mika ($KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$) ma heksagonalną budowę płytkową o jednoskośnym układzie krystalograficznym. Dzięki takiemu układowi atomów charakteryzuje się elastycznością, wpływającą na bardzo dobre właściwości adhezyjne. Może mieć zarówno kolor jasny, jak i ciemny. W kosmetyce jako wypełniacz najczęściej stosuje się miki srebrzystobiałe, szare lub żółtawe, głównie te z połyskiem, ale dostępne są również miki z wykończeniem matowym. Z punktu widzenia właściwości aplikacyjno-sensorycznych surowiec ten jest doceniany za nadawanie kosmetykom kremowości i miękkości oraz poprawę krycia. Stosunkowo duża powierzchnia właściwa miki odpowiada za „spulchnianie" bazy pudrowej.[3,5]

Kaolin ($Al_2Si_2O_5(OH)_2$) ma budowę płytkową heksagonalną, w której tetraedryczna warstwa krzemionkowa występuje na przemian z oktaedryczną warstwą tlenku glinu. Ma stosunkowo małą powierzchnię właściwą. W porównaniu do dwóch poprzednich wypełniaczy ma zdecydowanie gorszy stopień poślizgu. Cienkie blaszki tego surowca mają wysokie powinowactwo do skóry. Kaolin silnie absorbuje wodę i oleje, dlatego znany jest ze swoich bardzo dobrych właściwości matujących.[3,5,13]

W grupie surowców mineralnych można wyróżnić także surowce o budowie sferycznej. Są one uzupełnieniem przestrzeni formulacji między składnikami o budowie blaszkowej. Surowce o budowie sferycznej zwiększają poślizg oraz zmniejszają efekt „osypywania" kosmetyku podczas aplikacji (zbyt dużej ilości masy osypującej się podczas nabierania). Ze względu na swój kształt charakteryzują się gorszą adhezją do skóry niż surowce płytkowe, co ogranicza ich zawartość procentową w kosmetykach. Przykładem surowców sferycznych

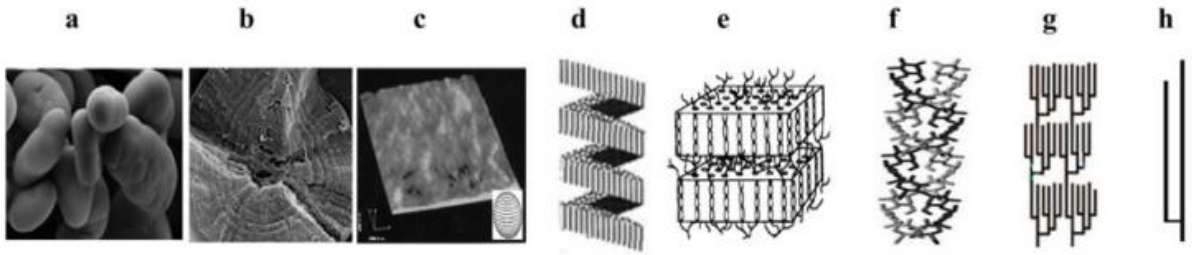
jest krzemionka (Silica), czyli ditlenek krzemu. Dzięki rozbudowanej strukturze przestrzennej poprawia aplikacyjne właściwości produktów prasowanych, zwłaszcza ich właściwości sensoryczne. Wysoka absorpcja oleju poprawia jej przyczepność do skóry oraz wpływa na właściwości matujące przy jednoczesnym zachowaniu transparentności. Sferyczny kształt krzemionki powoduje, że jest zdolna do rozpraszania światła (tzw. efektu „soft focus"), który wpływa na optyczną redukcję niedoskonałości skóry.[14,15]

2.1.2. Surowce organiczne

Wypełniaczem bazy proszkowej są także surowce organiczne, np. skrobie. W zależności od pochodzenia wyróżnia się skrobie m.in. z: tapioki, ryżu czy kukurydzy. Są to polisacharydy złożone z jednostek glukozy połączonych wiązaniami glikozydowymi.[16–18] Występują w postaci granul o wielkości od 1−100 μm, w których można wyróżnić 5 poziomów struktury (**Rysunek 2**)[19–21]:

- naprzemiennie ułożone amorficzne i krystaliczne pierścienie wzrostu,
- blokowe elementy strukturalne składające się z małych bloczków o wielkości 20 nm w pierścieniach amorficznych i dużych bloczków (50−500 nm) w pierścieniach
- lewoskrętne superhelisy o szerokości ok. 18 nm,
- amorficzne i krystaliczne lamele,
- jednostki glukozylowe.

W kosmetykach, skrobie stosuje się ze względu na ich dobre właściwości matujące (wykazują wysoką zdolność absorpcji oleju) oraz wpływ na odczucie sensoryczne na skórze. Produkty zawierające skrobię są bardziej gładkie w odczuciu sensorycznym.[22] Skrobie są składnikami stosowanymi jako środki zagęszczające, żelujące i wiążące, które wpływają na właściwości reologiczne roztworów lub zawiesin.[23,24]



Rysunek 2. *Hierarchiczna struktura skrobi na przykładzie skrobi z grochu: a) granule, b) pierścienie wzrostu, c) struktury blokowe, d) super-helisa, e) lamela, f) podwójna helisa, g) cząsteczka amylopektyny, h) cząsteczka amylozy*[25]

Tabela 2. *Charakterystyka wybranych surowców proszkowych używanych sw produktach prasowanych. Oznaczenia: „+” - tak, „-” – nie, „+/-” w niewielkim stopniu*[5,27]

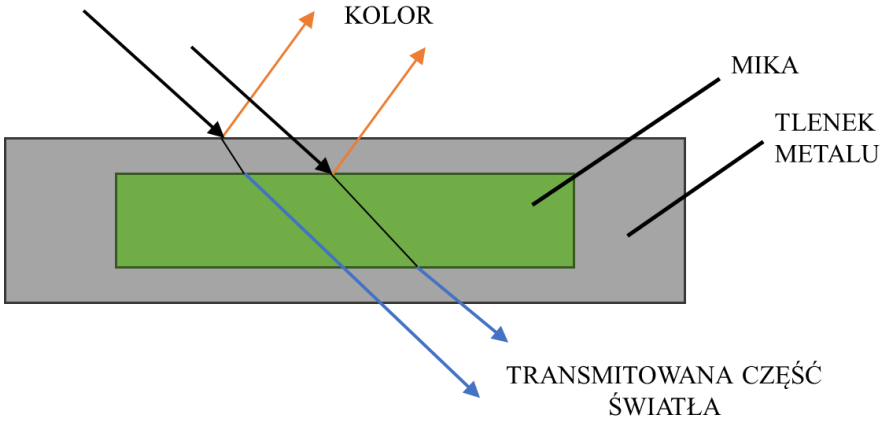
SUROWIEC		**Talk**	**Kaolin**	**Mika**	**Krzemionka**	**Skrobia z tapioki**	**Skrobia kukurydziana**	**Celuloza mikrokrystaliczna**	**Nylon-12**
INCI		Talc	Kaolin	Mica	Silica	Tapioca starch	Zea mays (corn) starch	Microcrystalline cellulose	Nylon-12
Budowa		płytkowa			sferyczna	nieregularna			sferyczna
Rozpuszczalność w wodzie		–	–	–	–	–	–	–	–
Charakter	hydrofilowy	–	+	+	+	+	+	+	–
	hydrofobowy	+	–	–	–	–	–	–	+
Funkcje	zagęszczanie układu	–	+	–	–	+	+	–	–
	wpływ na prasowalność	+	+	+	+/–	+	+	+	+/–
	poprawa sensoryki	+/–	–	+	+	+/–	+/–	–	+

2.1.3. Surowce funkcyjne

Baza kosmetyków prasowanych może być wzbogacana o tzw. surowce funkcyjne. Pozwalają one na uzyskanie zamierzonych właściwości produktu, co często nie jest możliwe bez składników modyfikowanych lub syntetycznych. Jednym z nich jest Nylon-12, polimer o wzorze $[-(CH_2)_{11}C(O)NH-]_n$. Swoją sferyczną budowę zawdzięcza otoczce zamykającej fluorescencyjny rdzeń. Zjawisko fluorescencji wraz z zdolnością rozpraszania światła przez cząstki poprawia wygląd skóry absorbując i emitując światło UV zacieniając przy tym niedoskonałości twarzy. Stosunkowo długi łańcuch węglowy nylonu wpływa na jego kremowość w odczuciu sensorycznym i zwiększenie krycia formulacji, w której jest stosowany (**Tabela 2**).[3,5,26]

2.1.4. Pigmenty perłowe

Jednym ze składników wchodzących w skład bazy kosmetyków proszkowych mogą być pigmenty perłowe. Barwne efekty perłowe zauważane są dzięki zachodzeniu takich zjawisk jak absorpcja, załamanie, odbicie i rozproszenie światła. Dzięki tym rożnym zjawiskom pigmenty perłowe są w stanie dostarczyć różnych efektów optycznych kosmetyku. W pigmentach perłowych jednobarwnych występuje zjawisko jednoczesnego załamania, odbicia i przejścia promieni świetlnych, w wyniku czego powstają kolory interferencyjne (**Rysunek 3**). Światło odbite od górnej powierzchni warstwy nakłada się na światło odbite od dolnej powierzchni tej warstwy. Pigmenty perłowe wielobarwne działają jak pryzmat, który rozczepia światło na barwy tęczy. Efekt taki uzyskuje się po pokryciu odpowiedniego podłoża cienką warstwą ditlenku tytanu, który odpowiada za kolor interferencyjny oraz pogłębiającą kolor warstwą tlenku żelaza(III).[28,29]



Rysunek 3. *Powstawanie efektu optycznego w pigmentach perłowych*[27]

Najczęściej stosowanymi pigmentami perłowymi w kosmetykach są pigmenty cienkowarstwowe oparte na mice naturalnej. Są one stosowane od lat 60-tych XX wieku.

Otrzymuje się je przez pokrywanie odpowiedniego podłoża regularnymi cienkimi warstwami, głównie tlenków metali. Na płaską powierzchnię podłoża nanosi się bardzo dokładnie cienką warstwę tlenku (np. ditlenku tytanu lub tlenków żelaza). Grubość warstwy jest precyzyjnie kontrolowana, aby otrzymać odpowiednie kolory interferencyjne. Różne rodzaje pigmentów cienkowarstwowych otrzymujemy zmieniając:

- podłoże,
- skład warstwy (TiO_2, Fe_2O_3, SnO_2, Fe_3O_4),
- grubość warstw (może być jednoatomowa, a może też osiągać 160 µm),
- liczbę warstw (od jednej do kilku).

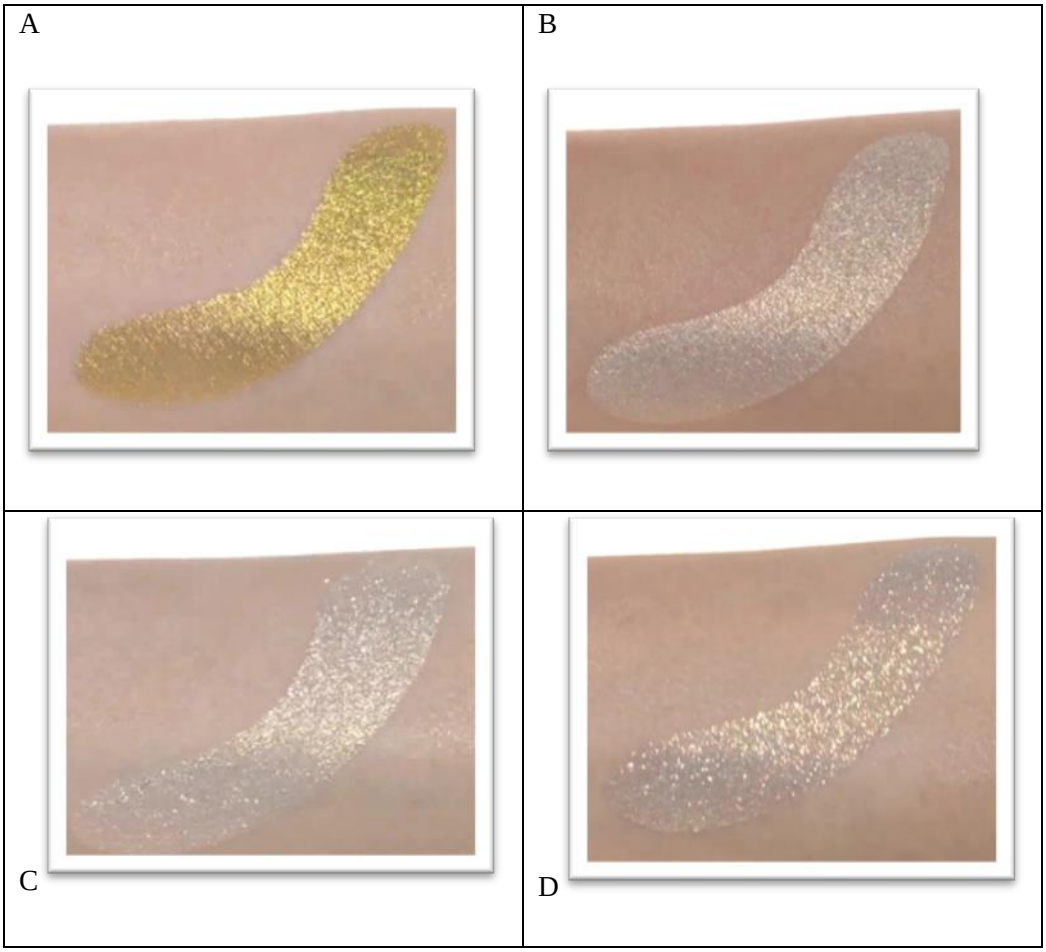
Pigmenty perłowe można otrzymać na 7 podłożach: mice naturalnej i syntetycznej, ditlenku krzemu, tlenku aluminium, borokrzemianach wapniowo-glinowych, tlenochlorku bizmutu i azotku boru. Podłoże syntetyczne (mika syntetyczna) jest stosowana ze względu na jej gładkość i wysoką przezroczystość. W porównaniu do miki naturalnej nie zawiera grupy hydroksylowej (OH), która jest zastąpiona grupą fluorową (F). Mika syntetyczna jest otrzymywana poprzez stopienie kryształu miki naturalnej w temperaturze ok. 1500°C. Borokrzemiany wapniowo-glinowe podobnie jak mika należą do grupy krzemianów złożonych z powtarzających się jednostek czworościanów. Strukturalnie złożone są zazwyczaj z dwóch równoległych łańcuchów połączonych atomami tlenu między parami czworościanów. Możliwe jest także otrzymanie pigmentów cienkowarstwowych bez podłoża, z samą warstwą tlenku metalu. Po nałożeniu cienkiej warstwy tlenku na mikę, można ją usunąć otrzymując bardzo czyste i mocno błyszczące kolory o dużej przezroczystości.[29,30,31]

Pigmenty perłowe najczęściej mają bardzo dobre właściwości kryjące, jednak są spotykane pigmenty całkowicie transparentne, nadające pokrywanej powierzchni charakterystyczny, barwny połysk. Podłoża pigmentów perłowych zbudowane z dużych cząstek charakteryzują się dobrym odbiciem światła i maksymalnym połyskiem. Małe cząstki natomiast tworzą wiele centrów rozpraszających światło i maksymalne krycie pigmentu. Zależność poziomu krycia i efektu świetlnego od wielkości cząstek pigmentu jest następująca (**Rysunek 4**):

- do 25 µm jedwabisty połysk, silna siła krycia,
- 10–60 µm perłowy połysk, średnia siła krycia,
- 10–125 µm lśniący połysk, niska siła krycia,
- 20–200 µm efekt iskrzący.

Możliwe jest uzyskanie efektu wielobarwnego, zależnego od kąta patrzenia i kąta oświetlenia. Pigment ten jest wytworzony z syntetycznie wyprodukowanych płytek z ditlenku

krzemu o ściśle określonej grubości i wielkości w przedziale 5–50 μm, powlekanych ditlenkiem tytanu. Pigmenty te dają po 2–3 kolory interferencyjne.[28,30,31]



Rysunek 4. *Różne efekty świetlne pigmentów perłowych w zależności od rozmiaru cząstek: A) do 25 μm, B) 10−60 μm, C) 10−125 μm, D) 20–200 μm [materiały firmy Merck]*

Na interakcje pigmentów perłowych z innymi składnikami mas wpływają ich właściwości fizyczne tj. polarność, hydrofilowość, napięcie powierzchniowe, liczba i rodzaj grup funkcyjnych oraz polaryzowalność elektryczna. Zwilżalność powierzchniowa pigmentów zależy od występujących sił adhezji z otaczająca cieczą. Pigmenty o momencie dipolowym charakteryzuje się jako polarne ze względu na obecność polarnych grup funkcyjnych (grupy hydroksylowe, karboksylowe, karbonylowe). W cząsteczkach bez momentu dipolowego powierzchnia ich jest niepolarna, dlatego pigment ma charakter hydrofobowy.[32]

2.2. Faza olejowa

Fazą wiążącą w produktach proszkowych jest faza olejowa, inaczej nazywana lepiszczem. Poprzez zwilżanie surowców sypkich umożliwia ich sprasowanie do formy kompaktowej, a także poprawia przyczepność kosmetyku do skóry. Ta druga właściwość

wykorzystywana jest także w produktach sypkich, gdzie fazę olejową stosuje się rzadko i w niewielkiej ilości. W produktach prasowanych w zależności od jego rodzaju i zastosowanej ilości można uzyskać różne właściwości aplikacyjne. Przeważnie stosuje się od 3 do 10% fazy olejowej w stosunku do całej formulacji, ale niekiedy konieczne jest użycie nawet ok. 20% (**Rysunek 5)**. Mała zawartość lepiszcza w formulacji wpływa na proces kruszenia się produktu. Zjawisko to jest związane z niskim stopniem oddziaływań między surowcami sypkimi. Natomiast zbyt duża ilość lepiszcza spowoduje, że przyleganie do siebie składników będzie tak mocne, że utrudni to ich aplikację wpływając na mały poziom krycia na skórze.[3,5,33,34] Oddziaływania pomiędzy lepiszczem a masą proszkową są możliwe dzięki powstawaniu wiązań wodorowych lub kowalencyjnych. Obecne grupy funkcyjne w surowcach pełnią funkcję łączącego je pomostu.[35]

Rysunek 5. *Zawartość procentowa faz w produktach sypkich i prasowanych (matowych i perłowych) z uwzględnieniem maksymalnej zawartości fazy olejowej*

Podstawowy podział surowców wchodzących w skład lepiszcza związany jest z ich polarnością. Właściwość ta jest wynikiem występowania elektrycznego momentu dipolowego na skutek nierównomiernego rozłożenia cząstkowych ładunków. W przypadku związków organicznych wyraża się ją jako stałą dielektryczną i moment dipolowy będący następstwem elektroujemności heteroatomów. Wraz ze zwiększającą się różnicą elektroujemności moment dipolowy zwiększa się. Polarność oleju jest zależna od napięcia powierzchniowego w odniesieniu do wody. Wielkość tę powiązać można ze zdolnością do tworzenia emulsji. Wśród olejów polarnych wyróżniamy m.in. estry kwasów tłuszczowych czy woski. Poprawiają one napigmentowanie, nawilżenie, a także rozprowadzanie kosmetyku na skórze, na której tworzą mniej zwarty film. Głównymi przedstawicielami olejów niepolarnych są węglowodory i parafiny. Mają zdolność do tworzenia warstwy okluzyjnej będącej barierą chroniącą przed

nadmiernym odparowywaniem wody ze skóry.[3,5,36] W bardziej szczegółowym ujęciu wśród stosowanych surowców wchodzących w skład lepiszcza można wyróżnić kilka grup.[37–40]

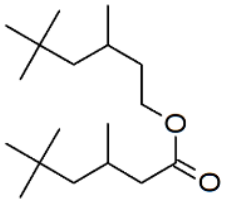
2.2.1. Oleje lotne

Oleje lotne, tj. silikony liniowe i cykliczne, węglowodory parafinowe, a także ich mieszaniny, np.: dekametyltetrasiloksan, $C_8H_{24}O_3Si_4$ (Decamethyltetrasiloxane), dodekametylpentasiloksan $C_{12}H_{36}O_4Si_3$ (Dodecamethylpentasiloxane), trimetikon metylowy (Methyl Trimethicone), oktametylotrisiloksan (Octamethyltrisiloxane). Natomiast lotne węglowodory parafinowe, które mogą mieć budowę zarówno liniową, jak i rozgałęzioną, o ilości atomów węgla w łańcuchu od 5 do 20. Są to najczęściej: dekan (Decane), dodekan (Dodecane), heksan (Hexane), pentan (Pentane), tetradekan (Tetradecane), tridekan (Tridecane), $C_{8\text{-}20}$ izoparafiny ($C_{8\text{-}20}$ isoparaffins). Najlepiej sprawdzają się związki o masie molowej od 160 do 190 g/mol, o temperaturze wrzenia 60−260°C.[37–39]

2.2.2. Oleje nielotne

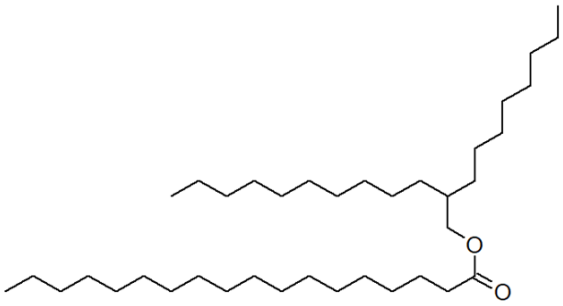
Są to głównie mono-, di- i triestry. Najlepiej sprawdzają się związki, w których długość łańcucha węglowego grup alkilowych wynosi od 2 do 30 atomów.

● **Izononanian izononylu** [Isononyl Isononanoate (3,5,5-trimetyloheksanian-3,5,5-trimetyloheksylu, $C_{18}H_{36}O_2$)] będący estrem alkoholu izononylowego i kwasu izononanowego. Jest rozpuszczalny w tłuszczach oraz alkoholach, a nierozpuszczalny w wodzie i glikolu. Jest emolientem suchym pozostawiającym nietłusty film na skórze (**Rysunek 6**). W formulacji odpowiada za właściwości aplikacyjne, za uczucie miękkości kosmetyku.[41]



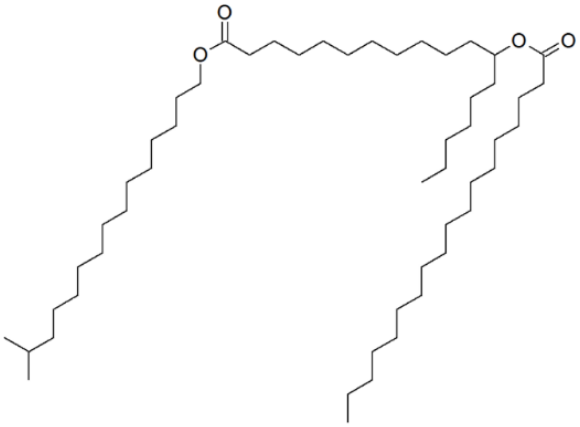
Rysunek 6. *Izononanian izononylu*

● **Stearynian oktyldodecylu** [Octyldodecyl Stearate (2-oktyldodecyl stearynianu, $C_{56}H_{110}O_4$)] jest to ester kwasu stearynowego z alkoholem oktyldodecylowym. Zaliczany jest do hydrofobowych suchych emolientów, obniżających lepkość (**Rysunek 7**). W formulacji wpływa na poprawę rozprowadzalności produktu na skórze.[42]



Rysunek 7. *Stearynian oktyldodecylu*

● **Stearynian stearoilowy izocetylu** [Isocetyl Stearoyl Stearate (12-[(1-oksooktadecylo)oksy]oktadekanian izoheksadecylu, $C_{52}H_{102}O_4$)]. Jest to nierozpuszczalna w wodzie pochodna kwasu stearynowego, która dobrze rozpuszcza się w alkoholach, silikonach i tłuszczach (**Rysunek 8**). Jest emolientem tłustym poprawiającym właściwości aplikacyjne oraz dobrze wiążącym inne surowce. W kosmetykach proszkowych jest modyfikatorem lepkości.[43]



Rysunek 8. *Stearynian stearoilowego izocetylu*

2.2.3. Oleje węglowodorowe, węglowodory parafinowe i olefiny

Związki o liczbie atomów węgla w łańcuchu większej niż 20 i masie cząsteczkowej od 300 do 1000 Da. Do tej grupy związków zaliczamy olefiny $C_{24\text{-}28}$ ($C_{24\text{-}28}$ olefins), olefiny $C_{30\text{-}45}$ ($C_{30\text{-}45}$ olefins), izoparafiny $C_{20\text{-}40}$ ($C_{20\text{-}40}$ isoparaffins)[37–39], a także:

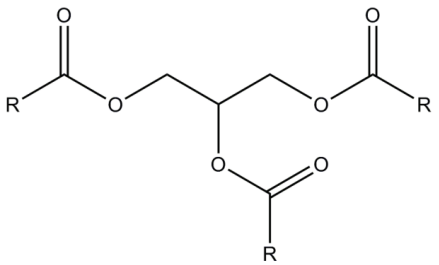
● **Uwodorniony poliizobuten** [Hydrogenated Polyisobutene, C_8H_{16}], inaczej jest nazywany ciekłą izoparafiną. Jest olejem stosowanym jako substytut oleju mineralnego. Zaliczany jest do emolientów suchych, gdyż ułatwia rozprowadzanie kosmetyku, tworzy warstwę okluzyjną. Uwodorniony poliizobuten jest regulatorem lepkości.[44,45]

● **Uwodorniony polidekan** [Hydrogenated Polydecane, $C_{10}H_{20}$], jest substancją rozpuszczalną w tłuszczach. Tworzy na powierzchni lipofilowy film, który ułatwia aplikację kosmetyku. Może również pełnić funkcję rozpuszczalnika.[46]

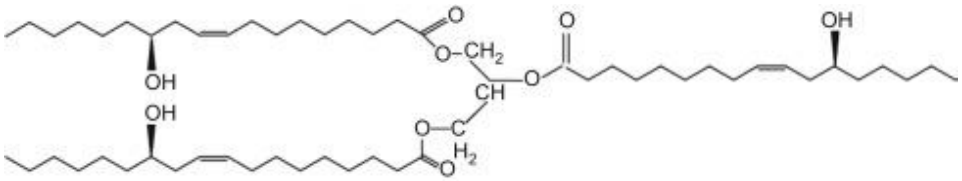
● **Olej parafinowy** (mineralny) [Paraffinum liquidum, C_nH_{2n+2} (n=16~24)], jest mieszaniną węglowodorów wydzielaną z ciężkich frakcji ropy naftowej. Jest nierozpuszczalny w wodzie i etanolu, rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych. Jest to emolient tłusty, który tworzy nabłyszczający, okluzyjny film. W kosmetykach pełni funkcję plastyfikatora i zapobiega kruszeniu się produktu.[47]

2.2.4. Estry glicerolu i kwasów tłuszczowych

Estry glicerolu i kwasów tłuszczowych stosowane w kosmetykach mogą być pochodzenia syntetycznego [np. diizostearynian glicerolu (Diglyceryl Diisostearate), monogliceryd kwasu oleinowego (Glyceryl Dioleate), monogliceryd kwasu izostearynowego (Glyceryl Isostearate), diester kwasu stearynowego i poliglicerolu (Polyglyceryl-6 Ricinoleate)] i naturalnego [np. C_{10-18} triglicerydy (C_{10-18} Triglicerydes), triglicerydy mieszane dekanoilu i oktanoilu (trigliceryd kaprylowo-kaprynowy, Caprylic/Capric Trigliceryde) (**Rysunek 9**), olej kokosowy (Cocos Nucifera (Coconut) Oil), olej słonecznikowy (Helianthus Annus Seed Oil), olej lanolinowy (Lanolin Oil), olej ze słodkich migdałów (Prunus Amygdulus Dulcis (Sweet Almond) Oil), olej rycynowy (Ricinus Communis Seed Oil)]. Ich efekty sensoryczne są związane z długością łańcucha węglowego kwasu tłuszczowego. Krótszy łańcuch odpowiada za bardziej „suche" odczucie, zaś dłuższy wpływa na zwiększenie „tłustości" aplikacji. Wśród wymienionych olejem o znacząco wysokiej polarności jest olej rycynowy (**Rysunek 10**), dzięki temu bardzo dobrze wiąże wodę. Głównym jego składnikiem jest kwas rycynolowy (szkielet zbudowany z 18 atomów węgla), który występuje głównie w postaci triestru gliceryny. O jego właściwościach decydują obecne w cząsteczce wiązanie podwójne, grupa hydroksylowa oraz grupa estrowa.[48–50]



Rysunek 9. *Triglicerydy, mieszane dekanoilu i oktanoilu (trójgliceryd kaprylowo-kaprynowy)*



Rysunek 10. *Olej rycynowy*[50]

2.2.5. Nielotne silikony

Mogą być rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie. Do tej grupy należą: amodimetikon (Amodimethicone), difenylodimetikon (Diphenyl Dimethicone), dimetikon (Dimethicone), fenylodimetikon (Phenyl Dimethicone), trimetikon fenylowy (Phenyl Trimethicone). Szeroko stosowany w formulacjach kosmetycznych dimetikon wytwarzany jest przez polimeryzację. Jest mieszaniną całkowicie metylowanych liniowych polimerów siloksanowych $[-(CH_3)_2SiO-]_x$ na końcach zablokowanych jednostkami trimetylosiloksylowymi $[-(CH_3)_3SiO-]$. Charakteryzuje się właściwościami hydrofobowymi, lipofobowymi i oleofobowymi. Jest emolientem suchym. Wykazuje działanie osłonowe tworząc nietłustą warstwę chroniącą skórę przed czynnikami zewnętrznymi. Film ten daje odczucie jedwabistej gładkości, zmiękcza i zapobiega odparowywaniu wody.[51] Właściwości te wynikają z wytrzymałości i elastyczności wiązań Si-O oraz ich długości. Stosunkowo długie wiązania Si-O i Si-C pozwalają na swobodę rotacji umożliwiającej molekułom przyjęcie konfiguracji prowadzącej do stosunkowo niskiego napięcia powierzchniowego na granicy faz.[52]

Poza składnikami olejowymi do lepiszcza zalicza się także woski pochodzenia syntetycznego, mineralnego czy roślinnego, zarówno w formie stałej, jak i półstałej. Wpływają na zwiększenie krycia, pigmentacji oraz poprawiają odczucia sensoryczne na skórze. Zawartość wosków w tego typu masach zazwyczaj nie przekracza 40% w stosunku do suchej masy kosmetyku, a ich temperatura topnienia nie przekracza 110°C. Mogą to być np.: polietylen, wosk mikrokrystaliczny, wosk syntetyczny, wosk pszczeli, wosk candelilla czy wosk carnauba. Stosowane są także długołańcuchowe alkilowe woski silikonowe. Popularnym dodatkiem są także związki filmotwórcze, jak gumy (polimery) silikonowe o stopniu polimeryzacji umożliwiającym otrzymanie gumowej struktury, a także żywice silikonowe, tj. polimetylosiloksan (Polymethylsilsesquisane) czy trimetylosiloksykrzemian (Trimethylsiloxysilicate).[37–40,53]

2.3. Rozpuszczalnik

Grupa kosmetyków prasowanych to nie tylko produkty otrzymane w wyniku połączenia bazy proszkowej z lepiszczem. Dodanie faz rozpuszczalnikowej i zagęszczającej pozwala przeprowadzić masę do formy półpłynnej zawiesiny. Stosowanie zawiesin do produkcji kosmetyków pozwala osiągnąć określone właściwości użytkowe produktu. Ilość i rodzaj rozpuszczalnika dobierana jest w zależności od zastosowanej technologii otrzymywania kosmetyku i pożądanego efektu końcowego produktu. Odpowiednią stabilność produktu otrzymuje się przy maksymalnym użyciu rozpuszczalnika w ilości 80% w stosunku do suchej masy kosmetyku.

Rodzaj użytego rozpuszczalnika znacząco wpływa na właściwości aplikacyjne produktu. Ponadto ma istotne znaczenie przy określaniu parametrów procesu otrzymywania, głównie ze względu na jego lotność oraz wpływ na lepkość otrzymywanej zawiesiny. Wśród powszechnie stosowanych rozpuszczalników używanych w produkcji kosmetyków prasowanych wyróżniamy wodę demineralizowaną, izopropanol, izoheksadekan i izododekan, a także ich mieszaniny z etanolem czy butanolem (**Tabela 3**).[37–40]

W przypadku mieszanin wody i etanolu mamy do czynienia z powstawaniem zjawiska kontrakcji objętości co oznacza, że objętość mieszaniny tych rozpuszczalników jest mniejsza niż suma objętości jej składników. Jest to skutek powstawania wiązań wodorowych między atomami wodoru grupy hydroksylowej etanolu a wolnymi parami elektronowymi na atomie tlenu w cząsteczce wody. Reorientacyjne ruchy cząsteczek wody i etanolu stają się wolniejsze wraz ze wzrostem stężenia alkoholu. Po wymieszaniu wody i etanolu w ilościach odpowiednio 5 i 95%$_{wag}$ otrzymuje się azeotrop dodatni. Układ ten charakteryzuje się zwiększoną lotnością w stosunku do tworzących ją składników. Temperatura wrzenia azeotropu woda-etanol zawierającego 95%$_{wag}$ EtOH wynosi 78,3°C.[54]

Tabela 3. *Charakterystyka rozpuszczalników używanych do wytwarzania zawiesin do produkcji kosmetyków proszkowych*[55,56]

Nazwa chemiczna	**Ciężar właściwy [g/cm^3]**	**Lepkość [mPa·s]**	**Temperatura wrzenia [**°C]	**Punkt krytyczny [**°C]
Woda demineralizowana	0,99	0,89	100,0	374,0
Izododekan	0,76	3,00–5,00	177,0–178,0	56,7
Izoheksadekan	0,77	5,20	240,0	95,6
Izopropanol	0,78	2,04	82,3	235,0
Butanol	0,81	2,54	118,0	290,0
Etanol	0,79	1,07	78,3	241,0

2.4. Zagęstniki

Wymieszanie zwilżonej lepiszczem fazy olejowej z rozpuszczalnikiem i uzyskanie tym samym półpłynnej konsystencji wymaga zastosowania fazy zagęszczającej. Zagęstniki są surowcami o dużej masie molowej. Ich obecność w formulacji pozwala na kontrolowanie

konsystencji masy dzięki ich wpływowi na lepkość zawiesiny, co ma znaczenie z punktu widzenia procesu technologicznego. W kosmetykach otrzymywanych z zawiesin stosuje się te same substancje zagęszczające, jak i przy produkcji innych kosmetyków kolorowych.

Przy wyborze środków zagęszczających istotne jest, aby najpierw określić, do której fazy będzie on dodawany oraz w jakich warunkach produkcyjnych będzie przebiegał proces. Najbardziej przewidywalne produkcyjnie i aplikacyjnie są zagęstniki syntetyczne, np. polimery syntetyczne. Polimery syntetyczne otrzymywane są w ściśle określonych warunkach produkcyjnych, dzięki temu ich właściwości fizykochemiczne są powtarzalne między partiami produktu. W przypadku polimerów pochodzenia naturalnego stabilność właściwości fizykochemicznych materiałów między poszczególnymi partiami nie jest możliwa do osiągnięcia. Zagęstniki syntetyczne mogą być stosowane w szerokim zakresie pH i zazwyczaj są dobrze zbadane ich interakcje z innymi związkami. Do grupy zagęstników naturalnych należą nieorganiczne glinki czy polisacharydy. Jest to grupa modyfikatorów lepkości, która znalazła szerokie zastosowanie w przemyśle kosmetycznym i z pozytywnym skutkiem wpływa na reologię tworzonych układów. Należy się jednak liczyć z koniecznością ciągłego kontrolowania warunków procesu, ze względu na brak powtarzalności w składzie tych związków. Wiąże się to z możliwością pojawiania się dodatkowych oddziaływań z innymi składnikami zawiesiny. Rozwiązaniem pośrednim zmienności składu surowców pochodzenia naturalnego mogą być zagęstniki półsyntetyczne. Chemiczna modyfikacja zagęszczających środków naturalnych pozwala na zwiększenie ich rozpuszczalności i możliwość stosowania ich w szerszym zakresie pH. Takim modyfikacjom poddaje się m. in. celulozy czy skrobie.[57]

Tabela 4. *Charakterystyka wybranych zagęstników*

SUROWIEC	**Celuloza mikrokrystaliczna**[59]	**Guma ksantanowa**[60,61]	**Krzemian glinowo-magnezowy**[62]	**Skrobia kukurydziana**[63,64]
INCI	Microcrystalline cellulose	Xanthan gum	Magnesium aluminium sylicate	Zea Mays (Corn) Starch
budowa	jonowa			niejonowa
preferowane środowisko	wodne			
charakter reologiczny	pseudoplastyczna		tiksotropowa	
zalecane stężenie [%]	2−30	0,1−2,0	0,5−3,0	1−99

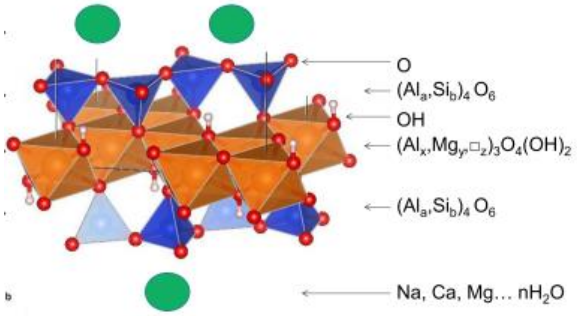
Ze względu na budowę zagęstniki dzieli się na jonowe i niejonowe (**Tabela 4**). W przypadku zagęstników jonowych lepkość roztworów zależy od jego pH. Przy niskich stężeniach jonów roztwory są zagęszczane, a przy wysokich dochodzi do wytrącania osadu. Przy zastosowaniu zagęstników niejonowych natomiast lepkość roztworu zależy od ich stężenia w układzie i temperatury przeprowadzania procesu.[58]

Zawiesiny mas kosmetycznych są specyficznym układem stawiającym szereg wymagań przed stosowanym zagęstnikiem. Muszą wykazywać stabilność w obecności różnych rozpuszczalników oraz kompatybilność z humektantami czy surfaktantami. Pożądane jest, aby już przy niskich stężeniach zagęstnik pozwalał na osiągnięcie wysokiej lepkości, a także wykazywał wysoką wydajność zawieszania cząstek stałych. Ze względu na obecność fazy olejowej w formulacji powinien stabilizować ją w układach wodnych. Specyfika procesu technologicznego, w którym stosowane są zawiesiny wymaga również, aby używane modyfikatory nie powodowały powstawania oporów utrudniających mieszanie czy wtryskiwanie. Uzyskiwana lepkość powinna utrzymywać się stabilnie w szerokim zakresie temperatur i pH. Pożądane jest, aby otrzymywane zawiesiny były płynami rozrzedzanymi ścinaniem. Lepkość płynu rozrzedzanego ścinaniem jest funkcją szybkości ścinania, osiąga wartości niższe przy wzroście lepkości. Szybkość ścinania jest zazwyczaj wyższa w strefach o większej koncentracji cząstek stałych. Poprawa jednorodności wtrysku zależy od właściwości reologicznych płynu rozrzedzanego ścinaniem oraz stopnia jednorodności wtryskiwanej zawiesiny.

2.4.1. Krzemian glinowo-magnezowy

Krzemian glinowo-magnezowy (**Rysunek 11**) wykazuje właściwości tiksotropowe, a koloidalna jego struktura wpływa na właściwości zawieszające. Zachowanie w środowisku wodnym wynika z warstwowej struktury gliny smektytowej, w której centralnie położony magnez bądź glin jest od góry i od dołu ograniczony ditlenkiem krzemu. Ponadto obecność grup silanolowych na powierzchni warstw krzemianowych umożliwia zachodzenie interakcji z innymi naładowanymi substancjami obecnymi w roztworach poprzez oddziaływania elektrostatyczne. Po kontakcie z wodą płytki krzemianu oddalają się od siebie ostatecznie przyjmując trójwymiarową strukturę dzięki oddziaływaniom jonowym. Gdy krzemian glinowo-magnezowy jest zdyspergowany w wodzie, ładunki ujemne znajdują się na powierzchni warstwy, a ładunki dodatnie na krawędzi warstwy, podobnie jak w przypadku bentonitu. Wpływa to na jego zdolność do ponownego rozpraszania zawiesin mających tendencję do sedymentacji. Zdolność do modyfikacji reologii układów rozrzedzanych ścinaniem dzięki koloidalnej strukturze korzystnie

wpływa na wykorzystanie ich w technologiach wtryskiwanych ułatwiając ich pompowanie bez utraty stabilności struktury.[65–67]



Rysunek 11. *Krzemian glinowo-magnezowy*[65]

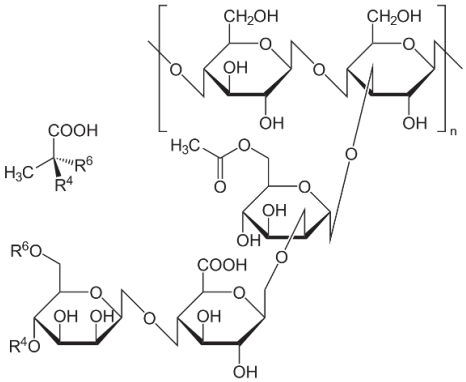
2.4.2. Guma ksantanowa

Guma ksantanowa (**Rysunek 12**) jest anionowym polisacharydem produkowanym przez bakterie *Xanthomonas Campestris*. Zbudowana jest z celulozowego rdzenia tworzonego przez jednostki β-D-glukozy. Rozgałęzienia tworzą reszty glukozy oraz trisacharydowy łańcuch złożony z dwóch cząsteczek D-mannozy połączonych kwasem D-glukuronowym. Jednostki glukozy połączone są w pozycji C_3 z bocznym łańcuchem trisacharydu. Łańcuchy gumy ksantanowej charakteryzowane są polidyspersyjnością wymiarową i strukturalną. Wynika to z różnych długości szkieletu, a także występowania nieregularnych rozgałęzień bocznych oraz różnego stopnia podstawienia mannozy kwasem octowym i pirogronowym.[68]

W temperaturze pokojowej guma ksantanowa w roztworach wodnych przyjmuje uporządkowaną spiralną konformację wynikającą z wiązań wodorowych. Pozwala to na ułożenie bocznych rozgałęzień wzdłuż głównego łańcucha. Stabilizacji struktury sprzyja obecność jonów poprzez zmniejszenie odpychania elektrostatycznego pomiędzy grupami COO^-. Wtedy też temperatura zmian konformacji przesuwa się do wyższych wartości. W wyniku dysocjacji łańcuchów bocznych szkieletu możliwe są oddziaływania łańcuchów ksantanu ze sobą lub łańcuchami innych makromolekuł na zasadzie oddziaływań międzycząsteczkowych i elektrostatycznych.[69–73]

Guma ksantanowa w wodzie tworzy pseudożele.[60,74–79] Ich czas relaksacji rośnie wykładniczo wraz ze wzrostem stężenia gumy ksantanowej w wodzie. Czas relaksacji jest niezależny od temperatury, ale wzrasta wraz ze wzrostem siły jonowej roztworu. Moduł ścinania natomiast wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Prawdopodobnie guma ksantanowa tworzy przejściową sieć łańcuchów usieciowanych wiązaniami o skończonym czasie życia. Na trwałość utworzonego pseudożelu w niewielkim stopniu wpływa stężenie ksantanu i wartość siły jonowej roztworu. Czas życia wiązań jest jednak silnie uzależniony od

tych parametrów. Zmiana ułożenia cewka-helisa zmniejsza wytrzymałość żelu, ale zwiększa stabilność wiązań, zwłaszcza przy wyższych stężeniach ksantanu.[77]



Rysunek 12. *Guma ksantanowa*[74]

Guma ksantanowa już przy niskich stężeniach wpływa na wzrost lepkości jej roztworu. W środowisku wodnym ma właściwości pseudoplastyczne, co jest istotne podczas przebiegu procesu technologicznego otrzymywania wtryskiwanych proszkowych produktów kosmetycznych. Ułatwia zarówno mieszanie, jak i pompowanie roztworu/zawiesiny. W roztworach wody dejonizowanej jest rozrzedzana ścinaniem powodując zwiększenie płynności masy. W badaniach Zhong'a wykazano, że przy małej szybkości ścinania (0,3 s^{-1}) lepkość roztworu wodnego ksantanu rośnie liniowo wraz ze wzrostem jego stężenia (w zakresie od 300 do 2000 mg/L). Przy dużej szybkości ścinania (200 s^{-1}) lepkość badanych roztworów była o więcej niż jeden rząd wielkości niższa niż przy małej szybkości ścinania (0,3 s^{-1}).[60] Choppe i jego współpracownicy[77] wykazali wykładniczy związek lepkości roztworu gumy ksantanowej z jej stężeniem. Zależność ta była prawdziwa dla roztworów o stężeniach wyższych niż 2000 mg/L. Badacze zaobserwowali odchylenie od tej wykładniczej zależności, gdy stężenie było niższe niż 2000 mg/L. Badanie to ujawniło, że zależność liniowa istniała przy niższych stężeniach w roztworach bez dodatku soli. Wzrost lepkości wraz ze wzrostem stężenia gumy ksantanowej tłumaczono oddziaływaniami międzycząsteczkowymi lub splątaniem łańcuchów polisacharydu.[78] W danej temperaturze lepkość gwałtownie wzrasta wraz ze wzrostem stężenia, natomiast wraz ze wzrostem temperatury szybko spada. W gumie ksantanowej obserwuje się silną zależność jej struktury od temperatury. Obserwowane jest konformacyjne przejście łańcuchów ksantanowych ze spirali w niskich temperaturach do zwojów nieuporządkowanych w wysokich temperaturach.[60,61,77] Ze względu na obecność dużej liczby wiązań wodorowych w strukturze helisy gumy ksantanowej, na jej krzywych płynięcia mogą występować granice płynięcia.[60,61,77,78]

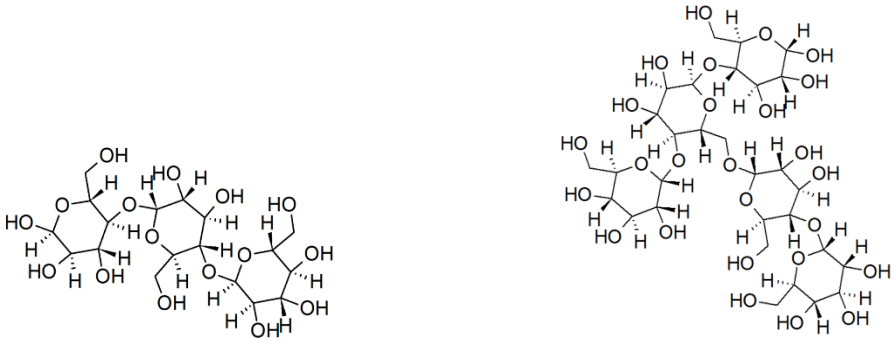
Alkohole mogą wpływać na rozpuszczalność ksantanu i jego zdolność do asocjacji międzycząsteczkowych w wodzie.[80] Wprowadzenie do układu guma ksantanowa-woda, etanolu sprzyja oddziaływaniom pomiędzy łańcuchami ksantanu wywołując proces żelowania. W badaniach wykazano[68], że w obecności etanolu, łańcuchy gumy ksantanowej mogą ulegać zmianom konformacyjnym, które zależą od stężenia ksantanu oraz udziału objętościowego etanolu w roztworze. Wskazano dwa możliwe mechanizmy wpływu etanolu na wodne roztwory gumy ksantanowej. Gdy w pobliżu łańcuchów ksantanu w przewadze znajdują się cząsteczki wody, a udział objętościowy etanolu jest w przedziale 0−0,2, występujące oddziaływania elektrostatyczne zapobiegają agregacji. Cząsteczki etanolu mogą wtedy powodować przejście łańcuchów ksantanu do mniej rozbudowanej konformacji wywołując spadek lepkości roztworów. Spadek lepkości pod wpływem wzrastającej zawartości etanolu jest związany ze zmniejszeniem stałej dielektrycznej mieszaniny woda-etanol. Prowadzi on do zwiększenia gęstości ładunku polielektrolitów oraz zmniejszenia odpychających oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych między naładowanymi grupami. Pojawiające się niekiedy nieznaczne wzrosty lepkości badanych roztworów prawdopodobnie były spowodowane niszczeniem przez etanol wiązań hydrofobowych wynikających z obecności grup pirogronianowych. W przypadku, gdy to etanol dominuje w sąsiedztwie gumy ksantanowej (przy udziale objętościowym alkoholu powyżej 0,2) makrocząsteczki ksantanu zaczynają agregować i zmniejsza się jego rozpuszczalność. Agregacja prowadzi do rozdziału układu na dwie fazy o małej i dużej zawartości gumy ksantanowej. Ta druga wykazuje zdolność do żelowania. Na tym etapie występują odpychające oddziaływania między cząsteczkami etanolu i ksantanu, którym towarzyszy wydostawanie się wody z powstałych agregatów oraz oddzielanie się gumy ksantanowej w postaci spęcznionego żelu.[81]

2.4.3. Skrobia

Skrobia również stosowana jest jako zagęstnik. Głównymi składnikami skrobi są dwa rodzaje polimerów: amyloza i amylopektyna (**Rysunek 13**). Amyloza stanowi mniejszą część granul skrobiowych (ok. 15−30%). Jest liniowym łańcuchem α-1,4 glukanów mogącym posiadać formy rozgałęzione.[23] W roztworach wodnych łańcuchy amylozy tworzą struktury spiralne. W obecności alkoholi tworzą pojedyncze łańcuchy, a struktury te są odnawialne pod wpływem czynników kompleksujących. Po usunięciu, a następnie dodaniu czynnika kompleksującego helisa kolejno rozpada się i odtwarza. W przypadku, gdy łańcuchy amylozy są odpowiednio długie oraz nie występują w roztworze czynniki kompleksujące powstają podwójne helisy. Amylopektyna składa się z liniowych łańcuchów jednostek glukozy

połączonych wiązaniami α-1,4 glikozydowymi, rozgałęzionych w pozycjach α-1,6, tworzących klastry.[23,82] W zależności od ich zwartości właściwości fizykochemiczne poszczególnych skrobi różnią się między sobą, gdyż w wyniku przegrupowań tych dwóch frakcji powstają domeny amorficzne i krystaliczne.[83] Billiaderis i in. stwierdzili teoretyczne występowanie w natywnych skrobiach kukurydzianych połączeń obszarów krystalicznych z ciągłymi obszarami amorficznymi. Obecność miceli krystalicznych hamuje swobodę sąsiadujących bezpostaciowych łańcuchów skrobi. W konsekwencji temperatura zeszklenia skrobi natywnej jest wyższa niż skrobi żelowanej.[84]

a) b)



Rysunek 13. *Dwa główne składniki skrobi: a) amyloza, b) amylopektyna*

Właściwości skrobi można modyfikować poprzez proces wyżarzania, który jest fizyczną obróbką zachodzącą pod wpływem ciepła i wody, powodującą zmiany w strukturze krystalicznej amylopektyny. Może zachodzić już w temperaturze pokojowej przy odpowiedniej wilgotności skrobi i podwyższonym ciśnieniu. Wyżarzanie zaczyna się od uplastycznienia formy amorficznej na skutek kontaktu z wodą w temperaturze wyższej niż temperatura zeszklenia polimeru, ale niższej niż temperatura żelatynizacji. Towarzyszy temu pęcznienie wpływające na ruchliwość form krystalicznych. W konsekwencji powstaje struktura smektytowa. Wraz ze wzrostem temperatury amorficzne lamele oraz podwójne helisy amylopektyny są coraz ściślej ustawione w odrębnych warstwach stając się coraz bardziej krystaliczną strukturą. Strefy krystaliczne w poszczególnych granulach mogą różnić się stabilnością termiczną. Granule o najmniej trwałych krystalitach topią się pierwsze powodując wchłanianie większej ilości wody przez nieuporządkowane łańcuchy. W konsekwencji pozostałe krystality i granule mają mniej dostępnej wody, przez co topią się w wyższej temperaturze. Obróbka termiczna w środowisku wodno-alkoholowym ogranicza pęcznienie i dyspersję molekularną granul ułatwiając topienie krystalitów. Wyżarzanie wpływa na charakterystykę reologiczną roztworów skrobi, jednak zmiany te są różne w zależności od jej pochodzenia.[85–87]

W roztworach wodnych w wyniku absorpcji wody układy amyloza-amylopektyna ulegają rozdzieleniu. Amylopektyna odpowiada za pęcznienie skrobi, które zachodzi w wyniku łączenia wody wiązaniami wodorowymi z grupami hydroksylowymi polimerów. Amyloza natomiast po wydostaniu się z granul skrobiowych wykazuje tendencję do agregowania. Od niej zależy żelowanie układów. Proces ten jest zależny od temperatury zeszklenia i pochodzenia skrobi.[88] W badaniach przedstawionych przez zespół R.F. Testera[85] temperatury początku, szczytu i końca żelowania były zbliżone dla formy natywnej i woskowej (o zwiększonej zawartości amylopektyny) skrobi kukurydzianej. Proces żelowania skrobi rozpoczyna się w fazie amorficznej, w której wiązania wodorowe są słabsze, po czym przechodzi także na fazę krystaliczną. Żelatynizacja jest wynikiem przerwania struktury podwójnej helisy i wymywania amylozy. Żelatynizacja wpływa na właściwości reologiczne roztworów skrobi.[23,83,89] Najwyższe wartości lepkości zawiesiny skrobi wykazują w okresie tuż po żelatynizacji i jest tym większa im granule są bardziej napęczniałe. W wyniku rozpadu granul lepkość maleje.[90,91] Proces ten można odwrócić poprzez obniżanie temperatury, skutkujące tworzeniem podwójnej helisy przez łączące się cząsteczki amylozy z jednostkami glukozy, przy jednoczesnej rekrystalizacji cząsteczek amylopektyny. Powstałe struktury krystaliczne są osłabione w stosunku do formy natywnej. Rekrystalizacja skrobi może zachodzić w temperaturze poniżej 0ºC, ale także powyżej 100ºC.[92–94]

W zależności od porowatości granul skrobiowych zmienia się ich zdolność do wchłaniania wody.[95,96] Skrobie natywne charakteryzują się małą porowatością.[97,98] Poprzez ogrzewanie skrobi z etanolem w temperaturze powyżej 50ºC można otrzymać skrobie pęczniejące w zimnej wodzie o zdolności wchłaniania wody do 12 razy większej niż ich masa. Proces ten prowadzi do przejścia z krystalicznej struktury podwójnej helisy amylopektyny w strukturę amorficzną, która zapewnia więcej wolnych przestrzeni.[88,99] W badaniach Sarifudin'a i współpracowników[100] w temperaturze 90 i 100ºC w wyniku konwersji na powierzchni granul skrobi kukurydzianej oraz ziemniaczanej pojawiają się struktury bardziej niejednorodne z widocznymi pęknięciami. Niekiedy granule topiły się i sklejały ze sobą. Zachowywały jednak swoją ziarnistą strukturę prawdopodobnie dzięki obecności długich łańcuchów amylozy zapobiegających rozrywaniu granul podczas ogrzewania.[101] Pory widoczne na powierzchniach granul przybierały kształt szczeliny. Określono je jako podatne na wpływ warunków środowiskowych. Cząsteczki wody łatwo w nie wnikają i oddziałują z grupami hydroksylowymi skrobi powodując pęcznienie. W przypadku skrobi ryżowej i z manioku granule ulegały zniszczeniu i formowały aglomeraty w tych samych warunkach.[100]

Ze względu na obecność w cząsteczkach skrobi grup funkcyjnych możliwe są także ich oddziaływania z jonami metali na zasadzie reakcji redoks lub oddziaływań sorpcyjnych

poprzez oddziaływania hydrofobowe, siły van der Waals'a czy wiązania wodorowe.[102,103] Jony Li^+, Mg^{2+} i Ca^{2+} zmniejszają retrogradację skrobi ryżowej. Jony K^+ i Na^+ zmniejszają retrogradację skrobi z pszenicy, kukurydzy, ryżu i tapioki.[104,105]

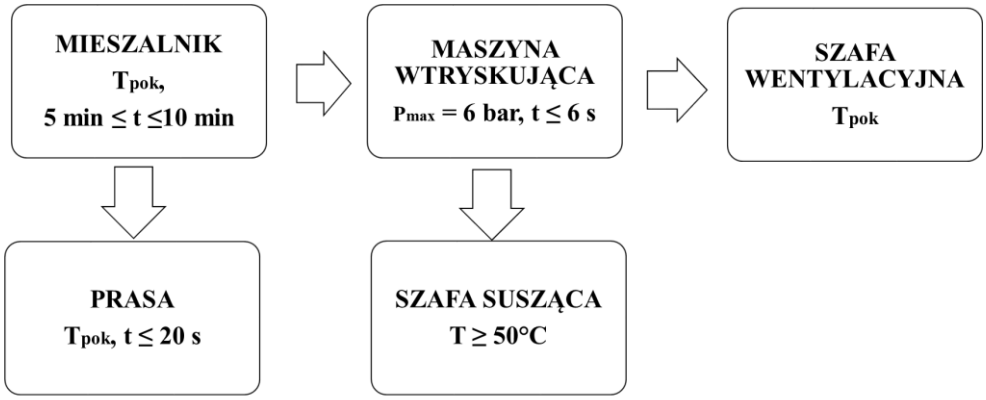
Obecność gumy ksantanowej w roztworach skrobi poprawia stabilność i zwiększa lepkość żeli skrobiowych.[106] Według Abdulmola i współpracowników wzrost lepkości w mieszaninie skrobi i gumy ksantanowej jest spowodowany interakcjami pomiędzy żelowanymi granulami skrobi wzmocnionymi gumą ksantanową.[107] Silne związki amylozy z gumą skutkują hamowaniem zjawiska przemiany spiralnej formy skrobi w liniową (tzw. retrogradacja skrobi).[108] Wyprostowane łańcuchy amylozy porządkują się w zwarte micele stabilizowane wiązaniami wodorowymi pomiędzy grupami hydroksylowymi z położonych blisko siebie cząsteczek skrobi.[109,110] Według zespołu Wang'a[76] oddziaływania skrobi i gumy ksantanowej opierają się na kowalencyjnych połączeniach lub splataniu sieci jednego polimeru przez sieci drugiego. Nie zaobserwowali jednak synergii pomiędzy nimi podczas pomiarów lepkości układu. Achayuthakan i Suphantharika[75] zbadali, że tiksotropowe pętle histerezy mieszanin woskowej skrobi kukurydzianej (pozbawionej amylozy) z gumą ksantanową zmniejszały się wraz ze wzrostem stężenia ksantanu i ostatecznie zmieniały się na antytiksotropowe przy wysokich stężeniach. Powrót do pierwotnej struktury był tym większy im stężenie gumy było większe. Wykazali, że guma ksantanowa w takich układach przyspiesza także proces żelowania.

Warto zaznaczyć, że zastosowanie wyżej wymienionych zagęstników w literaturze odnosi się głównie do przemysłu spożywczego i farmaceutycznego. Ten drugi jest bliższy omawianemu tematowi ze względu na produkcję tabletek, gdzie również mamy do czynienia z procesem prasowania. W literaturze farmaceutycznej oba zagęstniki opisywane są jako tworzące w wodzie jednorodne, gładkie struktury. Guma ksantanowa charakteryzuje się dużą sztywnością i regularnością łańcucha polimeru, co wpływa na stabilizację odziaływań międzycząsteczkowych. Ogranicza rozpad tworzonych sieci podczas mieszania i towarzyszących mu sił ścinających. Określana jest jako składnik mogący wpływać na kruchość. Ponadto pozytywnie wpływa na odporność na urazy mechaniczne.[76,111,112]

3. Otrzymywanie kosmetyków prasowanych

Produkcja mas kosmetycznych rozpoczyna się od wymieszania surowców w formie sypkiej. Każdy kolejny etap wynika z pojawiających się w formulacji dodatkowych grup surowców i oczekiwanej formy końcowej produktu. Mieszanie proszków odbywa się w mieszalnikach wyposażonych w odpowiednie mieszadła różniące się między sobą stopniem mieszania konwekcyjnego i tnącego. Ponadto, posiadają one przewody podłączone do

zbiorników umożliwiające wtrysk lepiszcza. Proces ten trwa od kilku do kilkunastu minut, a jego efektem jest otrzymanie mas o potencjale do sprasowania. W zależności od typu produktu, który ma zostać wytworzony, wybiera się odpowiednią metodę otrzymywania. Może być to prasowanie pod ciśnieniem metodą standardową, metodą wtryskową bądź suszenie w podwyższonej temperaturze (**Rysunek 14**).

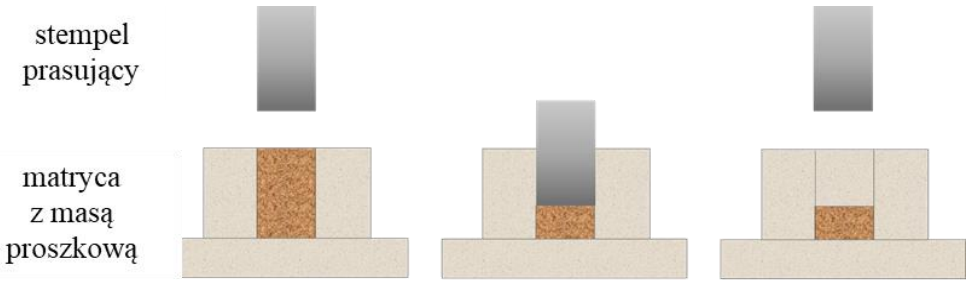


Rysunek 14. *Technologia produkcji prasowanych kosmetyków proszkowych*

3.1. Prasowanie pod ciśnieniem

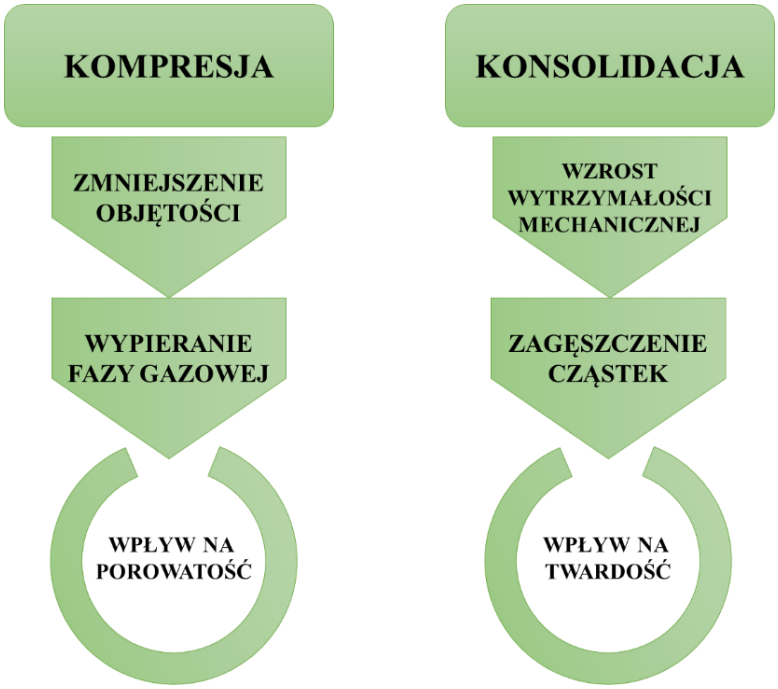
Prasowanie proszków metodą standardową jest procesem analogicznym do tworzenia tabletek w przemyśle farmaceutycznym czy prasowania proszków w ceramice i metalurgii. Jest to formowanie wyprasek o określonych właściwościach fizykochemicznych. Wykorzystując siłę nacisku zmniejsza się objętość masy proszkowej. Dochodzi do przegrupowania cząstek oraz ich konsolidacji (tworzą się wiązania międzycząsteczkowe). Otrzymywane są wypraski o określonych kształtach i wymiarach.

Przystępując do procesu prasowania należy rozpocząć od wybrania oprzyrządowania, które będzie użyte, czyli stempla nadającego kształt oraz blaszki limitującej wymiar wypraski. Blaszki umieszczane są w dopasowanych matrycach. Do nich odważana jest odpowiednia ilość gotowej masy proszkowej. Pod wpływem nacisku stempla masa jest zagęszczana i tym samym prasowana, po czym następuje wypychanie z matrycy (**Rysunek 15**).



Rysunek 15. *Proces prasowania proszkowych mas kosmetycznych*[33]

Podstawowymi pojęciami procesu prasowania proszków są zjawiska kompresji i konsolidacji. Kompresja to zmniejszenie objętości nasypowej proszku (sprężenie) zachodzące pod wpływem działania siły ściskającej na skutek przemieszczenia (wypierania) fazy gazowej. Powodujące to naprężenia są wynikiem zastosowania odpowiednich obciążeń mechanicznych. Konsolidacja to proces przekształcania proszków w spójną próbkę (wypraskę) o mierzalnej wytrzymałości i określonym kształcie. Oba te zjawiska przyczyniają się do zagęszczania próbek podczas prasowania i wzrostu ich wytrzymałości mechanicznej (**Rysunek 16**).[113,114]



Rysunek 16. *Porównanie procesów kompresji i konsolidacji*[114]

Pierwszy etap prasowania proszków to procesy tarcia pomiędzy surowcami oraz między oprzyrządowaniem a częściowo sprasowaną masą wynikające z występowania ciśnienia w układzie. Kluczowe znaczenie odgrywają takie parametry jak kształt i wielkość cząstek oraz właściwości fizykochemiczne masy. Sferyczny kształt ziaren substancji zastosowanych w formulacji korzystnie wpływa na zsypywalność masy do matrycy. Im bardziej nieregularny jest kształt cząstek, tym większa jest powierzchnia do tworzenia wiązań między nimi. Skutkuje to wzrostem sił kohezji i zwiększonym prawdopodobieństwem tworzenia agregatów wpływających na nierównomierny układ surowców po sprasowaniu. Jednocześnie mniej regularna struktura ziarna poprawia fragmentację podczas kompresji. Większa liczba potencjalnych miejsc do tworzenia wiązań, która może być spotęgowana wzrostem wielkości ziarna, zwiększa wytrzymałość mechaniczną wyprasek. Jeśli jednak zastosowane surowce

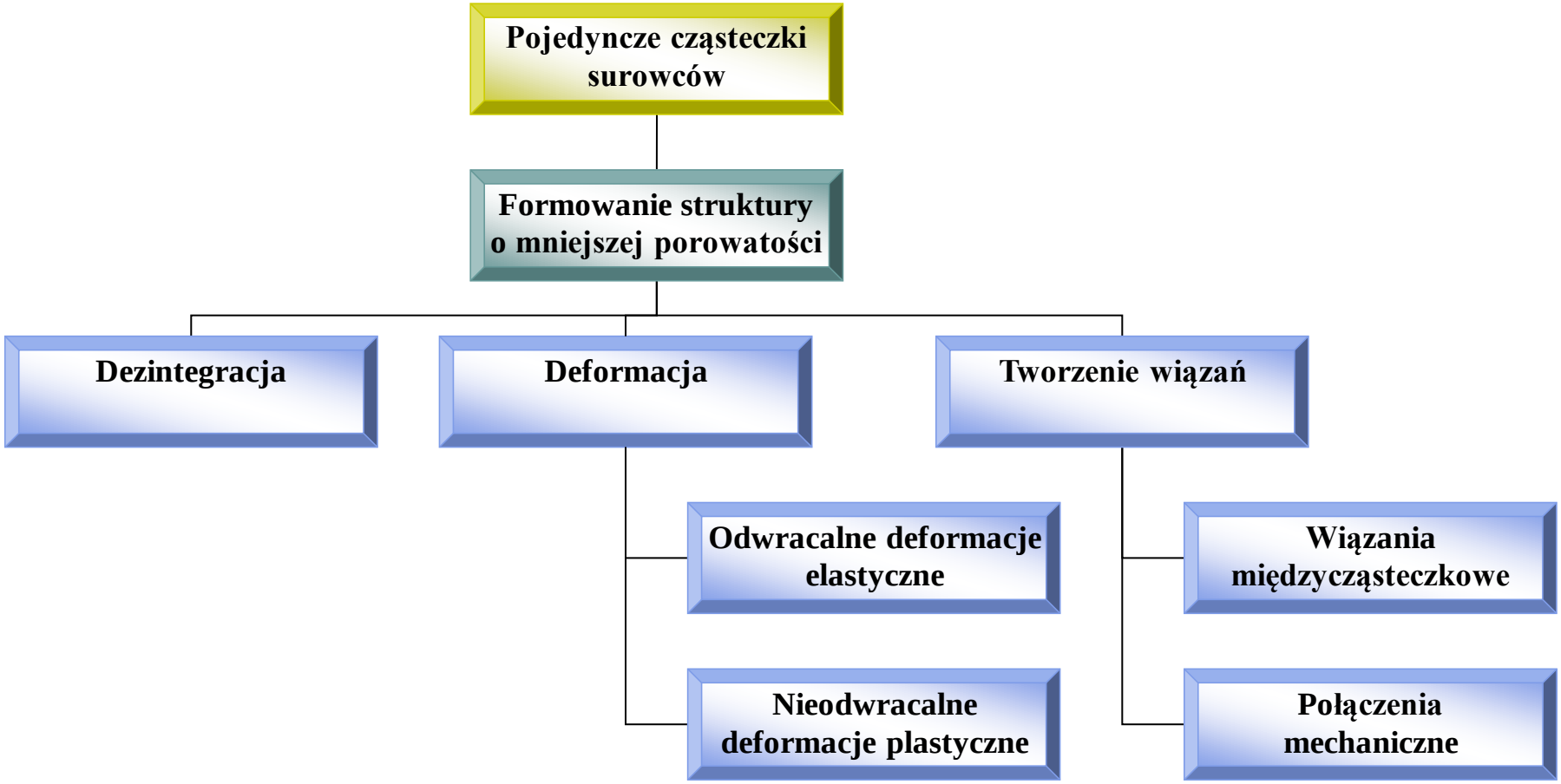
o dużej powierzchni ulegają deformacjom plastycznym, mogą wpływać na zwiększenie porowatości wypraski, gdyż tworzą w niej nierówności.

Dodatkowo ściślejsze upakowanie uzyskuje się dzięki zastosowaniu odpowiednio dobranej do formulacji fazy olejowej zwiększającej poślizg między surowcami. Efektem są częściowe deformacje, a gęstość w wyprasce jest rozłożona nierównomiernie. Wśród występujących zniekształceń można wyróżnić:

- zniekształcenia elastyczne, w przypadku których cząstki wracają do swojej pierwotnej postaci; występująca wtedy siła prasowania jest mniejsza niż granica plastyczności,
- zniekształcenia plastyczne, którym towarzyszy kompresja, czyli nieodwracalne zmniejszenie objętości masy; występujące ciśnienia osiągają wysokie wartości,
- rozdrobnienie, zjawisko to towarzyszy deformacjom plastycznym i występuje, gdy zastosowane surowce mają tendencję do wpływania na kruchość i łamliwość.

W momencie, gdy stempel prasujący zostaje podniesiony wypraska przyjmuje ostateczną formę. Struktura utrzymywana jest poprzez wiązania międzycząsteczkowe oraz oddziaływania mechaniczne. Etap ten nazywany jest konsolidacją.

W początkowych fazach prasowania porowatość jest wysoka, w związku z czym siły międzycząsteczkowe działające w miejscach styku kontrolują wytrzymałość wyprasek. Różnicę w zagęszczalności między wypraskami można tłumaczyć zmniejszoną wytrzymałością wiązań cząstka-cząstka ze względu na zmniejszoną dyspersyjną energię powierzchniową ich zewnętrznych powierzchni. Wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania porowatość spada, a kluczowe stają się powstające połączenia stałe i to one kontrolują trwałość kosztem wpływu energii powierzchniowej, który ostatecznie ustanie (**Rysunek 17**).[115–121]



Rysunek 17. *Przemiany występujące podczas prasowania proszkowych mas kosmetycznych*[115]

3.1.1. Czynniki wpływające na proces prasowania

Przebieg procesu prasowania i gęstość otrzymanych wyprasek w dużej mierze zależy od zastosowanych parametrów (czas, ciśnienie i szybkość prasowania) oraz rodzaju surowców, głównie ich właściwości fizycznych. Poniżej przedstawione są zależności występujące podczas kompresji:[115,120]

- gęstość wypraski wzrasta wraz malejącą szybkością prasowania;
- gęstość wypraski jest najmniejsza w jej dolnej części przez malejące ciśnienie występujące podczas podnoszenia stempla;
- rozkład gęstości w wyprasce zmienia się wraz z zmieniającym się stosunkiem wysokości i szerokości blaszki;
- odpowiednio wysoka gęstość wypraski i ciśnienie prasowania wpływają na zwiększenie wytrzymałości próbki;
- wytrzymałość wypraski wzrasta, gdy zastosowane surowce mają uzupełniające się powierzchnie wpływające na dobre wzajemne przyleganie;
- nieodpowiednie dobranie surowców pod kątem ich kształtu i porowatości może spowodować przyklejanie się masy proszkowej do stempli i/lub matrycy na skutek tarcia i wzmożonej adhezji ziaren; zastosowanie za mało plastycznych surowców i zbyt dużego ciśnienia wpływa na pojawianie się defektów w wyprasce;
- wielokrotne prasowanie wpływa na ograniczenie występowania defektów w wyprasce;
- niskie ciśnienie prasowania oraz nieodpowiednio dobrane parametry zasypywania matrycy wpływają na pojawianie się zjawiska kruszenia wyprasek;
- w wypraskach o podobnej strukturze zagęszczanie proszków jest kontrolowane przez energię powierzchniową cząstek.

3.1.2. Surowce wpływające na proces prasowania

Część surowców używana do produkcji kosmetyków kolorowych jest szeroko używana również w przemyśle farmaceutycznym, w celu wprowadzenia zmian w prasowalności proszków. W związku z rosnącą świadomością ekologiczną często są to materiały pozyskiwane z naturalnych źródeł.

Skrobia

Skrobia jest powszechnie używanym surowcem do produkcji tabletek. Charakteryzowana jest jako materiał odkształcający się plastycznie. Całkowity czas, w którym materiał znajduje się pod naprężeniem podczas prasowania proszków skrobiowych

ma znaczący wpływ na właściwości tabletki ze względu na jej powolne odkształcanie plastyczne. Przy niższych szybkościach zagęszczania obserwuje się wyższe stopnie odkształcenia plastycznego. Skrobia w tabletkach może być stosowana jako środek poślizgowy i rozsadzający w postaci proszku lub jako spoiwo na mokro. Ze względu na dobre właściwości kohezyjne, obojętność, dostępność i niski koszt najczęściej stosowaną formą jest skrobia kukurydziana. Wśród innych proszków wyróżnia się również dosyć dużą elastycznością. Znaną wadą tego surowca jest słaba zsypywalność w stosunku do innych wypełniaczy oraz dość duża kruchość. Wady te powodują, że skrobie nie są stosowane jako suchy wypełniacz czy składnik wiążący. Polepszenie ich właściwości funkcjonalnych uzyskuje się przez wprowadzenie do środowiska wodnego, które modyfikuje takie parametry, jak: wielkość i kształt cząstek, krystaliczność, higroskopijność, rozpuszczalność, ściśliwość czy stabilność. Na poziomie molekularnym proces ten powoduje przegrupowanie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych między cząsteczkami wody i skrobi. W obecności krzemianów naturalnych i syntetycznych obserwuje się zwiększoną absorpcję wody i zdolność do pęcznienia ze względu na obecność w strukturze pustych przestrzeni międzycząsteczkowych i kanałów.[16,17,24,122–125] Właściwości skrobi mogą ulec zmianie, w kontekście ich wpływu na proces prasowania, po obróbce w etanolu. Badania na skrobi z manioku[126] pokazują, że w zależności od temperatury przeprowadzania konwersji skrobi uzyskuje się różne właściwości tabletek. Wykorzystanie skrobi po działaniu etanolem w 80ºC skutkowało otrzymaniem tabletek o jednorodnej strukturze charakteryzujące się wysoką kruchością oraz niską wytrzymałością na zgniatanie. Skrobie zmodyfikowane etanolem łatwo także dyspergowały w wodzie. W przypadku obróbki skrobi etanolem w 90 i 100ºC powierzchnia tabletek była chropowata, zaś ich kruchość niska, a wytrzymałość na zgniatanie wysoka, w środowisku wodnym ulegały stopniowemu rozkładowi. Badania te wskazują na wyższą wytrzymałość mechaniczną tabletek o nieregularnej strukturze prawdopodobnie dzięki możliwości splątania zdeformowanych granul podczas prasowania.

Celuloza mikrokrystaliczna

Celuloza mikrokrystaliczna również używana jest jako dodatek do mas przeznaczonych do prasowania. Jest to oczyszczona, częściowo zdepolimeryzowana celuloza, która jest stosowana jako obojętny składnik w procesie tabletkowania ze względu na swoje bardzo dobre właściwości wiążące, które różnią się w zależności od jej pochodzenia. Na rynku jest dostępna w szerokiej gamie rozmiarów cząstek. Jest to włóknisty polisacharyd zbudowany z jednostek D-glukozy połączonych wiązaniami β-1,4-glikozydowymi. W strukturze włókien celulozy można wyodrębnić

zwartą, liniową część krystaliczną oraz amorficzną, elastyczną część pseudokrystaliczną. Pełni funkcję spoiwa, wypełniacza, stabilizatora, zagęstnika czy emulgatora.[127,128] Jest łatwo agregującym proszkiem o nieco lepkiej powierzchni cząstek szczególnie, gdy jest wilgotna.[129] Nieodpowiedni wybór rodzaju tego surowca może prowadzić do pogorszenia zsypywalności, nierównomiernego rozłożenia masy w tabletce oraz niezadowalającej jej wytrzymałości. Proszki celulozowe określa się jako ściśliwe. Ich wpływ na jednorodny zasyp matrycy zależy od ich wielkości. Im są większe i dłuższe, tym większa jest powierzchnia kontaktu i spójność proszku, a co za tym idzie gorsza zsypywalność. Celuloza mikrokrystaliczna oddziałuje z wodą przez obecność grup hydroksylowych. Adsorbuje ją powodując zwiększenie objętości poprzez pęcznienie. Podobnie jak skrobia, znana jest jako materiał ulegający odkształceniom plastycznym, w procesach energochłonnych. Mały rozmiar cząstek wpływa na zwiększenie ilości wiązań międzycząsteczkowych (wiązań wodorowych), co ma bezpośrednie przełożenie na zwiększenie odporności wobec przykładanego ciśnienia. Większa podatność na przegrupowania i dokładniejsze upakowanie wiążą się z mniejszą porowatością. Ze względu na stosunkowo dużą powierzchnię właściwą i jednocześnie dużą ściśliwość po sprasowaniu otrzymuje się dość wąskie tabletki z tego typu surowca, ale o dużej twardości i małej kruchości nawet przy dość wysokiej porowatości. Ponadto, na wytrzymałość w niewielkim stopniu wpływa szybkość prasowania.[127,128,130–132] W obecności wody wiązania wodorowe w cząstkach celulozy mikrokrystalicznej ulegają osłabieniu. Proces ten zachodzi szybko i wpływa na zwiększenie porowatości tabletek.[133,134]

Krzemian glinowo-magnezowy

W dostępnej literaturze można znaleźć informacje odnośnie wpływu zagęstników na właściwości tabletek zawierających polisacharydy. Badania nad aglomeratami krzemianu glinowo-magnezowego z chitozanem wykazały, że w zależności od środowiska, w którym się znajdowały, zmieniała się ich wielkość. Aglomeraty w wodzie były większe niż w 95% etanolu ze względu na tworzenie się mostków w utworzonych żelach. Powstające wiązania zwiększają powierzchnie kontaktu między cząstkami. Zwiększanie zawartości wody sprzyja powstawaniu sił kapilarnych i mostków stałych między cząstkami, zwiększając ich wytrzymałość po procesie suszenia. W przypadku zwiększania zawartości etanolu aglomeraty stawały się mniejsze. W konsekwencji tabletki wytworzone z użyciem 95% etanolu wykazywały większą twardość, która wzrastała wraz z zwiększającą się zawartością alkoholu. Efekt odwrotny zaobserwowano w przypadku wykorzystania wody – wraz z jej wzrastająca zawartością twardość zmniejszała się. Dzieje się tak, gdyż aglomeraty o wysokiej wytrzymałości mogą opierać się deformacji cząstek pod wpływem ciśnienia prasowania,

co prowadzi do małej powierzchni styku między cząstkami i słabego wiązania między nimi. Wykonane termogramy DSC aglomeratów nie wykazały istotnych różnic, co świadczy o niewielkim wpływie medium na historię termiczną próbki.[135,136]

Guma ksantanowa

Badania nad oddziaływaniami gumy ksantanowej z innym polisacharydem – chitozanem wykazały, że takie układy wpływają na zwiększenie wytrzymałości na pękanie i rozciąganie wyprasek. Jest to spowodowane przezwyciężaniem niskiej ściśliwości gumy ksantanowej (wynikającej z jej sztywnej, niskoporowatej struktury) oraz zwiększoną podatnością do odkształceń plastycznych powstających aglomeratów.[137]

3.2. Otrzymywanie produktów prasowanych z zawiesin

Wszelkie informacje dotyczące metod wtryskowych otrzymywania prasowanych produktów proszkowych można czerpać jedynie z patentów. Są to technologie opracowane w wyniku wewnętrznych potrzeb firm kosmetycznych wynikających z rozwoju zachodzącego w dziedzinie formułowania omawianych mas. Powstała potrzeba produkowania produktów prasowanych o odmiennych właściwościach od tych otrzymywanych metodą standardowego prasowania. Wymieszanie masy złożonej z bazy i lepiszcza z rozpuszczalnikiem poskutkowało otrzymaniem kosmetyku o większym kryciu. Jest to wynikiem pozostawania wolnych przestrzeni w objętości próbki po odparowanym rozpuszczalniku. Wprowadzenie fazy rozpuszczalnikowej umożliwiło także dodawanie do formulacji składników w nich rozpuszczalnych o interesującym potencjale marketingowo-użytkowym.

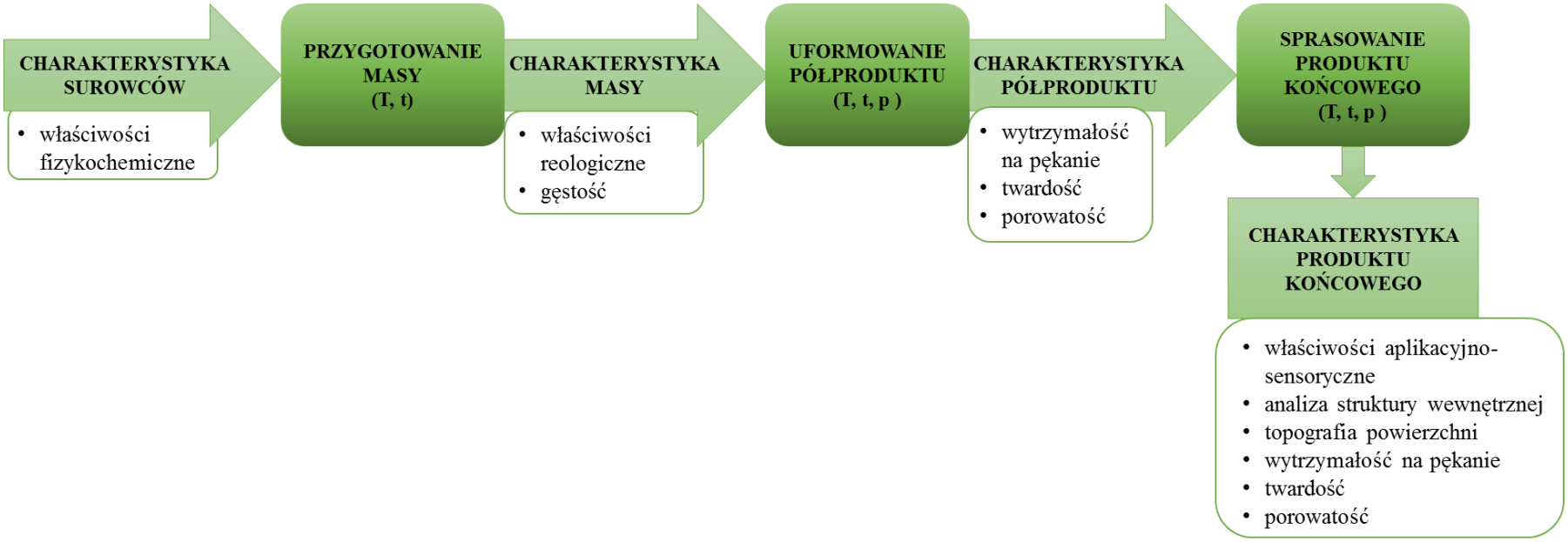
Jednym ze sposobów produkcji kosmetyków prasowanych z zawiesin jest wymieszanie gotowej suchej masy (baza + lepiszcze) z rozpuszczalnikiem w zbiorniku z mieszadłem i dozowanie jej bezpośrednio na wkładkę lub blaszkę (w zależności od zastosowanego materiału). Masa jest prasowana przy użyciu stempla o zadanym kształcie i przy ściśle określonych parametrach (czas i ciśnienie), a następnie suszona w określonych warunkach.[138]

Inną możliwością jest wprowadzenie masy w formie zawiesiny do aparatury, w której siły tnące mieszadeł rozdrabniają ją na mniejsze krople. Następnie do tego samego zbiornika wprowadzany jest gaz suszący o odpowiedniej temperaturze. Dochodzi do dalszego rozdrabiania oraz w efekcie końcowym otrzymania masy w formie sproszkowanej gotowej do prasowania.[139]

W przypadku, gdy masa jest wystarczająco plastyczna po przeprowadzeniu jej do odpowiedniej temperatury może być zasysana do formy, gdzie później jest zamykana.

Odcinany jest dopływ ciepła. Forma z masą zostaje schłodzona i po określonym czasie otrzymywany jest produkt o zadanym kształcie w formie stałej.[140]

Masy kosmetyczne w formie zawiesin bardzo dobrze sprawdzają się w przypadku metod wtryskowych, do których zaliczana jest technologia back-injection. Masa wymieszana z rozpuszczalnikiem jest transportowana przewodami do matrycy. Jest to możliwe dzięki sile generowanej poprzez różnicę ciśnień na wlocie i wylocie. W matrycy znajduje się wkładka z otworami umożliwiającymi wtrysk masy. Wtrysk masy zachodzi od dołu wkładki. Podczas tego etapu wkładka ograniczona jest stemplem z taśmą odsączającą od góry. Mamy wtedy do czynienia zarówno z procesem prasowania, jak i wstępnego odsączenia rozpuszczalnika, który trafia do specjalnego zbiornika. Optymalne rezultaty otrzymuje się poprzez modyfikacje parametrów procesu: ciśnienie wtrysku masy, siłę nacisku na matrycę i czas prasowania (odsączania rozpuszczalnika), przy jednoczesnej kontroli określonych właściwości półproduktów i produktów (**Rysunek 18**).[141]



Rysunek 18. *Analiza technologii produkcji prasowanych kosmetyków kolorowych z zawiesin*

3.3. Suszenie w podwyższonej temperaturze

Półprodukt otrzymany z zawiesin kosmetycznych, po etapie prasowania, wciąż w swojej strukturze zawiera rozpuszczalnik. Z tego względu konieczne jest przeprowadzenie suszenia, w wyniku którego rozpuszczalnik zostanie usunięty drogą parowania. W zależności od sposobu przeprowadzenia tego procesu otrzymuje się produkt o określonej jakości i właściwościach użytkowych. Ten etap ma istotny wpływ na powstawanie deformacji i pęknięć.

Odnośnikiem do wodnych zawiesin mas kosmetycznych w kontekście suszenia są masy ceramiczne. Wyjaśnienie tego procesu w pierwszej kolejności wymaga scharakteryzowania wody w nich zawartej. Stosuje się następujący podział do wód niezwiązanych chemicznie:

- woda swobodna oddzielająca odsunięte od siebie ziarna materiału,
- woda kapilarna wypełniająca przestrzenie między stykającymi się ziarnami,
- woda adsorpcyjna zaadsorbowana na powierzchni ziaren, która pozostaje w układzie po odparowaniu wody swobodnej i kapilarnej,
- woda związana występująca w strukturze niektórych minerałów ilastych.

Suszenie pozwala na usunięcie wody, dzięki występowaniu sił kapilarnych obecnych w masie. Jest procesem etapowym i zachodzi wg następującej kolejności:

1) Parowanie na powierzchni i odparowanie wody swobodnej. Na tym etapie materiał kurczy się, gdyż ubytek wody związany jest z zmniejszeniem ilości wody pomiędzy ziarnami. Przy zachowaniu stałych parametrów suszenia szybkość parowania jest stała, a objętość odparowanej wody jest równa zmniejszeniu objętości materiału.
2) Usunięcie wody kapilarnej. Po pierwszym etapie odparowania wilgotność określana jest jako krytyczna. Dochodzi do stykania się ziaren i tym samym ustania skurczu. Ciecz obecna tylko w głębi wyrobu powoduje powstawanie menisku wklęsłego, nad którym ciśnienie jest niższe niż nad powierzchnią płaską. Dodatkowo wydłuża się droga pary do medium suszącego, czyli gradient prężności cząstkowej pary zmniejsza się prostopadle do powierzchni wyrobu. W efekcie obniżeniu ulega szybkość suszenia.
3) Odparowanie wody zaadsorbowanej. Etap ten zależy od rozwinięcia powierzchni wyrobu, temperatury i cząstkowej prężności pary w otoczeniu. W sytuacji, kiedy cząstkowa prężność pary będzie równa prężności pary otaczającego gazu mamy do czynienia z wilgotnością równowagową (W_r). Jeśli wyrób zostanie wysuszony poniżej tej wielkości dochodzi do generowania strat energetycznych, gdyż układ zawsze będzie dążył do osiągnięcia W_r.

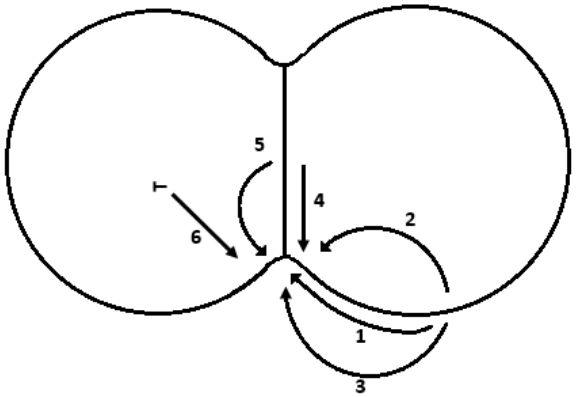
Wody związanej nie uwzględnia się zazwyczaj w określaniu wilgotności materiałów, która pozwala określić ilość wody zawartej w produkcie. Usunięcie jej wymusza stosowanie niestandardowych parametrów technik suszarniczych: wyższej temperatury i dłuższego czasu.[142–145]

Niekorzystne zjawiska, jakie mogą pojawić się podczas procesu suszenia to zmiana kształtu i pękanie materiału. Defekty te powstają po przekroczeniu krytycznych dla materiału wartości naprężeń suszarniczych, które swoje maksimum osiągają w końcowym etapie suszenia ze stałą szybkością. Pojawiające się mikropęknięcia powiększają się wraz z postępowaniem procesu. Odpowiednie sterowanie warunkami suszenia (temperatura i wilgotność) pozwala zniwelować te zjawiska i wpływa na zwiększenie efektywności procesu.[142,143,146–148]

3.4. Spiekanie

Spiekanie jest zjawiskiem szeroko znanym w dziedzinie ceramiki i metalurgii. Zachodzi samorzutnie w wyniku zwiększenia temperatury (zazwyczaj powyżej 1000°C, ale poniżej temperatury topnienia składnika/składników). Obejmuje zarówno proszki, jak i wypraski. Efektem tego procesu jest zwiększenie wytrzymałości masy. Produkt ulega skurczeniu, ale zwiększa się jego gęstość. Wynika to z ukierunkowanego transportu masy napędzanego dążeniem do obniżenia sumarycznej energii proszku. Lokalnie występujące różnice potencjału chemicznego związane są z brakiem spójności w krzywiznach powierzchni ziaren w miejscach ich kontaktu. Działające siły i naprężenia powodują przemieszczanie się cząstek względem siebie. Zmianie ulega ich wielkość, powstają zgrzeiny. Wiąże się to również z różnicą w porowatości w stosunku do próbki wyjściowej. Kluczowe w tym procesie są czas i temperatura spiekania.

Proces spiekania napędzany jest przez minimalizację energii swobodnej powierzchni cząstek, zdrowienie i rekrystalizację. Te dwa ostatnie procesy, będące mechanizmami transportu materii, usuwają defekty sieci krystalicznej i rozpoczynają się w miejscach styku odkształceń w czasie prasowania. Przyczyniają się do łączenia cząstek i powstawania porów zarówno otwartych, jak i zamkniętych. Inne mechanizmy transportu masy to: płynięcie lepkościowe, parowanie i kondensacja, dyfuzja powierzchniowa, dyfuzja wzdłuż granic ziaren oraz dyfuzja objętościowa (**Rysunek 19**).[149]



Rysunek 19. *Mechanizmy występujące podczas procesu spiekania: 1. dyfuzja powierzchniowa, 2. dyfuzja przez objętość ziarna, 3. parowanie i kondensacja, 4. dyfuzja wzdłuż granic ziaren, 5. dyfuzja przez objętość od granic ziaren, 6. dyfuzja od dyslokacji wewnątrz ziarna*[150]

Płynięcie lepkościowe jest obecne podczas spiekania z fazą ciekłą pod wpływem ciśnienia Laplace'a i polega na grupowym przemieszczaniu się atomów. Proces przegrupowania ziaren jest bardzo intensywny. W takich warunkach spiekania przebiega zazwyczaj zdecydowanie szybciej niż w obecności samej fazy stałej (**Tabela 5**).

Tabela 5. *Mechanizmy przenoszenia masy podczas procesu spiekania*[149]

SPOSÓB PRZENOSZENIA MASY	*MECHANIZM*
Ruch pojedynczych atomów:	
- po swobodnych powierzchniach	- dyfuzja powierzchniowa
- po granicach ziaren	- dyfuzja po granicach ziaren
- w objętości ziaren	- dyfuzja objętościowa
Ruch całych ziaren	Poślizg po granicach ziaren
Ruch dyslokacji	Odkształcenia plastyczne struktury ziaren
Ruch atomów i cząstek w fazie ciekłej	Dyfuzja i płynięcie lepkościowe w fazie ciekłej, rozpuszczanie i krystalizacja
Ruch atomów i cząstek w fazie gazowej	Przenoszenie masy przez fazę gazową drogą odparowania i kondensacji

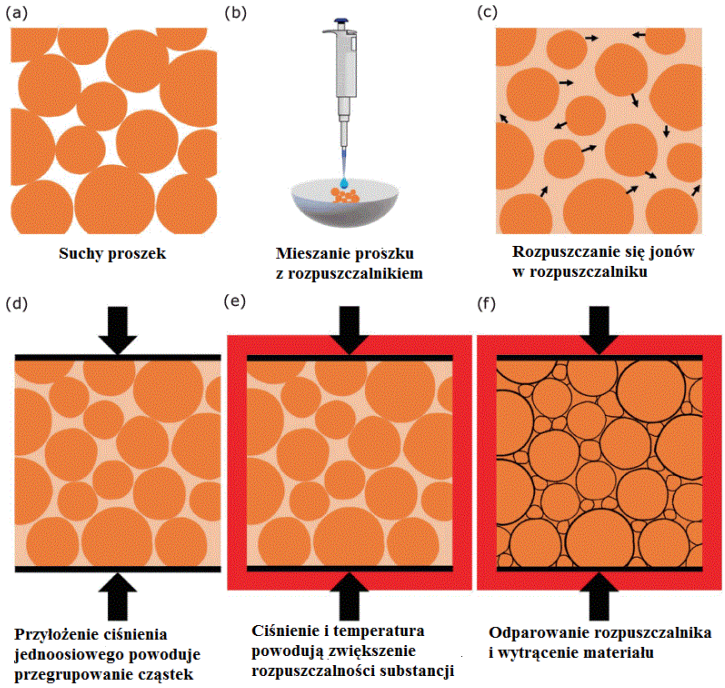
Dyfuzja powierzchniowa jest najbardziej istotna dla składników o wiązaniach kowalencyjnych. Jest wynikiem nieuporządkowanego poruszania się atomów w kierunku od wypukłych ku wklęsłym powierzchniom ziaren, zgodnie z gradientem potencjału chemicznego. Powoduje zmianę kształtu ziaren i ich kontaktu, nie powodując zagęszczenia układów.

Dyfuzja wzdłuż granic ziaren dominuje wśród cząstek o małych rozmiarach. Gęstość upakowania atomów wewnątrz ziaren jest większa niż na granicy będącej defektem powierzchniowym. Im bardziej nierównomierne upakowanie granicy tym dyfuzja zachodzi szybciej. Proces ten prowadzi do zbliżania się środków cząstek skutkującym skurczem spieku.

Dyfuzja objętościowa jest najczęstsza i charakterystyczna dla dużych cząstek. Na skutek mniejszego stężenia defektów w szyjce w porównaniu do obszarów przypowierzchniowych zachodzi dyfuzja atomów od środka na zewnątrz powodując zagęszczenie układu. Naprężenia obecne w szyjce są odpowiedzią na siły napięcia powierzchniowego występujące na zakrzywionych powierzchniach.[149,151]

W ujęciu makroskopowym spiekanie prowadzi do skurczenia materiału i wzrostu grubości kontaktu pomiędzy ziarnami. Poprzez pomiary tych zjawisk można określić mechanizm spiekania. Na skutek procesu zmianom ulegają właściwości materiałów m.in. gęstość, porowatość i twardość.[152,153]

Wśród metod spiekania pojawiła się także nowatorska metoda zwana spiekaniem na zimno (ang. *cold sintering proces* – CSP). CSP wykorzystuje fazę ciekłą, wspomagającą przegrupowanie i wzajemną dyfuzję cząstek, oraz ciśnienie i dopływ ciepła, aby radykalnie obniżyć temperaturę spiekania. Podczas spiekania na zimno sproszkowany materiał miesza się z cieczą, a zwilżony proszek umieszcza się następnie w matrycy. Proces zachodzi w zadanych warunkach ciśnienia (1000–5000 bar) i temperatury (<300°C) i prowadzi do zagęszczenia proszków nieorganicznych (**Rysunek 20**). Etap pierwszy związany jest z przyłożeniem jednoosiowej siły mechanicznej (podobnie jak w przypadku standardowego prasowania). Faza ciekła wspomaga poślizg między cząstkami. Zachodzi przyłączanie się mniejszych cząstek do większych. Mogą powstawać pęknięcia wywołane przez proces suszenia. W czasie etapu drugiego temperatura i stałe ciśnienie powodują zwiększenie rozpuszczalności substancji, a także wzrost ziaren na skutek odparowywania fazy ciekłej z matrycy. Zachodzi spiekanie i zagęszczanie, które może przyczyniać się do powstawania pęknięć.[154–158]



Rysunek 20. *Etapy procesu spiekania na zimno*[154]

4. Właściwości zawiesin stosowanych w przemyśle

Ze względu na brak dostępnych w literaturze informacji odnośnie kosmetycznych zawiesin konieczne było znalezienie mas o podobnej charakterystyce w innych dziedzinach. Biorąc pod uwagę skład badanych zawiesin oraz ich konsystencję analogii szukano w zagadnieniach związanych z technologią betonu i ceramiką, a konkretnie charakterystyką gęstw lejnych.

4.1. Kluczowe parametry charakterystyki mieszanek betonowych

Sposób charakteryzowania zawiesin kosmetycznych można określić na podstawie analogii do właściwości betonu. Pierwsze podobieństwa zauważalne są na etapie formułowania składów tych mieszanin. Beton, będąc kompozytem, charakteryzuje się niejednorodną strukturą składającą się z kilku faz. Każda z faz odpowiada za inne cechy produktu końcowego, a różnią się one w zależności od typu zastosowanych składników oraz stosunku, w jakim zostały użyte. Podstawowe komponenty betonu to kruszywo (wypełniacz) i cement - spoiwo (inaczej lepiszcze). Pierwszy z nich, stanowiący ok. 80% masy betonu, odpowiada za odporność na ściskanie i rozciąganie, drugi za elastyczność i twardość. Przy wyborze kruszywa istotne jest pochodzenie surowca, jego kształt i rozmiar, oddziaływania z spoiwem oraz ich wpływ na trwałość betonu. Trzecim składnikiem jest woda pozwalająca na uzyskanie odpowiedniej konsystencji. Zastosowanie różnych dodatków, w tym plastyfikatorów, umożliwia modyfikacje właściwości. Poprawiają one konsystencję masy, a w produkcie końcowym korzystnie wpływają na wytrzymałość.

Jednym z kluczowych parametrów mieszanki betonowej jest jej konsystencja. Ma ona znaczenie zarówno na etapie produkcji, transportu, jak i zastygania betonu. Na konsystencję wpływają takie czynniki, jak:

- kształt i skład cząstek wypełniacza (kruszywa),
- zawartość i typ lepiszcza (cementu),
- zawartość wody,
- zastosowanie dodatków,
- temperatura, czas i szybkość mieszania.

Równie istotna jest gęstość mieszanki. Im mniejsza, tym wytrzymałość betonu niższa. Wpływ na obniżenie tego parametru ma duża zawartość wody oraz wzrastająca porowatość. Gdy oba te czynniki będą wzrastać, a dodatkowo zwiększona zostanie ilość cementu, gęstość będzie większa. Inne kluczowe właściwości to: wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie, nasiąkliwość, porowatość oraz pompowalność związane z rodzajem zastosowanego kruszywa i cementu oraz proporcją ilości wody do ilości cementu.

Najbardziej zbliżoną formą betonu do zawiesin kosmetycznych jest beton samozagęszczalny. Podczas jego projektowania kluczowy jest skład, a niewymagane do zagęszczania są metody wibracyjne. W związku z tym najbardziej istotnym parametrem są właściwości reologiczne. Kierując się wartościami lepkości podczas sporządzania mieszanki można osiągnąć pożądane wartości płynięcia, odpowietrzania i brak sedymentacji ziaren.[159,160]

Lepkość to właściwość płynów i plastycznych ciał stałych charakteryzująca ich tarcie wewnętrzne wynikające z przesuwania się względem siebie warstw płynu podczas przepływu. Według laminarnego modelu przepływu lepkość wynika ze zdolności płynu do przekazywania pędu pomiędzy warstwami poruszającymi się z różnymi prędkościami. W opisywaniu właściwości reologicznych najistotniejsze są granica płynięcia oraz lepkość plastyczna. Oba te parametry związane są ze zdolnością do płynięcia i łatwością przeprowadzania procesów technologicznych. W nomenklaturze przemysłu betoniarskiego cechy te określa się jako urabialność. Urabialność mieszanki jest lepsza, gdy granica płynięcia i lepkość plastyczna są mniejsze, gdyż wypełnianie formy jest wtedy dokładniejsze i szybsze. Zależność ta pozytywnie wpływa również na samoodpowietrzanie mieszanki. Wydzielanie pęcherzyków powietrza z mieszanki będzie wtedy samoczynne na skutek działania siły wyporu, a prędkość wypływu będzie wzrastać.[161,162]

Warunek ten stoi w opozycji do zachowania płynności i samozagęszczalności, gdyż osiadanie ziaren jest odwrotnie proporcjonalne do lepkości plastycznej i zależy od ich wielkości. Większe

ziarna wywołują większe naprężenia styczne, od których granica płynięcia musi być większa, aby nie zaszła segregacja.[161,162] Kluczowe jest zatem osiągnięcie następujących właściwości:

- możliwie najmniejsza granica płynięcia,
- lepkość plastyczna umożliwiająca odpowiednio szybkie wypełnianie formy,
- zachowanie samooodpowietrzania,
- możliwie najmniejsza szybkość osiadania ziaren.

Tzw. superplastyfikatory pozwalają ograniczyć ilość wody w mieszance zachowując odpowiednią jej urabialność. Ulegają adsorpcji na powierzchni ziaren cementu powodując rozproszenie ziaren na skutek odpychania elektrostatycznego oraz efektu sterycznego. Składnik ten dobiera się uwzględniając jego masę molową, budowę chemiczną i strukturalną, stężenie, rodzaj zastosowanego spoiwa i dodatków o właściwościach wiążących, ilość wody.

Mając określony skład mieszanki należy na podstawie prób doświadczalnych ściśle określić warunki przeprowadzania procesu technologicznego. Głównie kolejność dodawania składników oraz parametry mieszania, takie jak czas, szybkość, ale także wielkość zbiornika. Jakiekolwiek zmiany wpływają na ingerencje w właściwości reologiczne.[163]

4.2. Kluczowe parametry charakterystyki gęstw lejnych

Gęstwy lejne w ceramice to zawiesiny proszku o dużym udziale fazy stałej. Tworzy się je przez połączenie proszku, fazy ciekłej, upłynniacza i środków powierzchniowo czynnych, a następnie homogenizuje. Najważniejszym parametrem opisu gęstw jest lepkość pozwalająca scharakteryzować ich płynięcie. Parametr ten zależy od udziału objętościowego cząstek stałych, ich wielkości, kształtu i ładunku powierzchniowego.[164]

Wzrost lepkości gęstwy związany jest z większą intensywnością oddziaływań pomiędzy cząstkami, a tym samym zwiększeniem siły niezbędnej do poruszania cząstek względem siebie. Dzieje się tak, kiedy cząstki są mniejsze, a odległości między nimi maleją. Rolę odgrywają wtedy przyciągające siły van der Waalsa. Oprócz wielkości istotny jest także kształt cząstek. W zawiesinie bardziej zbliżają się do siebie cząstki o budowie płytkowej niż sferycznej.[165]

Ze względu na wzajemne przyciąganie w zawiesinie tworzą się aglomeraty. W przypadku, gdy przypominają zwiększoną formę cząstek sferycznych mogą powodować obniżenie lepkości. Częściej jednak efektem jest wzrost tej wielkości. Zjawiska te w dużej mierze zależą od potencjału elektrycznego na powierzchni cząstki. Stąd też kluczowe znaczenie mają pH cieczy, obecność elektrolitów oraz budowa chemiczna i elektronowa. Wykorzystywanie właściwości polarnych wody do odpychania cząstek wpływa na większe rozproszenie proszku w cieczy, czyli większe stężenie w zawiesinie, które pozytywnie

wpływa na proces odlewania. Lepsze płynięcie gęstw uzyskuje się również dzięki zastosowaniu upłynniaczy (np. krzemian sodu, glinian sodowy, sól sodowa kwasu akrylowego, polisacharydy). Kontrola pH, a także ilości i rodzaju substancji upłynniających są optymalizowane doświadczalnie. Utrzymanie małej lepkości przy możliwie najmniejszym udziale cieczy zarobowej pozwalają zmniejszyć skurczliwość podczas suszenia.[164,165]

5. Charakterystyka produktu końcowego

5.1. Porowatość

Z punktu widzenia charakterystyki produktu końcowego znów należy wrócić do przemysłu farmaceutycznego i analogii do tabletek. Parametrem, którego wartość można powiązać z innymi właściwościami, jak przepuszczalność, twardość i chropowatość jest porowatość. Mikrostruktura tabletki jest kluczowa w ocenie właściwości mechanicznych. Wzrost porowatości wpływa na zmniejszenie twardości przy jednoczesnym zwiększeniu kruchości tabletki. Kolejny raz potwierdza się znaczenie zachowania stałości parametrów procesu produkcyjnego, gdyż zmiany ciśnienia prasowania wpływają na te właściwości. Zbyt twarda tabletka może wskazywać na za mocne sprasowanie składników, co w przypadku tabletki zaburza prawidłowe rozpuszczanie, a w kosmetyku prasowanym uniemożliwi aplikację. Natomiast zbyt miękka tabletka może prowadzić do przedwczesnego rozpadu, pękać podczas produkcji, transportu czy użytkowania. Znajomość właściwości mechanicznych tabletki pomaga zoptymalizować skład oraz przebieg procesu produkcyjnego. Rodzaje zastosowanych składników, szybkość prasowania czy wysoka porowatość mogą również potencjalnie wpływać na twardość tabletki.[166]

Jedną z metod oznaczania porowatości i najbardziej powszechną jest jej obliczanie na podstawie objętości rzeczywistych i masowych. W ostatnich latach zastosowano także nieniszczące techniki, takie jak spektroskopię terahercową czy metodę rozproszonego odbicia w bliskiej podczerwieni wykorzystując zmianę koloru i połysku tabletki w zależności od nacisku prasowania. Różnice kolorystyczne spowodowane zmianami w widmie odbicia są odzwierciedleniem różnic w chropowatości powierzchni, którą powiązuje się z porowatością objętościową. Pomiar taki powinien być przeprowadzany szybko i w różnych częściach tabletek. Na podstawie otrzymanych widm zależności między porowatością a twardością określa się na podstawie technik regresji. Wzrost twardości tabletki i zmniejszenie porowatości tabletki powoduje wzrost absorbancji w bliskiej podczerwieni.[129,167–169]

5.2. Wytrzymałość na pękanie

Odporność produktu końcowego na pękanie to parametr świadczący o jego jakości dopuszczającej do sprzedaży. Zależy od siły i szybkości prasowania, gęstości sprasowanej masy proszkowej, ilości zastosowanego lepiszcza, ewentualnej zawartości pozostałości rozpuszczalnika oraz wymiarów produktu. Odpowiednia wytrzymałość na wstrząsy powiązana jest z łagodzeniem defektów mogących powstawać podczas produkcji, przenoszenia, transportu, a także samego użytkowania produktu przez klienta.[33,34,170]

W przemyśle kosmetycznym wytrzymałość prasowanych proszkowych produktów kosmetycznych sprawdza się za pomocą drop testu. Przeprowadza się go zarówno na etapie opracowywania laboratoryjnego formulacji, jak i podczas procesu produkcyjnego. Test ten polega na upuszczeniu produktu z założonej wysokości na płaską i twardą powierzchnię. Wynik pozytywny otrzymywany jest, gdy po minimum potrójnym powtórzeniu upuszczania produkt nie ulega pokruszeniu oraz niewidoczne są żadne pęknięcia na powierzchni. W przypadku, gdy pojawiają się te defekty wynik jest negatywny i należy ponownie zoptymalizować proces otrzymywania lub zmodyfikować formulację. Technika ta daje ogólny pogląd na odporność kosmetyku na wstrząsy, jednak nie pozwala na charakterystykę struktury wewnętrznej i zidentyfikowania ewentualnych pęknięć wewnątrz próbki.[171]

Wytrzymałość na wstrząsy jest parametrem istotnym także w przypadku produkcji tabletek. W nomenklaturze farmaceutycznej mówi się o wytrzymałości na rozciąganie. Określa się ją na postawie testu średnicowego ściskania, w którym siła przykładana jest wzdłuż tabletki do momentu aż pęknie lub ulegnie uszkodzeniu wzdłuż średnicy. Dla płaskich okrągłych tabletek wytrzymałość na rozciąganie oblicza się z wzoru:

$$\sigma_T = \frac{2F}{\pi d t} \qquad \textbf{(Równanie 1)}$$

gdzie: F to siła potrzebna do złamania [N], d to średnica tabletki [mm], a to jej grubość [mm]. Jednostką wytrzymałości na rozciąganie jest MPa.[172–175]

Obrazowanie wewnętrznych uszkodzeń, powstałych w wyniku wykonanych wstrząsów, wykorzystuje się mikrotomografię. W ocenie właściwości mechanicznych kluczowe jest także określenie modułu Younga oraz twardości.[170,172,173] Moduł Younga określający sprężystość materiału informuje, jak bardzo materiał się odkształca. Im jest on większy, tym odkształcenie materiału mniejsze. Wyznacza się go z gradientu krzywej siła-przemieszczenie uzyskanej z pomiaru wciskania w materiał wgłębnika o określonej powierzchni. Z pola pod krzywą natomiast oblicza się twardość będącą miarą odporności materiału na odkształcenia plastyczne.[173,176–178]

5.3. Twardość

W klasycznej ocenie twardości stosuje się testy pękania. Polegają one na określeniu odporności na zgniatanie, złamanie czy zginanie. W każdym z nich próbkę poddaje się działaniu zewnętrznych sił i określa wartość potrzebną do jej zniszczenia.

Test zgniatania, w którym sonda o powierzchni większej niż próbka opuszczana jest na nią, wskazuje maksymalną wytrzymałość przed złamaniem. Próbka podczas pomiaru znajduje się na swoim obrzeżu.

Test na złamanie przeprowadza się również poprzez wbijanie mniejszej półkolistej sondy w powierzchnię próbki. Siła zarejestrowana w momencie złamania pozwala określić właściwości mechaniczne, takie jak wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł Younga opisujący sztywność i wytrzymałość materiału.

Możliwe jest także przeprowadzenie testu zginania, w którym próbka podparta jest na końcach, a odkształcenie zachodzi w środku przy użyciu sondy podobnej do noża. Wyniki określają wskaźnik elastyczności próbki.

Powyższe badania twardości dostarczają informacji odnośnie wielkości siły niezbędnej do złamania. Na ich podstawie można ustalić dopuszczalne wartości twardości oraz określić siły wiązania wewnętrznego proszku. Ponadto można je wykorzystać do oceny jednorodności próbek podczas produkcji.

W przypadku próbek o niewielkiej twardości do pomiaru często wybierana jest metoda Vickersa. Wykorzystuje się w niej nieduże obciążenia wgłębnika. Maszyna wykonuje odcisk, a wielkość jego przekątnej mierzy się za pomocą mikroskopu optycznego.[179]

Twardość tabletek bada się także za pomocą makroindentancji. Po etapie wciskania sondy w próbkę obraz zostaje szybko przechwycony przy użyciu skalibrowanego mikroskopu świetlnego. Pozwalają one na precyzyjne określanie badanego obszaru.[180]

Materiały farmaceutyczne charakteryzuje się technikami mikro- i nanoindentacji, które umożliwiają pomiary nawet pojedynczych cząstek. Nanoindentacja AFM (ang. *atomic force microscopy*) przy niewielkiej ilości materiału dostarcza informacji na temat obrazowania w wysokiej rozdzielczości z nanometrową rozdzielczością przestrzenną, a także umożliwia przeprowadzenie badań mechanicznych z użyciem sił nanoniutonowych.[181]

6. Podsumowanie części literaturowej

Produkty prasowane występujące na rynku kosmetycznym różnią się od siebie właściwościami aplikacyjno-sensorycznymi. Wpływ na to mają właściwości fizyko-chemiczne zastosowanych surowców oraz parametry przeprowadzania procesu produkcyjnego (czas

i ciśnienie). W branży kosmetycznej znane są takie metody otrzymywania kosmetyków prasowanych, jak: standardowa metoda prasowania oraz metoda wtryskowa.

W przypadku metod wtryskowych oprócz zastosowania odpowiednich surowców oraz doboru optymalnych parametrów prasowania istotne jest kontrolowanie półproduktu, jakim jest zawiesina powstała z wymieszania bazy proszkowej zwilżonej lepiszczem z rozpuszczalnikiem. Rozpuszczalnik wpływa na charakterystykę reologiczną otrzymanych zawiesin, co przekłada się na łatwość ich dozowania. Istotna jest także jego temperatura wrzenia, od której zależą warunki przeprowadzania procesu jego odparowania.

Z zawiesin możliwe jest także otrzymywanie produktów proszkowych metodą „wypiekania". W zależności od temperatury i czasu odparowania produkty różnią się od siebie twardością. Jest to ważny parametr z punktu widzenia właściwości użytkowych, a także odporności produktu podczas przenoszenia czy transportu.

Brak jest doniesień literaturowych odnośnie zależności pomiędzy wstępnym sprasowaniem zawiesiny, a późniejszym odparowaniem rozpuszczalnika i wpływu połączenia tych metod na właściwości użytkowe i aplikacyjno-sensoryczne produktów.

CEL I TEZY PRACY

Celem badań podjętych w ramach realizacji doktoratu wdrożeniowego było opracowanie formulacji wodnych zawiesin kosmetycznych umożliwiających efektywną produkcję kosmetyków prasowanych. Cel miał być osiągnięty przez wykorzystanie wody jako rozpuszczalnika, który pozwoli zastąpić dotychczas używany w przedsiębiorstwie izododekan o łatwopalnym charakterze i lepkości utrudniającej przebieg procesu produkcyjnego.

W ujęciu szczegółowym celem badań było:

- wyjaśnienie zależności między składem próbki i charakterystyką reologiczną masy a problemami produkcyjnymi (wtrysk masy, sedymentacja składników, dylatacja, zapowietrzenie, efektywność odsączania rozpuszczalnika),
- określenie wpływu poszczególnych faz tworzących zawiesiny kosmetyczne na właściwości aplikacyjno-sensoryczne oraz użytkowe produktu końcowego,
- powiązanie struktury wewnętrznej próbek z ich twardością.

Aplikacyjnym celem badań było opracowanie metody pozwalającej na otrzymanie produktu o wysokiej twardości przy zachowaniu jego właściwości aplikacyjnych. Postanowiono w tym celu otrzymać nowe produkty kosmetyczne o bardzo dobrych właściwościach aplikacyjno-sensorycznych w wyniku nowej technologii wykorzystującej istniejącą w firmie Bell sp. z o. o. metodę wtryskową rozszerzoną o etap suszenia w podwyższonej temperaturze. Postawiono założenie, że skrócenie czasu trwania procesu odparowania rozpuszczalnika jest możliwe przez wdrożenie nowej, opracowanej w ramach doktoratu technologii.

W pracy postawiono następujące hipotezy:

1. Zmiana rozpuszczalnika z izododekanu na wodę pozwala na otrzymanie zawiesin kosmetycznych o niższej lepkości ułatwiającej przebieg procesu produkcyjnego.
2. Ilość i rodzaj rozpuszczalnika wpływają na twardość i porowatość produktu końcowego.
3. Typ i stężenie zagęstnika znacząco zmieniają charakterystykę reologiczną masy kosmetycznej.
4. Czas i temperatura odparowywania rozpuszczalnika (proces „wypiekania") istotnie wpływają na twardość produktu końcowego i jego właściwości aplikacyjne.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

7. Materiały i odczynniki

Wszystkie używane w badaniach odczynniki były stosowane bezpośrednio, bez wcześniejszego przygotowania.

Tabela 6. *Zestawienie zastosowanych materiałów i odczynników*

Odczynnik			**Źródło**
Nazwa handlowa	**INCI**	**Nazwa chemiczna/IUPAC**	
Aerosil R972	Silica Dimethyl Silylate	krzem, dichlorodimetylo-, produkty reakcji z krzemionką	Evonik Industries AG
ALBERDIN GK Pharmaceutical Refined Castor Oil DAB	Ricinus Communis Seed Oil	olej Ricinus Communis jest olejem otrzymywanym z nasion Ricinus communis, Euphorbiaceae; składa się przede wszystkim z glicerydów kwasu tłuszczowego rycynoleinowego	ALBERDING K Boley GmbH
Cloisonne Monarch Gold 233X	Mica	uwodniony glinokrzemian potasu	BASF Colors & Effects GmbH
	CI 77891	ditlenek tytanu	
	CI 77491	tlenek żelaza(III)	
	Tin Oxide	ditlenek cyny	
Colorona Bordeaux 117405	Mica	uwodniony glinokrzemian potasu	Merck KgaA
	CI 77491	tlenek żelaza(III)	
Colorona Sienna 117377	Mica	uwodniony glinokrzemian potasu	Merck KgaA
	CI 77491	tlenek żelaza(III)	
C70L-E	Silica	ditlenek krzemu	Sunjin Chemical Co., Ltd.

Dowsil EP-9801 Hydro Cosmetic Powder	Dimethicone/ Vinyl Dimethicone Crosspolymer	siloksany i silikony, polimery z dimetylisiloksanami zakończone grupą mono[(etenylodimetylosililo)oksy]-	Dow Chemical Company
	Silica	ditlenek krzemu	
	Isoceteth-10	oksyetylenowane alkohole rozgałęzione przy węglu C16	
	Butylene Glycol	butano-1,3-diol	
Dry-Flo PC	Aluminum Starch Octenylsuccinate	skrobia, wodorooktenylbutanodionian, sól glinu	Nouryon Chemicals, LLC
	Aqua	Woda	
DUB SSIC	Isocetyl Stearoyl Stearate	12-[(1-oksooktadecylo)oksy]oktadekanian izoheksadecylu	Brenntag
Ercarel ISN	Isononyl Isononanoate	3,5,5-trimetyloheksanian-3,5,5-trimetyloheksylu	Stearinerie Dubois Fils S.A.
Ercarel TCC V	Caprylic /Capric Triglyceride	triglicerydy, mieszane dekanoilu i oktanoilu	ERCA WILMAR COSMETIC INGREDIENTS sp. z o.o.
Etanol 99,9%	Alcohol Denat.	Etanol	Brenntag
Euxyl PE 9010	Phenoxyethanol	2-fenoksyetanol	Schülke & Mayr GmbH
	Ethylhexyl-glycerin	3-[(2-etyloheksylo)oksy]-1,2-propanediol	
Geopearl Silver	Mica	uwodniony glinokrzemian potasu	Geotech International B.V.
	CI 77891	ditlenek tytanu	
Glycerine pharma. veg. 99,5%	Glycerin	gliceryna, propano-1,2,3-triol	Brenntag
ImerCare 4T	Talc	$Mg_3H_2(SiO_3)_4$, uwodniony krzemian magnezowy	Imerys Talc Europe
Guma Ksantanowa FN	Xanthan Gum	guma ksantanowa	Jungbunzlauer

Jeecide Cap-2	Phenoxyethanol	2-fenoksyetanol	JEEN International Corporation
	Caprylyl Glycol	oktan-1,2-diol	
	Hexylene Glycol	2-metylopentano-2,4-diol	
Kotilen-0/1 VL	Polysorbate 80	sorbitan, mono-9-oktadecenian, poli(oksy-1,2-etanodiylu) pochodne, (Z)	KLK OLEO Europe
Kronos Titanium Dioxide 1171	CI 77891	ditlenek tytanu	KRONOS INTERNATIONAL, Inc.
Maisita 9040	Zea Mays Starch	skrobia Zea Mays jest wysocespolimeryzowanym materiałem wodorowęglanowym zazwyczaj pochodzącym ze skóry nasion kukurydzy, *Zea mays, Graminaae*	AGRANA Stärke GmbH
Neoderm SI-20	Octyldodecyl Stearate	stearynian 2-oktylododecylu	Aschland Inc.
Pigment Perłowy 217	Mica	uwodniony glinokrzemian potasu	Kuncai
	CI 77891	ditlenek krzemu	
	Tin Oxide	ditlenek cyny(IV)	
Pigment Perłowy 249	Mica	uwodniony glinokrzemian potasu	Kuncai
	CI 77891	ditlenek krzemu	
	Tin Oxide	ditlenek cyny(IV)	
Pigment Perłowy 19805A	Calcium Sodium Borosilicate	borokrzemiany wapniowo sodowe	Kuncai
	CI 77891	ditlenek tytanu	
	Tin Oxide	ditlenek cyny(IV)	
Pigment Perłowy 19815C	Calcium Sodium Borosilicate	borokrzemiany wapniowo sodowe	Kuncai
	CI 77891	ditlenek tytanu	
	Tin Oxide	ditlenek cyny	
Reisita Natural	Oryza Sativa Starch	Oryza Sativa Starch to wysokopolimerowy materiał węglowodorowy, wytwarzony z obranych ziaren ryżu, *Oryza sativa, Graminae*	AGRANA Stärke GmbH
RonaFlair Mica M 104750	Mica	uwodniony glinokrzemian potasu	Merck KGaA
Ronastar Red 117715	Calcium Aluminium	borokrzemiany wapnia i aluminium	Merck KGaA

	Borosilicate		
	CI 77891	ditlenek tytanu	
	Silica	ditlenek krzemu	
	Tin Oxide	ditlenek cyny	
Ronastar Red Sparks 117472	Calcium Aluminium Borosilicate	borokrzemiany wapnia i aluminium	Merck KGaA
	CI 77891	ditlenek tytanu	
	Silica	ditlenek krzemu	
	Tin Oxide	ditlenek cyny	
SH 219AS	Silica	ditlenek krzemu	Sunjin Chemical Co., Ltd.
	CI 77891	ditlenek tytanu	
	Triethoxycaprylylsilane	Trietoksykaprylosilan	
Syntethic Mica Powder AP1250	Synthetic Fluorphlogopite	mika syntetyczna	Orzeszyna INT sp. z o.o.
Tapioca Natural 9096	Tapioca Starch	skrobia otrzymywana z tapioki. Składa się głównie z amylozy i amylopektyny	AGRANA Stärke GmbH
TEGOLON® 12-10	Nylon-12	azacyklotridekan-2-on, homopolimer	Evonik
Timiron Splendid Copper 117478	Mica	uwodniony glinokrzemian potasu	Merck KgaA
	CI 77891	ditlenek tytanu	
	Silica	ditlenek krzemu	
Timiron Splendid Violet 117479	Mica	uwodniony glinokrzemian potasu	Merck KgaA
	CI 77891	ditlenek tytanu	
	Silica	ditlenek krzemu	
Veegum R	Magnesium Aluminum Silicate	kwas krzemowy, sól glinowo-magnezowa (krzemian glinowo-magnezowy)	R.T. Vanderbilt Company
VIVAPUR CS Sensory 5	Microcrystalline Cellulose	celuloza mikrokrystaliczna	J. Rettenmaier & Sohne
Waglinol 250	Cetearyl Ethylhexanoate	kwas heksanowy, 2-etylo-, C16-18-estry alkilowe	Industrial Química Lasem
Woda demineralizowana	Aqua	Woda	Bell sp. z o.o.
Xiameter PMX-200 silicone fluid	Dimethicone	poli(dimetylosiloksan)	Dow Silicones Corporation

350 CS			
Xirona Volcanic Fire	Mica	uwodniony glinokrzemian potasu	Merck KgaA
	CI 77891	ditlenek tytanu	
	Silica	ditlenek krzemu	
	Tin Oxide	ditlenek cyny	

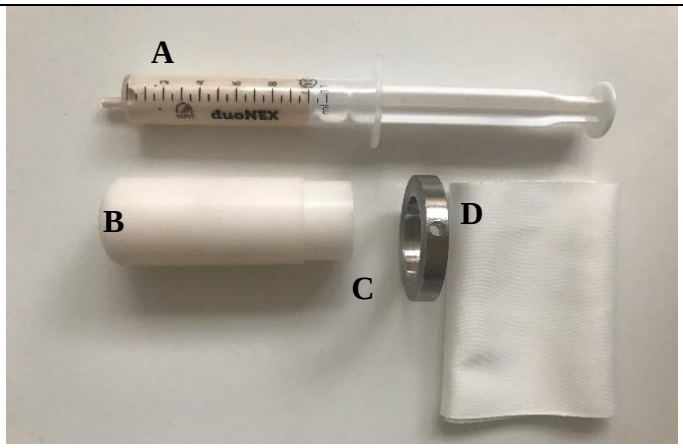
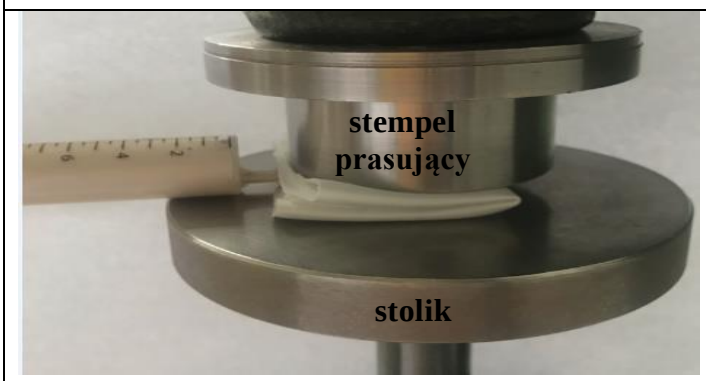
Nazwa handlowa	**INCI**	**Kształt**	**Rozmiar [µm]**	**Rozkład termiczny [°C]**
Aerosil R972	Silica Dimethyl Silylate	sferyczny	$16 \cdot 10^{-3}$	>300
C70L-E	Silica	sferyczny	6−9	1600
Dry-Flo PC	Aluminum Starch Octenylsuccinate, Aqua	sferyczny	5-15	brak danych
Granpowder USQ	Polymethylsilsesquioxane and HDI/Trimethylol Hexyllactone Crosspolymer	sferyczny	2−20	>300
MAISITA 9040	Zea Mays (Corn) Starch	nieregularny ścietej sfery	5-35	brak danych
Nylonpoly WL 10 Pur	Nylon-12	sferyczny	8−12	>300
REISITA NATURAL	Rice Starch	nieregularny, wielopłaszczynowe struktury poliedryncze o ostrych rogach	3-25	brak danych
SH 219AS	Silica, Titanium Dioxide, Triethoxycaprylylsilane	sferyczny	5−12	brak danych
Synthetic Mica Powder AP1250	Synthetic Fluorphlogopite	płytkowy	5−39	> 1200
Tapioca Natural 9096	Tapioca Starch	nieregularny, pólkolisty lub podkówkowaty	5−35	brak danych
Vivapur CS Sensory 5	Microcrystalline Cellulose	sferyczny	4-9	200

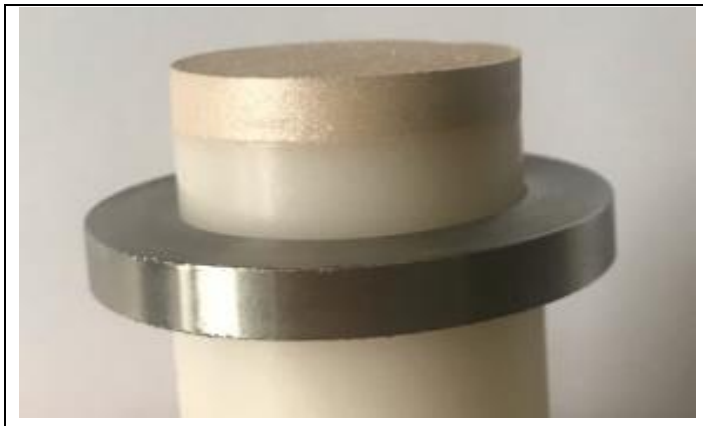
8. Metodyka badań

Opracowanie formulacji polegało na przeprowadzeniu modyfikacji poszczególnych faz zawiesin mas proszkowych poprzez zmianę składu bazy proszkowej (w tym wymiana pigmentów perłowych oraz dodatek wypełniaczy funkcjonalnych) oraz lepiszcza, rodzaju i ilości zagęstnika, a także składu i ilości rozpuszczalnika. Po każdej zmianie składu, laboratoryjną metodą imitującą metody wtryskowe (**Tabela 7)**, przygotowywano wypraskę. Wypraska poddawana była suszeniu w 50°C przez 72 h. Następnie tak otrzymaną próbkę poddawano ocenie aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej. Na tej podstawie wybierano próbki do dalszych analiz. Optymalizację parametrów suszenia wyprasek przeprowadzono w temperaturze >100°C. Wypraski otrzymywane były laboratoryjną metodą imitującą metody wtryskowe. Następnie były suszone w określonej temperaturze przez zadany czas. Wysuszona próbka poddawana była ocenie aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej (**Tabela 7**).

Tabela 7. *Sposób przygotowania wypraski w warunkach laboratoryjnych*

	Baza proszkowa zostaje wymieszana z lepiszczem w młynku laboratoryjnym HANIL LAB. MIXER LM+110T wyposażonym w mieszadło nożowe.

	Po dodaniu rozpuszczalnika i fazy zagęszczającej masa (zawiesina) zostaje wymieszana na mieszadle mechanicznym IKA Eurostar 40 digital.
	Zestaw do symulacji metod wtryskowych: A – strzykawka 10 ml z masą B – stempel wypychający służący do przenoszenia wypraski z pierścienia na blaszkę C – pierścień (imitujący matrycę) z otworem do wtrysku masy D – taśma odsączająca; używano taśmę poliestrową IDEFIX firmy NastriTex o grubości 0,51 mm i zdolności absorpcji 344 g/m^2
 prasa ręczna, konstrukcja Bell	Za pomocą strzykawki masa zostaje wprowadzona do pierścienia ograniczonego taśmą odsączającą. W czasie wtrysku masy ręcznie generowane jest ciśnienie prasowania wywołujące nacisk stempla prasującego na pierścień. Następuje formowanie wypraski dzięki jednoczesnemu zachodzeniu procesów odsączania rozpuszczalnika i prasowania.

	Wypraska zostaje wypchnięta z pierścienia poprzez tłoczek.
	Wypraska przeniesiona na metalową blaszkę dzięki odwróceniu tłoczka wypraską do dołu.

9. Opracowane formulacje kosmetyczne

9.1. Procedura przygotowania masy z izododekanem

1. Do plastikowego pojemnika o pojemności 200 ml odważyć fazę A.
2. Fazę A przesypać do młynka laboratoryjnego i mieszać 30 s.
3. Do zlewki 25 ml odważyć fazę B.
4. Fazę B przelać do młynka z fazą A i mieszać w dwóch etapach, każdy trwający 30 s.
5. Do zlewki 250 ml odważyć fazę C i wstępnie wymieszać szpatułką. Następnie przy użyciu mieszadła mechanicznego mieszać przez 5 min (150 obr/min).
6. Z otrzymanej masy złożonej z faz A+B+C pobrać strzykawką 10 ml i wstrzykiwać pod ciśnieniem 200 psi przez 10 s w pierścień ograniczony taśmą filtracyjną od góry i od dołu.
7. Otrzymaną wypraskę przenieść przy użyciu tłoczka na blaszkę, a następnie wstawić do suszarki (T=50°C, t=72 h).

***Tabela 8**. Skład formulacji produkcyjnej z izododekanem IZO1*

Nazwa surowca	faza	**IZO1 [g]**
ImerCare 4T	A	15,00
RonaFlair Mica M (104750)	A	5,00
Dry Flo PC	A	2,00
Magnesium Myristate	A	2,00
Colorona Mica Black (117260)	A	1,24
Colorona Bordeaux (117405)	A	1,86
Gemtone Tan Opal G005	A	2,51
Colorona Blackstar Gold (117460)	A	9,38
Waglinol 250	B	8,25
Jeecide Cap-2	B	0,35
Xiameter PMX-200 (350 CS)	B	2,25
Izododekan	C	29,91
	Suma	79,76

9.2. Procedura przygotowania mas po zmianie składników formulacji

Formulacje „**0**”, **KRZEMIAN 1-6**, **BAZA 1-14**, **LEPISZCZE 1-3**, **PERŁA 1-4, 6, PERŁA 6a-d**, **GUMA 1-4** były przygotowywane wg następującej procedury:

1. Do plastikowej zlewki 25 ml odważyć fazę D i przy użyciu homogenizatora zdyspergować zagęstnik w wodzie przez 10 min.
2. Do plastikowego pojemnika o pojemności 200 ml odważyć fazę A.
3. Fazę A przesypać do młynka laboratoryjnego i mieszać 30 s.
4. Do zlewki 25 ml odważyć fazę B.
5. Fazę B przelać do młynka z fazą A i mieszać w dwóch etapach, każdy trwający 30 s.
6. Do zlewki 250 ml odważyć fazę C i wymieszać szpatułką.
7. Do fazy C dodać wymieszane fazy A i B i wymieszać szpatułką.
8. Do zlewki z wymieszanymi fazami A, B i C dodać fazę D. Wymieszać wstępnie szpatułką. Następnie przy użyciu mieszadła mechanicznego mieszać przez 5 min (150 obr/min).
9. Z otrzymanej masy złożonej z faz A+B+C+D pobrać strzykawką 10 ml i wstrzykiwać pod ciśnieniem 200 psi przez 10 s w pierścień ograniczony taśmą filtracyjną od góry i od dołu.
10. Otrzymaną wypraskę przenieść przy użyciu tłoczka na blaszkę, a następnie wstawić do suszarki (T=50°C, t=72 h) lub suszyć w piecu o zadanej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym przez określony czas.

Tabela 9. *Skład formulacji wyjściowej do optymalizacji („0”)*

Nazwa surowca	Faza	**„0” [g]**
ImerCare 4T	A	10,90
Geopearl Silver	A	6,40
Pigment perłowy nr 249	A	6,60
Waglinol 250	B	4,00
Xiameter PMX-200 (350 CS)	B	1,00
Jeecide Cap-2	B	0,20
Glycerine pharma. veg. 99,5% 509622	C	1,00
Kotilen-0/1 VL	C	0,30
Woda demineralizowana	C	15,00
Jeecide Cap-2	C	0,12
Jeecide Cap-2	D	0,08
Veegum R	D	0,24
Woda demineralizowana	D	7,20
	Suma	53,01

Tabela 10. *Skład formulacji z modyfikacjami zagęstnika KRZEMIAN 1-6*

Nazwa surowca	faza	**KRZEMIAN [g]**					
		1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
ImerCare 4T	A	10,90	10,90	10,90	10,90	10,90	10,90
Geopearl Silver	A	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40
Pigment perłowy nr 249	A	6,60	6,60	6,60	6,60	6,60	6,60
Waglinol 250	B	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Xiameter PMX-200 (350 CS)	B	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Jeecide Cap-2	B	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Glycerine pharma. veg. 99,5% 509622	C	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Kotilen-0/1 VL	C	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Woda demineralizowana	C	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Jeecide Cap-2	C	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Jeecide Cap-2	D	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Veegum R	**D**	0,27	0,30	0,33	0,36	0,39	0,42
Woda demineralizowana	D	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20
Suma		53,22	53,19	53,16	53,13	54,07	55,04

Tabela 11. *Skład formulacji z modyfikacjami składników bazy*

Nazwa surowca	faza	**BAZA [g]**	
		1-10	**11-16**
ImerCare 4T	A	10,00	9,10
wypełniacze funkcjonalne	A	0,90	1,80
Geopearl Silver	A	6,40	6,40
Pigment perłowy nr 249	A	6,60	6,60
Waglinol 250	B	4,00	4,00
Xiameter PMX-200 (350 CS)	B	1,00	1,00
Jeecide Cap-2	B	0,20	0,20
Glycerine pharma. veg. 99,5% 509622	C	1,00	1,00
Kotilen-0/1 VL	C	0,30	0,30
Woda demineralizowana	C	15,00	15,00
Jeecide Cap-2	C	0,12	0,12
Jeecide Cap-2	D	0,08	0,08
Veegum R	D	0,33	0,33
Woda demineralizowana	D	7,20	7,20
	Suma	53,13	53,13

Tabela 12. *Skład formulacji z modyfikacjami składników lepiszcza*

Nazwa surowca	Faza	**LEPISZCZE 1-3 [g]**
ImerCare 4T (Superiore M 10 Dec)	A	9,10
wypełniacze funkcjonalne	A	1,80
Geopearl Silver; rozm: 10-60 µm	A	6,40
Pigment perłowy nr 249; rozm: 10-100 µm	A	6,60
surowiec olejowy	**B**	**4,00**
Xiameter PMX-200 (350 CS)	B	1,00
Jeecide Cap-2	B	0,20
Glycerine pharma. veg. 99,5% 509622	C	1,00
Kotilen-0/1 VL	C	0,30
Woda demineralizowana	C	15,00
Jeecide Cap-2	C	0,12
Jeecide Cap-2	D	0,08
Veegum R	D	0,33
Woda demineralizowana	D	7,20
	Suma	53,13

Tabela 13. *Skład formulacji z modyfikacjami pigmentów perłowych*

Nazwa surowca	Faza	**PERŁA [g]**		
		1, 4, 6	**2**	**3**
ImerCare 4T	A	9,10	9,10	9,10
wypełniacz funkcjonalny	A	1,80	1,80	1,80
pigmenty perłowe	A	13,00	13,00	13,00
surowiec olejowy	B	4,00	4,00	4,00
Xiameter PMX-200 (350 CS)	B	1,00	1,00	1,00
Jeecide Cap-2	B	0,20	0,20	0,20
Glycerine pharma. veg. 99,5% 509622	C	1,00	1,00	1,00
Kotilen-0/1 VL	C	0,30	0,30	0,30
Woda demineralizowana	**C**	29,33	40,05	30,00
Jeecide Cap-2	C	0,12	0,12	0,12
Jeecide Cap-2	D	0,08	0,08	0,08
Veegum R	D	0,33	0,33	0,33
Woda demineralizowana	D	7,20	7,20	7,20
	Suma	67,46	78,18	53,13

Tabela 14. *Skład formulacji z modyfikacjami ilości wody*

Nazwa surowca	Faza	**PERŁA 6 [g]**			
		a	**b**	**c**	**d**
ImerCare 4T	A	9,10	9,10	9,10	9,10
C70L-E	A	0,45	0,45	0,45	0,45
Tapioca Natural 9096	A	0,45	0,45	0,45	0,45
Geopearl Silver; rozm: 10-60 µm	A	8,50	8,50	8,50	8,50
Ronastar Red Sparks (117472)	A	3,50	3,50	3,50	3,50
Cloisonne Monarch Gold 233X	A	1,00	1,00	1,00	1,00
Xiameter PMX-200 (350 CS)	B	1,00	1,00	1,00	1,00
Ercarel ISN	B	2,00	2,00	2,00	2,00
ALBERDINGK Pharmaceutical Refined Castor Oil DAB	B	2,00	2,00	2,00	2,00
Jeecide Cap-2	B	0,20	0,20	0,20	0,20
Glycerine pharma. veg. 99,5% 509622	C	1,00	1,00	1,00	1,00
Kotilen-0/1 VL	C	0,30	0,30	0,30	0,30
Woda demineralizowana	**C**	**26,47**	**24,93**	**23,46**	**22,00**
Jeecide Cap-2	C	0,12	0,12	0,12	0,12
Jeecide Cap-2	D	0,08	0,08	0,08	0,08
Veegum R	D	0,33	0,33	0,33	0,33
Woda demineralizowana	D	7,20	7,20	7,20	7,20
Suma		63,62	62,16	60,69	59,27

Tabela 15. *Skład formulacji z gumą ksantanową*

Nazwa surowca	faza	GUMA [g]			
		1	**2**	**3**	**4**
ImerCare 4T	A	9,10	9,10	9,10	9,10
C70L-E	A	0,45	0,45	0,45	0,45
Tapioca Natural 9096	A	0,45	0,45	0,45	0,45
Geopearl Silver	A	8,50	8,50	8,50	8,50
Ronastar Red Sparks (117472)	A	3,50	3,50	3,50	3,50
Cloisonne Monarch Gold 233X	A	1,00	1,00	1,00	1,00
Xiameter PMX-200 (350 CS)	B	1,00	1,00	1,00	1,00
Ercarel ISN	B	2,00	2,00	2,00	2,00
ALBERDINGK Pharmaceutical Refined Castor Oil DAB	B	2,00	2,00	2,00	2,00
Jeecide Cap-2	B	0,20	0,20	0,20	0,20
Glycerine pharma. veg. 99,5% 509622	C	1,00	1,00	1,00	1,00
Kotilen-0/1 VL	C	0,30	0,30	0,30	0,30
Woda demineralizowana	C	22,00	22,00	22,00	22,00
Jeecide Cap-2	C	0,12	0,12	0,12	0,12
Jeecide Cap-2	D	0,08	0,08	0,08	0,08
Guma ksantanowa	**D**	**0,33**	**0,27**	**0,21**	**0,09**
Woda demineralizowana	D	7,20	7,20	7,20	7,20
Suma		59,23	59,14	59,05	58,99

9.3. Procedura przygotowania mas z celulozą mikrokrystaliczną i skrobią kukurydzianą

Formulacje **CELULOZA 1-4** i **SKROBIA 1-6** były przygotowywane wg następującej procedury:

1. Do plastikowej zlewki 25 ml odważyć fazę D i przy użyciu homogenizatora zdyspergować zagęstnik w wodzie przez 10 min.
2. Do plastikowego pojemnika o pojemności 200 ml odważyć fazę A.
3. Fazę A przesypać do młynka laboratoryjnego i mieszać ok. 30 s.
4. Do zlewki 25 ml odważyć fazę B.
5. Fazę B przelać do młynka z fazą A i mieszać w dwóch etapach, każdy trwający 30 s.
6. Do zlewki 250 ml odważyć fazę C i wymieszać szpatułką.
7. Do fazy C dodać FAZĘ C1 i mieszać szpatułką do momentu otrzymania jednolitego roztworu.
8. Do fazy C+C1 dodać wymieszane fazy A i B, wymieszać wstępnie szpatułką i przy użyciu mieszadła mechanicznego mieszać przez 5 minut przy 150 obr/min.

9. Do zlewki z wymieszanymi fazami A, B C i C1 dodać fazę D. Wymieszać wstępnie za pomocą szpatułki. Następnie przy użyciu mieszadła mechanicznego mieszać przez 5 min przy 150 obr/min.
10. Z otrzymanej masy złożonej z faz A+B+C+C1+D pobrać strzykawką 10 ml i wstrzykiwać pod ciśnieniem 200 psi przez 10 s w pierścień ograniczony taśmą filtracyjną od góry i od dołu.
11. Otrzymaną wypraskę przenieść przy użyciu tłoczka na blaszkę, a następnie wstawić do suszarki (T=50°C, t=72h) lub suszyć w piecu o zadanej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym przez określony czas.

Tabela 16. *Skład formulacji z dodatkiem celulozy mikrokrystalicznej*

Nazwa surowca	faza	**CELULOZA [g]**	
		1-2	**3-4**
ImerCare 4T	**A**	**8,04**	**7,24**
VIVAPUR CS Sensory 5	**A**	**1,06**	**1,86**
C70L-E	A	0,45	0,45
Tapioca Natural 9096	A	0,45	0,45
Geopearl Silver	A	8,50	8,50
Ronastar Red Sparks (117472)	A	3,50	3,50
Cloisonne Monarch Gold 233X	A	1,00	1,00
Xiameter PMX-200 (350 CS)	B	1,00	1,00
Ercarel ISN	B	2,00	2,00
ALBERDINGK Pharmaceutical Refined Castor Oil DAB	B	2,00	2,00
Jeecide Cap-2	B	0,20	0,20
Glycerine pharma. veg. 99,5% 509622	C	1,00	1,00
Kotilen-0/1 VL	C	0,30	0,30
Woda demineralizowana	C	22,00	22,00
Jeecide Cap-2	C	0,12	0,12
Jeecide Cap-2	D	0,08	0,08
Guma ksantanowa	D	0,09	0
Veegum R	D	0	0,33
Woda demineralizowana	D	7,20	7,20
	Suma	52,69	52,72

Tabela 17. *Skład formulacji z dodatkiem skrobi kukurydzianej*

Nazwa surowca	faza	**SKROBIA [g]**					
		1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
ImerCare 4T	A	9,10	9,10	9,10	9,10	9,10	9,10
C70L-E	A	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Tapioca Natural 9096	A	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Geopearl Silver	A	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50
Ronastar Red Sparks (117472)	A	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Cloisonne Monarch Gold 233X	A	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Xiameter PMX-200 (350 CS)	B	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Ercarel ISN	B	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
ALBERDINGK Pharmaceutical Refined Castor Oil DAB	B	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Jeecide Cap-2	B	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Glycerine pharma. veg. 99,5% 509622	C	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Kotilen-0/1 VL	C	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Woda demineralizowana	C	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50
Jeecide Cap-2	C	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
MAISITA 9040	**C1**	**3,00**	**4,50**	**5,71**	**3,00**	**4,50**	**5,71**
Jeecide Cap-2	D	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Guma ksantanowa	D	0,10	0,10	0,10	0,33	0,33	0,33
Woda demineralizowana	D	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20
	Suma	62,00	63,50	64,71	62,23	63,73	64,94

9.4. Procedura przygotowania mas z etanolem

Próbki z dodatkiem etanolu były przygotowywane wg następującej procedury:

1. Do plastikowej zlewki 25 ml odważyć fazę D i przy użyciu homogenizatora zdyspergować zagęstnik w wodzie przez 10 min.
2. Do plastikowego pojemnika o pojemności 200 ml odważyć fazę A.
3. Fazę A przesypać do młynka laboratoryjnego i mieszać ok. 30 s.
4. Do zlewki 25 ml odważyć fazę B.
5. Fazę B przelać do młynka z fazą A i mieszać w dwóch etapach, każdy trwający 30 s.
6. Do zlewki 250 ml odważyć fazę C i wymieszać szpatułką.
7. Do fazy C dodać FAZĘ C1 i mieszać szpatułką do momentu otrzymania jednolitego roztworu.
8. Do fazy C+C1 dodać wymieszane fazy A i B, wymieszać wstępnie szpatułką i przy użyciu mieszadła mechanicznego mieszać przez 5 min przy 150 obr/min.
9. Do zlewki z wymieszanymi fazami A, B, C i C1 dodać fazę D. Wymieszać wstępnie za pomocą szpatułki.
10. Do faz A+B+C+C1+D dodać fazę E i wymieszać wstępnie szpatułką. Następnie przy użyciu mieszadła mechanicznego mieszać przez 5 min przy 150 obr/min.
11. Z otrzymanej masy złożonej z faz A+B+C+C1+D+E pobrać strzykawką 10 ml i wstrzykiwać pod ciśnieniem 200 psi przez 10 s w pierścień ograniczony taśmą filtracyjną od góry i od dołu.
12. Otrzymaną wypraskę przenieść przy użyciu tłoczka na blaszkę, a następnie wstawić do suszarki (T=50°C, t=72 h) lub suszyć w piecu o zadanej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym przez określony czas.

Tabela 18. *Skład zmodyfikowanej formulacji PERŁA 6d z dodatkiem etanolu*

Nazwa surowca	faza	**PERŁA 6 [g]**		
		d	**e**	**f**
ImerCare 4T	A	9,10	9,10	9,10
C70L-E	A	0,45	0,45	0,45
Tapioca Natural 9096	A	0,45	0,45	0,45
Geopearl Silver; rozm: 10-60 µm	A	8,50	8,50	8,50
Ronastar Red Sparks (117472)	A	3,50	3,50	3,50
Cloisonne Monarch Gold 233X	A	1,00	1,00	1,00
Xiameter PMX-200 (350 CS)	B	1,00	1,00	1,00
Ercarel ISN	B	2,00	2,00	2,00
ALBERDINGK Pharmaceutical Refined Castor Oil DAB	B	2,00	2,00	2,00
Jeecide Cap-2	B	0,20	0,20	0,20
Glycerine pharma. veg. 99,5% 509622	C	1,00	1,00	1,00
Kotilen-0/1 VL	C	0,30	0,30	0,30
Woda demineralizowana	**C**	**17,60**	**16,50**	**11,00**
Jeecide Cap-2	C	0,12	0,12	0,12
Jeecide Cap-2	D	0,08	0,08	0,08
Veegum R	D	0,33	0,33	0,33
Woda demineralizowana	D	7,20	7,20	7,20
Etanol	**E**	**4,40**	**5,50**	**11,00**
	Suma	63,73	62,23	60,73

Tabela 19. *Skład zmodyfikowanej formulacji SKROBIA3 z dodatkiem etanolu (SKROBIA 3a-c)*

Nazwa surowca	faza	**SKROBIA 3 [g]**		
		a	**b**	**c**
ImerCare 4T	A	9,10	9,10	9,10
C70L-E	A	0,45	0,45	0,45
Tapioca Natural 9096	A	0,45	0,45	0,45
Geopearl Silver	A	8,50	8,50	8,50
Ronastar Red Sparks (117472);	A	3,50	3,50	3,50
Cloisonne Monarch Gold 233X;	A	1,00	1,00	1,00
Xiameter PMX-200 (350 CS)	B	1,00	1,00	1,00
Ercarel ISN	B	2,00	2,00	2,00
ALBERDINGK Pharmaceutical Refined Castor Oil DAB	B	2,00	2,00	2,00
Jeecide Cap-2	B	0,20	0,20	0,20
Glycerine pharma. veg. 99,5% 509622	C	1,00	1,00	1,00
Kotilen-0/1 VL	C	0,30	0,30	0,30
Woda demineralizowana	**C**	**11,00**	**11,88**	**10,35**
Jeecide Cap-2	C	0,12	0,12	0,12
MAISITA 9040	C1	5,71	5,71	5,71
Jeecide Cap-2	D	0,08	0,08	0,08
Guma ksantanowa	D	0,10	0,10	0,10
Woda demineralizowana	D	7,20	7,20	7,20
Etanol	**E**	**11,00**	**10,12**	**12,15**
	Suma	64,71	64,71	64,71

Tabela 20. *Skład zmodyfikowanych formulacji SKROBIA 3a-c z dodatkiem etanolu poprzez zwiększenie zawartości gumy ksantanowej (SKROBIA 7a-c)*

Nazwa surowca	faza	**SKROBIA 7 [g]**		
		a	**b**	**c**
ImerCare 4T	A	9,10	9,10	9,10
C70L-E	A	0,45	0,45	0,45
Tapioca Natural 9096	A	0,45	0,45	0,45
Geopearl Silver	A	8,50	8,50	8,50
Ronastar Red Sparks (117472)	A	3,50	3,50	3,50
Cloisonne Monarch Gold 233X	A	1,00	1,00	1,00
Xiameter PMX-200 (350 CS)	B	1,00	1,00	1,00
Ercarel ISN	B	2,00	2,00	2,00
ALBERDINGK Pharmaceutical Refined Castor Oil DAB	B	2,00	2,00	2,00
Jeecide Cap-2	B	0,20	0,20	0,20
Glycerine pharma. veg. 99,5% 509622	C	1,00	1,00	1,00
Kotilen-0/1 VL	C	0,30	0,30	0,30
Woda demineralizowana	**C**	**11,00**	**11,88**	**10,12**
Jeecide Cap-2	C	0,12	0,12	0,12
MAISITA 9040	C1	5,71	5,71	5,71
Jeecide Cap-2	D	0,06	0,06	0,06
Guma ksantanowa	D	0,20	0,20	0,20
Woda demineralizowana	D	7,20	7,20	7,20
Etanol	**E**	**11,00**	**10,12**	**11,88**
	Suma	64,79	64,79	64,79

10. Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa

Wysuszone próbki oceniano pod kątem wybranych właściwości kosmetyków prasowanych wg skali numeryczno-interwałowej (**Tabela 21** i **Tabela 22**). Ocena była przeprowadzana przez dwie osoby.

Próbki suszone w temperaturze 50ºC

Kruchość próbek sprawdzano poprzez drop test. Próbka była swobodnie opuszczana trzy razy z wysokości 30 cm na gumowe podłoże znajdujące się na płaskiej powierzchni. Próbkę oceniano jako:

- kruchą, jeżeli od próbki odłamywały się kawałki masy,
- kruchą w małym stopniu, jeżeli od próbki odłamywały się niewielkie odłamki masy
- niekruchą, jeśli nie wykazywała żadnych widocznych zmian.

Osypywanie się próbki sprawdzano poprzez trzykrotne pocieranie palcem po jej powierzchni. Próbkę oceniano jako:

- osypującą się, jeżeli podczas nabierania powstawało dużo odłamków,
- osypującą w małym stopniu, jeżeli podczas nabierania powstawało kilka odłamków,
- nie osypującą się, jeżeli po nabieraniu nie zauważano odłamków.

W przypadku kosmetyków określenie ich **sensoryki** podczas nabierania jest subiektywną oceną użytkownika próbki. Dla potrzeb badań nie rozróżniano typu odczucia sensorycznego. Stwierdzono, że wystarczającym kryterium będzie określenie czy odczucie podczas aplikacji jest akceptowalne z punktu widzenia formulatora.

Aplikację próbki określano jako:

- bardzo dobrą, jeśli masa nabrana na palec przenosiła się na skórę pozostawiając bardzo widoczny efekt po pierwszym kontakcie,
- dobrą, jeśli masa nabrana na palec przenosiła się na skórę pozostawiając widoczny efekt po pierwszym kontakcie,
- średnią, jeśli masa nabrana na palec przenosiła się na skórę pozostawiając widoczny efekt po podwójnym kontakcie,
- brak aplikacji, jeśli masa nabrana na palec nie przenosiła się na skórę.

Tabela 21. *Skala oceny aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej wyprasek po suszeniu w 50°C*

kruchość		**osypywanie**		**sensoryka**		**aplikacja**	
1	krucha	**1**	osypuje się	**1**	nieakceptowalna	**1**	brak
2	krucha w małym stopniu	**2**	osypuje się w małym stopniu	**2**	akceptowalna	**2**	średnia
3	niekrucha	**3**	nie osypuje się			**3**	dobra
						4	bardzo dobra

Próbki suszone w temperaturze powyżej 100ºC

Próbki oceniane po procesie suszenia w temperaturze powyżej 100ºC oceniano wg skali przedstawionej w **Tabeli 23**. **Twardość** wyprasek określano jako:

- miękką, jeśli z łatwością ulegała pęknięciom po jednorazowym naciśnięciu palcem na górną powierzchnię,
- średniotwardą, jeśli trzeba było mocno nacisnąć palcem na powierzchnię próbki, aby pojawiły się na niej pęknięcia,
- twardą, jeśli po jednorazowym naciskaniu na powierzchnię nie pojawiały się pęknięcia.

Tabela 22. *Skala oceny aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej wyprasek po suszeniu powyżej 100°C*

twardość		kruchość		sensoryka		aplikacja	
1	miękka	**1**	krucha	**1**	nieakceptowalna	**1**	brak
2	średniotwarda	**2**	krucha w małym stopniu	**2**	akceptowalna	**2**	średnia
3	twarda	**3**	niekrucha			**3**	dobra
						4	bardzo dobra

11. Metody analityczne

11.1. Chromatografia gazowa

Substancje lotne w mieszaninach zidentyfikowano metodą chromatograficzną. Wykorzystano chromatograf gazowy 6890N firmy Agilent Technology wyposażony w kolumnę niepolarną HP 1MS (długość 30 m, średnica 0,25 mm, grubość filmu fazy stacjonarnej 0,25 μm). Gazem nośnym był hel, jego przepływ wynosił 1 mL/min. Temperatura komory wynosiła 250°C, a pieca 100°C (przyrost 10°C/min). Chromatograf sprzężony był z spektrometrem mas MS 5973 Network firmy Agilent Technology z kwadrupolowym analizatorem mas. Próbki do analizy przygotowano poprzez odważenie do fiolki z mieszadłem magnetycznym 0,2 g produktu prasowanego oraz 1 ml rozpuszczalnika – metanolu. Po 24 godzinach mieszania na mieszadle magnetycznym strzykawką pobrano ciecz znad osadu. Następnie do czystych ependorfów przefiltrowano pobraną ciecz przez filtr strzykawkowy i uzupełniono metanolem do 1 ml.

11.2. Pomiary reologiczne

Badania reologiczne mas z Rozdziału 13 przeprowadzono przy użyciu reometru Brookfield DV-II+Pro na Politechnice Warszawskiej w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów. Wykorzystano program komputerowy Rheocalc V3.2 Build 47-1. Do naczynka pomiarowego odważano ok. 11 g badanej masy, a następnie naczynie umieszczano nieruchomo w łaźni Thermosel Brookfield. W badaniu wykorzystywano wrzeciono SC24-21. Pomiaru lepkości dokonywano w temperaturze 25°C.

Badania reologiczne, których wyniki przedstawiono w pozostałych rozdziałach przeprowadzono przy użyciu reometru rotacyjno-oscylacyjnego Kinexus firmy Netzsch z systemem termoregulacji w Katedrze Technologii Chemicznej na Politechnice Warszawskiej. Wykorzystano program komputerowy rSpace. Pomiar odbywał się w układzie płytka-stożek. Do naczynka pomiarowego odważano ok. 2 g badanej masy, a następnie w naczynku umieszczano stożek pomiarowy. Pomiaru lepkości dokonywano w temperaturze 25°C w zakresie szybkości ścinania od 0,1 s^{-1} do 100 s^{-1}.

Analizę otrzymanych wyników przeprowadzono modelem **IPC PASTE** o równaniu:

$$\eta = kR^n \qquad \textbf{(Równanie 2)}$$

gdzie:
η – lepkość [Pa·s],
k – mnożnik konsystencji,
n – współczynnik podatności na ścinanie,
R – prędkość obrotowa [obr/min].

Do wyznaczenia granic płynięcia korzystano z modelu Ostwalda de Waele'a, Binghama oraz Herschela'a – Bulkley'a o równaniach:

a) **Model Ostwalda de Waele'a**:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \qquad \textbf{(Równanie 3)}$$

gdzie:
τ – naprężenie ścinające [Pa],
K – lepkość pozorna [Pa·s],
$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [s^{-1}],
n – parametr reologiczny empiryczny.

b) **Model Binghama**:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p\dot{\gamma} \qquad \textbf{(Równanie 4)}$$

gdzie:
τ – naprężenie ścinające [Pa],
τ_0 – granica płynięcia [Pa],
η_p – lepkość plastyczna [Pa·s],
$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [s^{-1}].

c) **Model Herschel'a – Bulkley'a**:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}^n \qquad \textbf{(Równanie 5)}$$

gdzie:

τ – naprężenie ścinające [Pa],
τ_0 – granica płynięcia [Pa],
η_p – lepkość plastyczna [Pa·s],
$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [s^{-1}].

11.3. Gęstość

Pomiar gęstości mas przeprowadzono w Laboratorium fizyko-chemicznym firmy Bell. Badanie przeprowadzono przy użyciu piknometru metalowego. Zważono pusty piknometr o objętości 50 cm^3 i zanotowano jego masę. Następnie za pomocą strzykawki o objętości 60 ml napełniono piknometr około 60 cm^3 masy. Zamknięto go pokrywką z otworem kapilarnym i zważono. Warunki pomiaru: masa bez pęcherzyków powietrza, temperatura masy 20ºC ± 0,5. Gęstość masy obliczono zgodnie ze wzorem:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \qquad \textbf{(Równanie 6)}$$

gdzie:

ρ – gęstość badanej masy [g/ml],
m_1 – masa pustego piknometru [g],
m_2– masa piknometru z badaną masą [g],
V – pojemność piknometru [48,989 cm^3].

11.4. Skaningowa kalorymetria różnicowa

Pomiary DSC wybranych surowców wykonano przy użyciu skaningowego kalorymetru różnicowego znajdującego się w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki IPPT PAN. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur od 25 do 150°C z przyrostem temperaturowym 10°C/min w przepływie azotu. Jako próbkę odniesienia wykorzystano puste naczynko.

11.5. Skaningowa kalorymetria różnicowa z termograwimetrią

Pomiary DSC-TGA próbek przeprowadzono na Politechnice Warszawskiej w Zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych przy użyciu aparatu SDT Q600 V20.9 Build 23. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur od 25 do 550°C z przyrostem temperaturowym 10°C/min w przepływie azotu. Jako próbkę odniesienia wykorzystano puste naczynko.

11.6. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Obrazowanie SEM próbek przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-6010PLUS/LV InTouchScope™ Jeol znajdującego się w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie (IPPT), Hitachi SU 8230 i Hitachi TM 1000 w Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii oraz Hitachi TM4000 Plus z systemem EDS. Wykorzystano tryb SEI (ang. *secondary electron imaging* – elektrony wtórnie rozproszone) przy napięciu przyspieszającym 5 kV. Próbki przygotowano poprzez wycięcie skalpelem możliwie jak najcieńszej warstwy próbki z danej jej części (powierzchnia górna, przekrój). Przygotowane próbki umieszczano na stoliku aluminiowym pokrytym taśmą węglową oraz cienką warstwą dwuskładnikowego kleju elektroprzewodzącego Elpox 15 będącego pastą epoksydową ze srebrem. Następnie wykonano analizę SEM.

11.7. Mikrotomografia rentgenowska

Określenie porowatości oraz gęstości mineralnej próbek, przeprowadzono z wykorzystaniem mikrotomografu komputerowego (SkyScan 1172, Bruker, Belgia). Próbki zeskanowano bez dodatkowych filtrów w rozdzielczości 24 µm, zakresie 180 stopni, z natężeniem lampy równym 167 µA, napięciem 59 kV, czasem naświetlania 800 ms. Po przeprowadzeniu rekonstrukcji obrazu (NRecon, Bruker, Belgia) w całej objętości próbki stworzono objętości zainteresowania (z ang. *volume of interest*, VOIs).

11.8. Profilometria

Topografie powierzchni badanych próbek przeprowadzono przy użyciu profilometru WYKO NT 9300 w trybie pracy VSI (ang. *Vertical Scanning Interferometry*). Wykorzystano powiększenie 0,55x50 (konwerter x obiektyw). Urządzenie było wyposażone w automatyczny stolik o zakresie przesuwu 200 x 200 mm w płaszczyźnie X-Y.

11.9. Twardość

Do badania właściwości próbek w mikroobszarach wykorzystano pomiar nanoindentacji. Metoda ta rejestruje zmiany siły przyłożonej do wgłębnika w funkcji jego przemieszczenia. Pomiar może zostać wykonany, gdy przyłożona siła wywoła trwałe odkształcenie plastyczne w formie odcisku o kształcie używanego wgłębnika. Na podstawie otrzymanej krzywej siły w funkcji przemieszczenia określa się odpowiedź materiału na odkształcenie oraz wyznacza się parametry tj. twardość (H) oraz zredukowany moduł Younga (E_r).

Pomiary twardości przeprowadzono przy użyciu nanotwardościomierza Ti900 firmy Hystiron znajdującego się na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Do badań wykorzystano głowicę High Load w trybie kontroli przemieszczenia o zakresie siły od 10 mN do 7 N i maksymalnym przemieszczeniu w osi z 90 µm. Zastosowano siłę 10 mN. Urządzenie było wyposażone w stolik automatyczny o zakresie przesuwu 250 x 1500 mm w płaszczyźnie X-Y z krokiem 0,5 µm oraz o zakresie 50 mm w osi Z, z dokładnością 3 nm.

11.10. Powinowactwo do skóry

Najbardziej zewnętrzna warstwa skóry człowieka ma charakter lipofilowy. W związku z tym największe powinowactwo do niej mają substancje lipofilowe. Ma to znaczenie w kontekście właściwości aplikacyjnych oraz trwałości produktów kosmetycznych na skórze.

Powinowactwo próbek do skóry określano na podstawie nasiąkliwości *n*-oktanolem. Korzystano ze wzoru:

$$L = \frac{V_p}{V} \cdot 100\%$$

(Równanie 7)

gdzie:

L – nasiąkliwość *n*-oktanolem [%],

V_p – objętość porów [cm^3],

V – całkowita objętość materiału [cm^3].

Objętość porów obliczono ze wzoru:

$$V_p = \frac{m_n - m_s}{\rho}$$

(Równanie 8)

gdzie:

m_s – masa suchej próbki [g],

m_n – masa próbki całkowicie nasiąkniętej rozpuszczalnikiem [g],

ρ – gęstość rozpuszczalnika [g/cm^3].

Gęstość *n*-oktanolu wynosi 0,8 g/cm^3.

11.11. Porowatość

W wyniku obróbki termicznej w materiałach mogą powstawać pory otwarte i zamknięte decydujące o ich właściwościach. Porowatość definiowana jest jako stosunek objętości porów znajdujących się w materiale porowatym do jego całkowitej objętości. W pracy przyjęto stałą objętość próbki równą 2,12 cm^3.

Porowatość obliczono ze wzoru:

$$P = \frac{V_p}{V} \cdot 100\%$$ **(Równanie 9)**

gdzie:

P – porowatość [%],

V_p –objętość porów [cm^3],

V –objętość próbki.

Objętość porów obliczono korzystając z równania 8.

11.12. Nasiąkliwość

Badanie nasiąkliwości przeprowadzone zostało z wykorzystaniem trzech rozpuszczalników o różnej polarności: 2-propanolu, *n*-heksanu i *n*-oktanolu. Próbkę po suszeniu w 115°C przez 45 minut ważono i nasączano w rozpuszczalniku do momentu uzyskania stałej masy. Dodatkowo nasączoną próbkę ponownie umieszczano w pojemniku z rozpuszczalnikiem i ważono metodą hydrostatyczną.

Nasiąkliwość obliczono ze wzoru:

$$N = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100\%$$ **(Równanie 10)**

gdzie:

N – nasiąkliwość [%],

m_n – masa nasączonej próbki [g],

m_s – masa suchej próbki [g].

11.13. Skurcz próbek

Działające siły i naprężenia powstające w wyniku suszenia wyprasek wywołują przemieszczanie się cząsteczek względem siebie powodując skurcz.

Skurcz obliczono ze wzoru:

$$S = \frac{V_0 - V_K}{V_0}$$ **(Równanie 11)**

gdzie:

S – skurcz [%],

V_k – objętość próbki przed suszeniem [mm^3],

V_0 – objętość próbki po suszeniu [mm^3].

11.14. Ubytek masy

Ubytek masy jest procentowym udziałem rozpuszczalnika usuwanego z materiału w stosunku do masy wilgotnej (wypraski) w wyniku suszenia. Ubytek masy obliczono ze wzoru:

$$U = \frac{m_w - m_s}{m_w} \cdot 100\%$$

(Równanie 12)

gdzie:

U – ubytek masy [%],

m_w – masa wilgotnej próbki [g],

m_s – masa suchej próbki [g].

W rozdziale 20.2.1. ubytek masy przedstawiono jako wilgotność względną wyprasek obliczoną wg takiej samej zależności (równanie 12).

11.15. Aktywność wody

Ocenę aktywności wody przeprowadzano wg normy ISO 29621. Badanie aktywności wody przeprowadzono w laboratorium mikrobiologicznym firmy Bell. Wykorzystano aparat AQUA LAB 4TEV z dwoma czujnikami aktywności wody (a_w): pojemnościowy (do pomiaru produktów zawierających substancje lotne) oraz punktu rosy (wykorzystywany do pomiaru produktów niezawierających substancji lotnych). Kalibrację przeprowadzono poprzez 3-krotne umieszczenie w komorze pomiarowej próbki z węglem aktywnym, a następnie pomiar wzorca I - 0,250 a_w (LiCl 13,41 mol/kg In H_2O) oraz II - 0,984 a_w (KCl 0.50 mol/kg In H_2O). Po każdym pomiarze komorę czyszczono węglem aktywnym. Próbki do badań przygotowywano poprzez wypełnienie plastikowego pojemnika, dopasowanego do komory, do połowy jego objętości. Aktywność wody określa stosunek ciśnienia pary wodnej nad badaną próbką (p) do ciśnienia pary wodnej nad powierzchnią czystej wody (p_0) w takich samych warunkach temperatury i ciśnienia. Wyrażona jest wzorem:

$$a_w = \left[\frac{p}{p_0}\right]_{T,P}$$

(Równanie 13)

gdzie:

a_w – aktywność wody,

p – ciśnienie pary wodnej nad badaną próbką [Pa],

p_0 – ciśnienie pary wodnej nad powierzchnią czystej wody [Pa],

T – temperatura [ºC],

P – ciśnienie [Pa].

11.16. Czystość mikrobiologiczna

Wykrywanie i zliczanie tlenowych drobnoustrojów mezofilnych

Sporządzono w jałowych warunkach zawiesinę początkową poprzez dziesięciokrotne rozcieńczenie badanego produktu w ilości 1 g w rozcieńczalniku (bulion Eugon LT100). Następnie wytrząsano ją na vortexie. Posiew wykonano metodą powierzchniową poprzez wysianie 0,1 ml zawiesiny początkowej na środek płytki z zestalonym podłożem TSA i z zestalonym podłożem SDCA. Zawiesinę rozprowadzono po powierzchni płytki jałową głaszczką. Płytki inkubowano w 32,5ºC±2,5ºC przez 72h±6h (TSA) oraz 25ºC±2,5ºC przez 3-5 dni (SDCA). W przypadku, gdy wyrosłe na płytkach kolonie:

- dla TSA wynosiły mniej niż 30 kolonii,
- dla SDCA wynosiły mniej niż 15 kolonii,

i przy stosunku masy do objętości próbki równym 1 ml/g wynik przeliczano wg wzoru:

$$I_m = \frac{N}{S} \qquad \textbf{(Równanie 14)}$$

gdzie:

I_m – liczba tlenowych mezofilnych drobnoustrojów,

N – ilość drobnoustrojów w próbce,

S – masa badanej próbki użytej do przygotowania rozcieńczenia początkowego [g].

Ilość drobnoustrojów w próbce obliczono ze wzoru:

$$N = \frac{c}{V \cdot d} \qquad \textbf{(Równanie 15)}$$

gdzie:

N – ilość drobnoustrojów w próbce,

c – ilość kolonii zliczonych na jednej płytce,

V – objętość inoculum zaszczepionego na każdej płytce [ml],

d – rozcieńczenie próbki, z którego liczone są drobnoustroje.

Wynik podano jako wzrost: obecny/nieobecny w 1g/ml próbki.

Dalszą identyfikację w kierunku drobnoustrojów specyficznych wykonano przez przesiew ezą z próbki namnożonej na podłoże selektywne MacConkey agar, Cetrymid agar, Baird-Parker agar, SDCA. Następnie prowadzono inkubację min. 24 h (max. 48 h) w 32,5±2,5ºC i sprawdzano charakterystykę wzrostu.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA WYNIKÓW

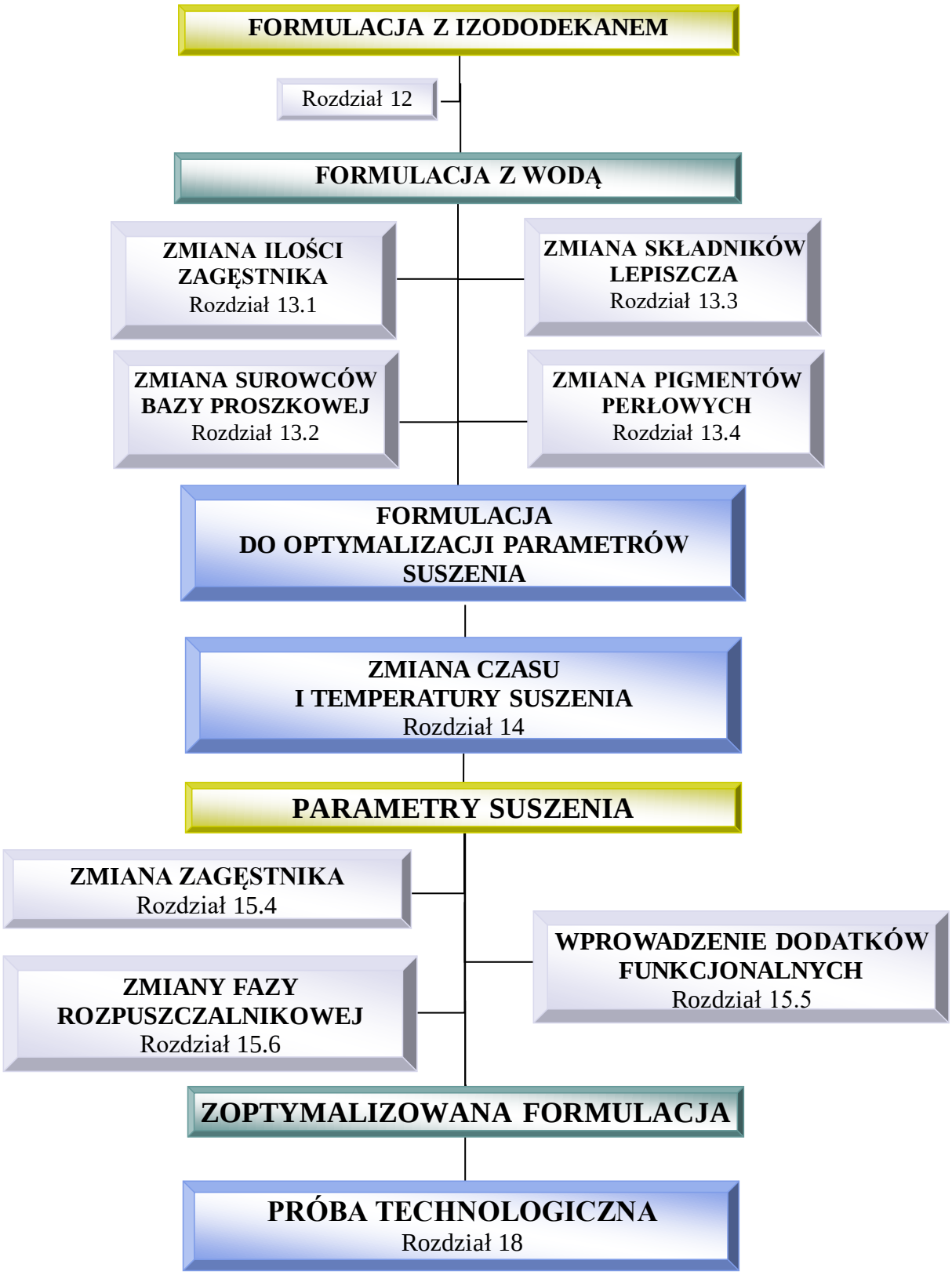
W gamie proszkowych produktów prasowanych, otrzymywanych metodami wtryskowymi, oferowanych przez firmę Bell sp. z o. o., jako rozpuszczalnik stosowany jest izododekan. Etap suszenia wyprasek z izododekanem trwa minimum 72 h i odbywa się na perforowanych tacach w temperaturze pokojowej w odpowiednio przystosowanych szafach wentylacyjnych. Na podstawie doświadczeń produkcyjnych z tymi masami określono szereg pojawiających się problemów produkcyjnych:

- lepkość mas z izododekanem utrudnia wtryskiwanie jej do matrycy skutkując nieodpowiednim formowaniem kształtek,
- masy z izododekanem wykazują dużą przyczepność do stosowanych taśm odsączających,
- wysoka temperatura wrzenia izododekanu (176ºC)[56] stwarza ryzyko pozostawania w produktach niewielkich ilości tego rozpuszczalnika,
- produkty otrzymane z mas z izododekanem charakteryzują się dużą kruchością.

W związku z tym rozpoczęto prace nad stopniowym wyeliminowaniem produktów prasowanych otrzymywanych metodami wtryskowymi z wykorzystaniem izododekanu na formulacje, w których stosowanym rozpuszczalnikiem będzie woda. Zmiana rozpuszczalnika na wodę wiązała się z wprowadzeniem fazy zagęszczającej do tworzonych formulacji. Założono, że zabieg ten pozytywnie wpłynie zarówno na etap transportowania masy przez przewody, jak i strukturę wewnętrzną produktu końcowego. Wypraski z wodą suszono w szafach grzewczych w 50ºC.

Pierwsze próby zastosowania zawiesin wodnych w technologiach wtryskowych wykazały trudności z odsączaniem wody podczas wtrysku do matrycy. Otrzymane produkty nie wykazywały wystarczająco dobrych właściwości aplikacyjnych (poziomu krycia).

W związku z tym konieczne było rozpoczęcie prac od podstaw, czyli odpowiedniego dobrania surowców tworzących opracowywaną formulację. Miało to na celu określenie kluczowych faz formulacji wpływających zarówno na przebieg procesu produkcyjnego, jak i na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe próbek.

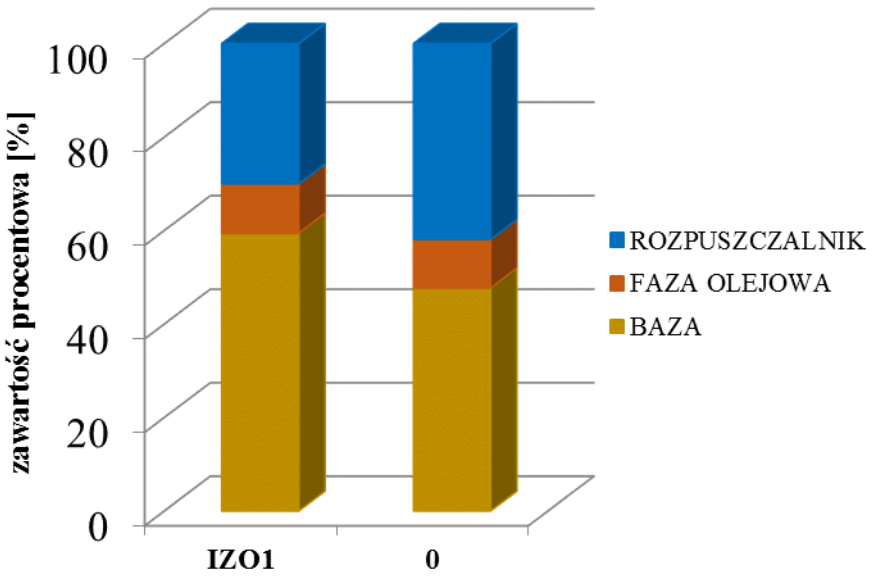


Rysunek 21. *Schemat postępowania w pracy badawczej*

12. Charakterystyka komercyjnych produktów firmy Bell

Głównym założeniem opracowywanej formulacji było zastosowanie wody jako rozpuszczalnika. Niższa temperatura wrzenia wody w porównaniu z izododekanem umożliwiła podjęcie prób optymalizacji procesu produkcyjnego pod kątem temperatury i czasu przeprowadzania suszenia wyprasek. Używanie wody skróciłoby czas trwania procesu, a otrzymany produkt końcowy miałby zwiększoną twardość w porównaniu do oferowanych przez firmę Bell sp. z o. o. produktów prasowanych otrzymywanych metodami wtryskowymi.

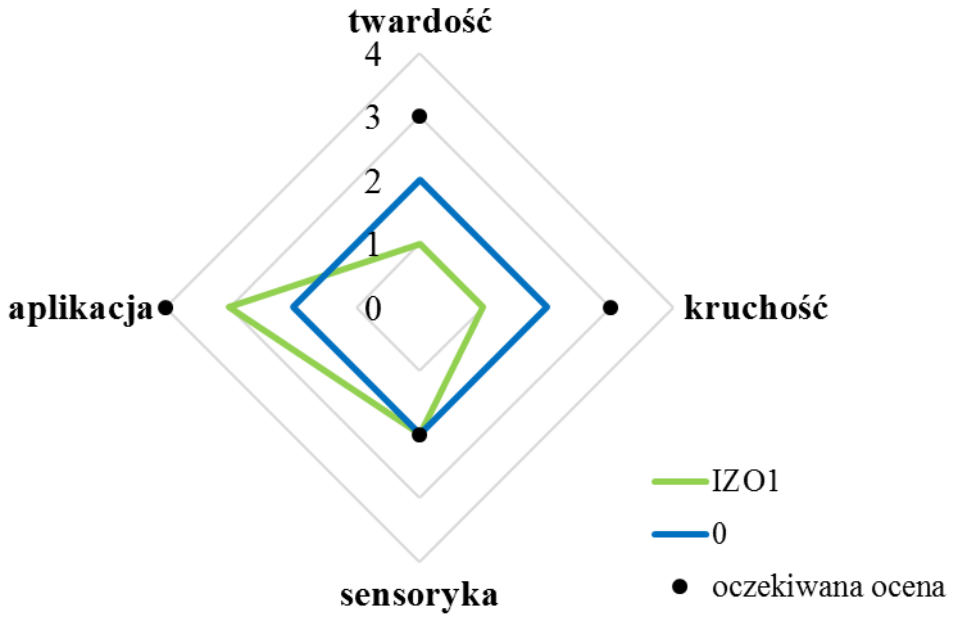
Badania rozpoczęto od analizy dwóch formulacji różniących się od siebie zastosowanym rozpuszczalnikiem (**Rysunek 22**). Pierwsza z mas (**IZO1**) została wybrana z bazy produkcyjnych mas firmy Bell sp. z o. o. Formulacja **IZO1** była masą perłową, w której zastosowano izododekan jako rozpuszczalnik. Druga masa, formulacja **„0”**, to pierwsza opracowana w firmie Bell perłowa formulacja z wodą w roli rozpuszczalnika. Przeprowadzono analizę aplikacyjno-sensoryczno-użytkową próbek otrzymanych z mas **IZO1** i **„0”** w warunkach produkcyjnych (**Rysunek 22**, **Tabela 23**). Wypraski **IZO1** były suszone przez 72 h w temperaturze pokojowej, a wypraski **„0”** suszone były przez 72 h w 50ºC.



Rysunek 22. *Zawartość procentowa faz tworzących formulacje zawiesin z izododekanem (IZO1) oraz wodą („0”) z gamy formulacji firmy Bell sp. z o. o.*

Tabela 23. *Zmiana właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych produktów otrzymanych z mas IZO1 oraz „0" różniących się rozpuszczalnikiem*

	rozpuszczalnik [$\%_{wag}$]	**twardość**	**kruchość**	**sensoryka**	**aplikacja**
IZO1	izododekan [37,49]	1	1	2	3
0	woda [41,87]	2	2	2	2
oczekiwana ocena		**3**	**3**	**2**	**4**



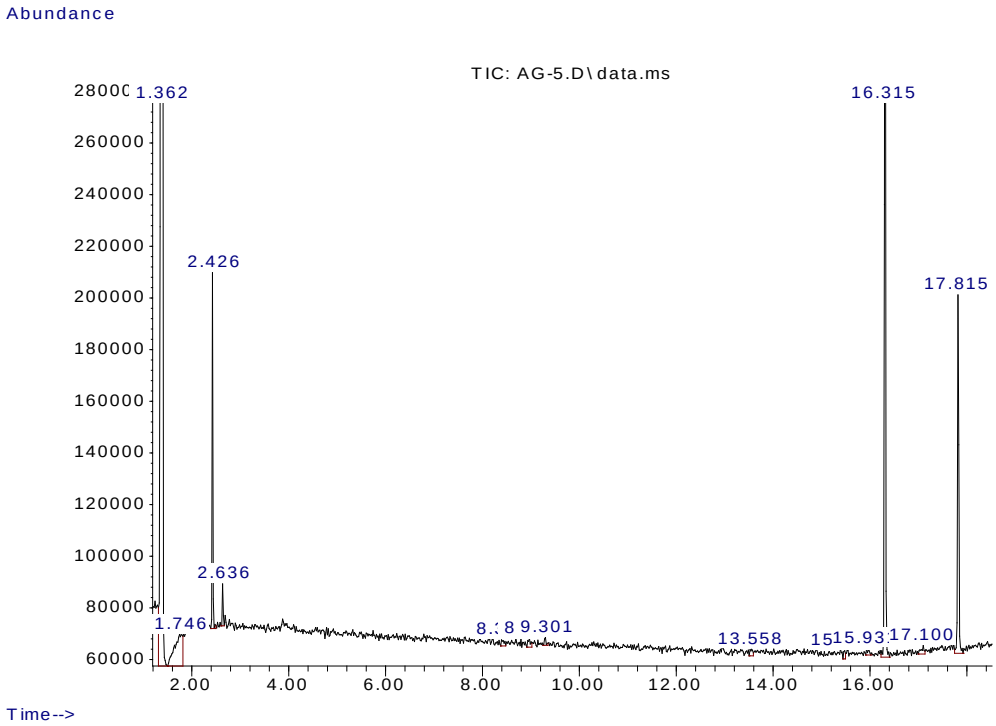
Rysunek 23. *Zmiana właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych produktów otrzymanych z formulacji IZO1 i „0" różniących się rozpuszczalnikiem*

12.1. Zawartość izodekanu w produkcie końcowym

Izododekan, ze względu na swoją wysoką temperaturę wrzenia, może pozostawać w śladowych ilościach w produktach gotowych. W praktyce przemysłowej skuteczność suszenia dotychczas sprawdzano poprzez ważenie wyprasek. W momencie, gdy gramatura wyprasek osiągała stałą wartość, uznawane były one za gotowe do dalszej konfekcji. Wykonano analizę GC-MS próbki **IZO1** z produkcyjnie otrzymanych wyprasek w firmie Bell sp. z o.o. Przy czasie retencji 2,636 s odnotowano sygnał pochodzący od izododekanu (**Rysunek 24**). Pozostałe zidentyfikowane związki to zastosowany rozpuszczalnik – metanol (1,362 s) oraz składniki użytego w formulacji konserwanta (Jeecide Cap-2): oktan-1,2-diol (16,315 s) oraz 2-metylopentano-2,4-diol (17,815 s).

Obecność izododekanu w produkcie końcowym jest efektem niepożądanym ze względu na możliwość jego reagowania z tworzywem, z którego wykonane jest opakowanie (SAN).

Wieloletnie doświadczenie produkcyjne firmy Bell pokazało, że izododekan może powodować niszczenie takiego opakowania poprzez zmianę jego faktury czy też matowienie powierzchni.



Rysunek 24. *Chromatogram GC-MS masy produkcyjnej IZO1 z izododekanem*

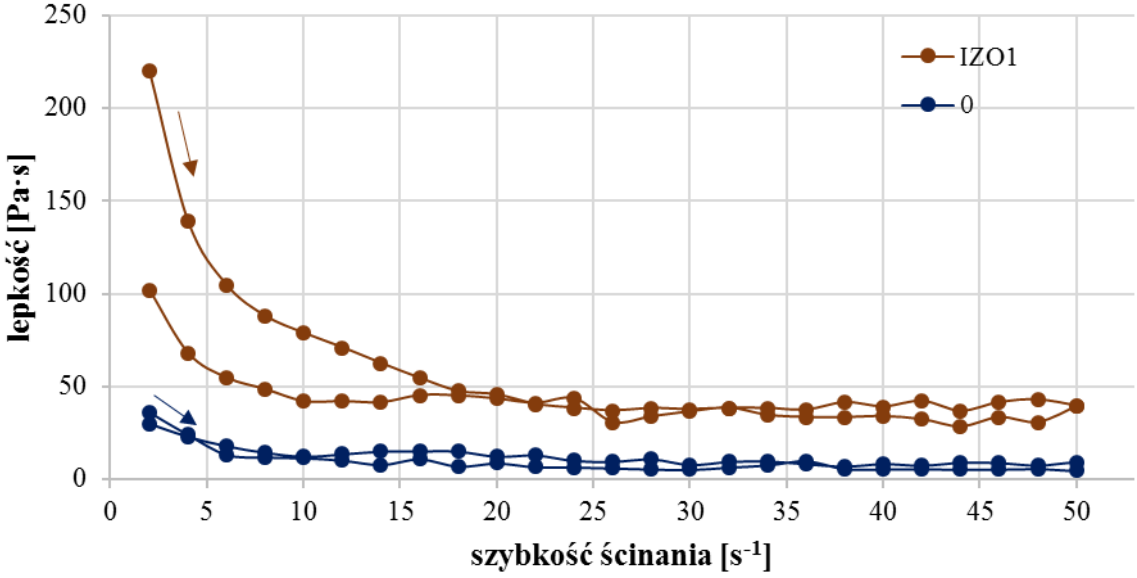
12.2. Charakterystyka reologiczna mas produkcyjnych firmy Bell

Wykonano pomiary reologiczne mas **IZO1** i **„0”** (**Rysunek 25**). Analiza miała na celu określenie wpływu rozpuszczalnika na lepkość zawiesiny. Jest to szczególnie istotne ze względu na pojawiające się problemy produkcyjne z wykorzystaniem tego typu mas (utrudniony wtrysk masy do matrycy czy przelewanie się masy podczas prasowania).

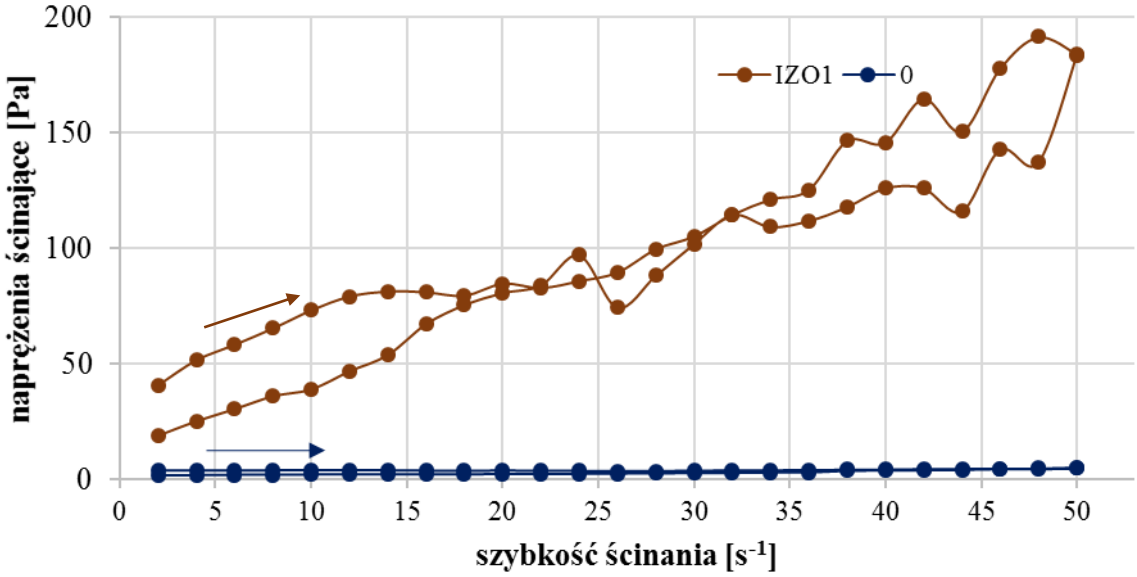
Na podstawie analizy krzywych lepkości (**Rysunek 25A**) można stwierdzić, że obie masy to płyny rozrzedzane ścinaniem. Masa z izododekanem (**IZO1**) charakteryzuje się zdecydowanie wyższymi wartościami lepkości w porównaniu do masy **„0”,** gdzie rozpuszczalnikiem była woda (**Rysunek 25**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.). Wartość lepkości przy szybkości ścinania 10 s^{-1} masy **IZO1** wynosi 76,83 Pa·s, co jest wartością pięciokrotnie wyższą niż masy **„0”** (15,36 Pa·s). Masa **IZO1** wykazuje wyraźny charakter tiksotropowy. Na krzywej płynięcia (**Rysunek 25B**) widoczna jest pętla histerezy. Po przekroczeniu połowy zakresu badanych szybkości ścinania krzywa malejąca znajduje się pod krzywą rosnącą. Krzywa płynięcia masy **IZO1** charakteryzuje się zdecydowanie większymi naprężeniami ścinającymi w porównaniu do krzywej masy **„0”**, z tendencją do wzrostu wraz ze zwiększającą się szybkością ścinania. Obie próbki posiadają granicę płynięcia, które wyznaczono przy pomocy modelu Binghama. Granica płynięcia próbki **IZO1** wynosi 33,86 Pa, natomiast granica płynięcia próbki **„0”** jest

dziesięciokrotnie niższa (3,66 Pa). Wysoka wartość lepkości przy 10 s^{-1}, jak i znacznie wyższe wartości naprężeń ścinających masy **IZO1** mogą wyjaśniać problemy z transportem mas z izododekanem przewodami doprowadzającymi do matrycy. Natomiast niskie wartości lepkości masy **„0”** oraz niewielkie naprężenia ścinające powodują, że przepływ masy podczas procesu produkcyjnego jest intensywny. W konsekwencji trudne jest dobranie parametrów wtrysku masy bez występowania przelewania masy poza matrycę.

A



B



Rysunek 25. *Krzywe lepkości (A) i krzywe płynięcia (B) mas IZO1 (z izododekanem) i „0” (z wodą)*

***Tabela 24**. Parametry reologiczne mas IZO1 (z izododekanem) i „0" (z wodą)*

Masa	IZO1	„0"
rozpuszczalnik [$\%_{wag}$]	izododekan [37,49]	woda [41,87]
współczynnik podatności na ścinanie	-0,54	-0,40
lepkość przy 10 s^{-1} [Pa·s]	76,83	15,36
granica płynięcia [Pa]	33,86	3,66

13. Opracowanie nowej formulacji na bazie wody

Podczas prowadzenia prac doświadczalnych w pierwszym etapie kluczowe było opracowanie formulacji, która będzie formulacją wyjściową do rozpoczęcia badań nad optymalizacją procesu suszenia wyprasek w temperaturze powyżej 100ºC. Ze względu na to, że etapem pośrednim opracowywanego procesu technologicznego jest etap prasowania z wykorzystaniem metod wtryskowych postanowiono oceniać wpływ zmian formulacyjnych na tym etapie. Dzięki temu można było poczynione podczas badań w ramach pracy doktorskiej obserwacje odnosić także do metodyki produkcyjnej już stosowanej w firmie. W związku z tym z sporządzonych laboratoryjnie mas przygotowywano wypraski i suszono je w 50ºC przez 72 h. W ten sposób otrzymane próbki oceniano pod kątem właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych. Pozwoliło to na wstępne odrzucenie formulacji niemających potencjału do wdrożeń produkcyjnych.

Formulator podczas opracowywania formulacji kosmetyków przy użyciu odpowiednich surowców chce uzyskać założony efekt aplikacyjno-sensoryczny produktu końcowego zachowując określone właściwości użytkowe. Podczas wykonywanych badań ocenie podlegały 4 parametry: kruchość, osypywanie, sensoryka (odczucie pod palcem podczas nabierania kosmetyku) i aplikacja (poziom krycia kosmetyku). Próbka po określeniu składu formulacji i optymalizacji parametrów procesu otrzymywania miała:

- nie kruszyć się,
- nie osypywać się,
- charakteryzować się przyjemną sensoryką,
- charakteryzować się odpowiednim stopniem krycia – odpowiednią aplikacją.

13.1. Wpływ zagęstnika na właściwości masy kosmetycznej

13.1.1. Wpływ krzemianu glinowo-magnezowego na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe

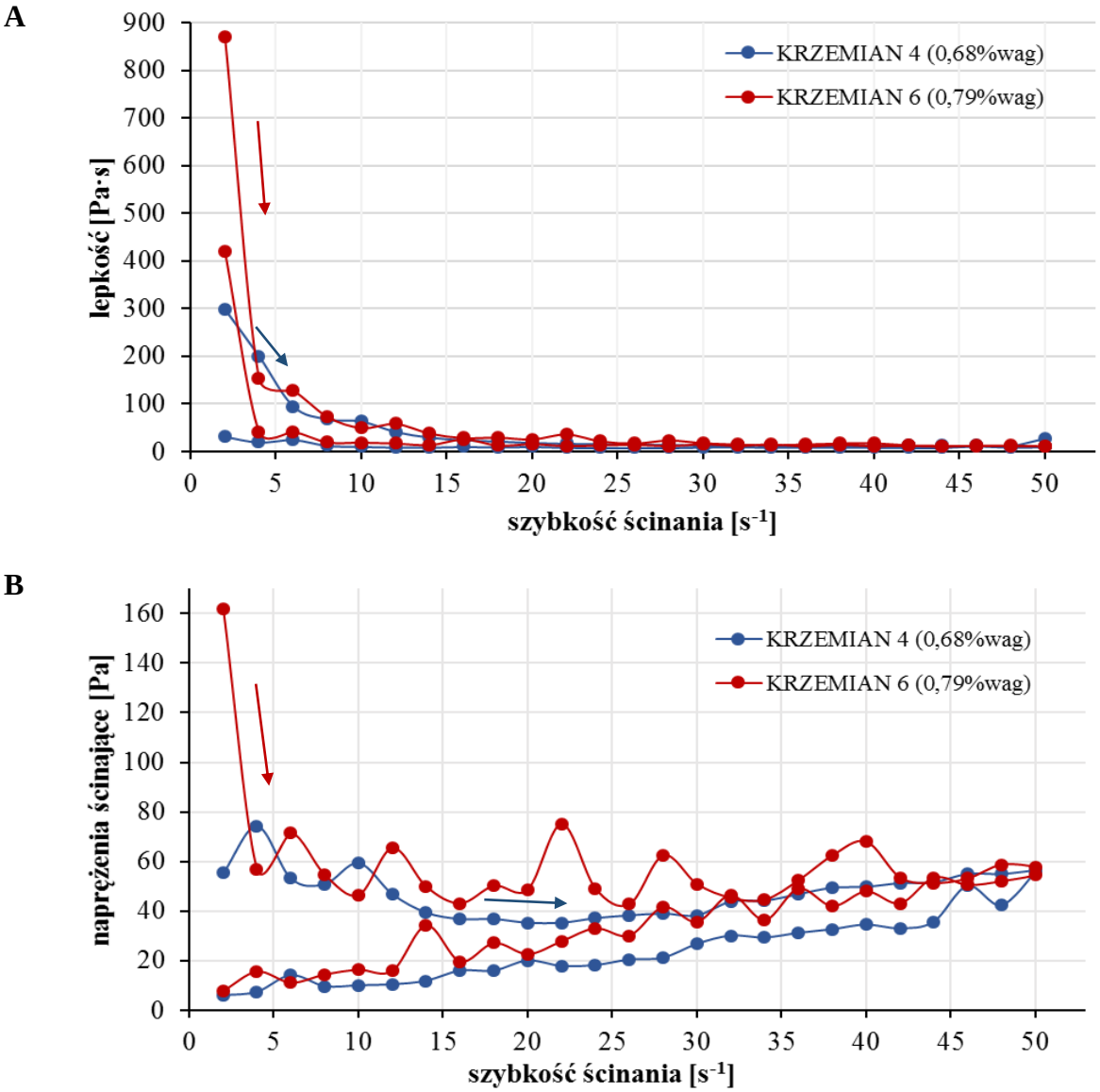
W formulacji „0" używano krzemianu glinowo–magnezowy (Veegum R) jako zagęstnik w ilości 0,45%$_{wag}$. Wykonano 6 nowych mas, które zawierały różne zawartości procentowe tego zagęstnika, wyższe niż w formulacji odniesienia. Założono, że zwiększenie zawartości krzemianu glinowo-magnezowego wyeliminuje problem przelewania się masy poza matrycę poprzez zwiększenie jej lepkości. Masy **KRZEMIAN 4–6** były zbyt gęste, aby móc wykorzystać je w metodach wtryskowych. W związku z tym odrzucono je na tym etapie prac. Masy charakteryzowały się konsystencją z przewagą surowców proszkowych, która podczas procesu produkcyjnego spowodowałaby odchodzenie masy od ścianek przewodów doprowadzających oraz dużą przyczepność do taśmy odsączającej. Sprawdzono wpływ ilości zagęstnika na właściwości produktu końcowego (**Tabela 25**). Na podstawie oceny aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej do dalszych modyfikacji wybrano formulację KRZEMIAN 3. Otrzymana z tej formulacji próbka charakteryzowała się mniejszymi kruchością i osypywaniem względem próbki z formulacji „0". Pogorszeniu uległ za to poziom aplikacji (prawdopodobnie ze względu na zbyt zwartą strukturę).

Tabela 25. *Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek w zależności od stężenia krzemianu glinowo-magnezowego. „-" oznacza brak możliwości oceny*

		Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa			
Nr próbki	**krzemian glinowo-magnezowy [%$_{wag}$]**	**kruchość**	**osypywanie**	**sensoryka**	**aplikacja**
„0"	0,45	1	1	2	3
KRZEMIAN 1	0,50	1	1	2	3
KRZEMIAN 2	0,56	2	1	2	3
KRZEMIAN 3	0,62	**3**	**2**	**2**	**2**
KRZEMIAN 4	0,68	3	3	1	2
KRZEMIAN 5	0,73	-	-	-	-
KRZEMIAN 6	0,79	-	-	-	-
oczekiwana ocena		**3**	**3**	**2**	**4**

13.1.2. Wpływ krzemianu glinowo-magnezowego na właściwości reologiczne

W pierwszej kolejności wykonano pomiary lepkości mas KRZEMIAN 4 (0,68%$_{wag}$ krzemianu glinowo-magnezowego) i KRZEMIAN 6 (0,79% krzemianu glinowo-magnezowego), które w ocenie wizualnej zostały określone jako nieodpowiednie do dalszych badań ze względu na swoją dużą gęstość. Na podstawie otrzymanych krzywych lepkości obie masy zostały scharakteryzowane jako ciecze rozrzedzane ścinaniem (**Rysunek 26A**). Mimo prawie trzykrotnie wyższej lepkości początkowej masy KRZEMIAN 6 w porównaniu z masą KRZEMIAN 4, to wartości lepkości przy szybkości ścinania 10 s^{-1} przyjmują odpowiednio 52,03 Pa·s oraz 64,17 Pa·s (**Tabela 26**). Na podstawie krzywych płynięcia (**Rysunek 26B**) stwierdzono, że są to płyny tiksotropowe posiadające granice płynięcia, które wyznaczono za pomocą modelu Binghama.



Rysunek 26. *Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas KRZEMIAN 4 i 6 o różnej zawartości krzemianu glinowo-magnezowego*

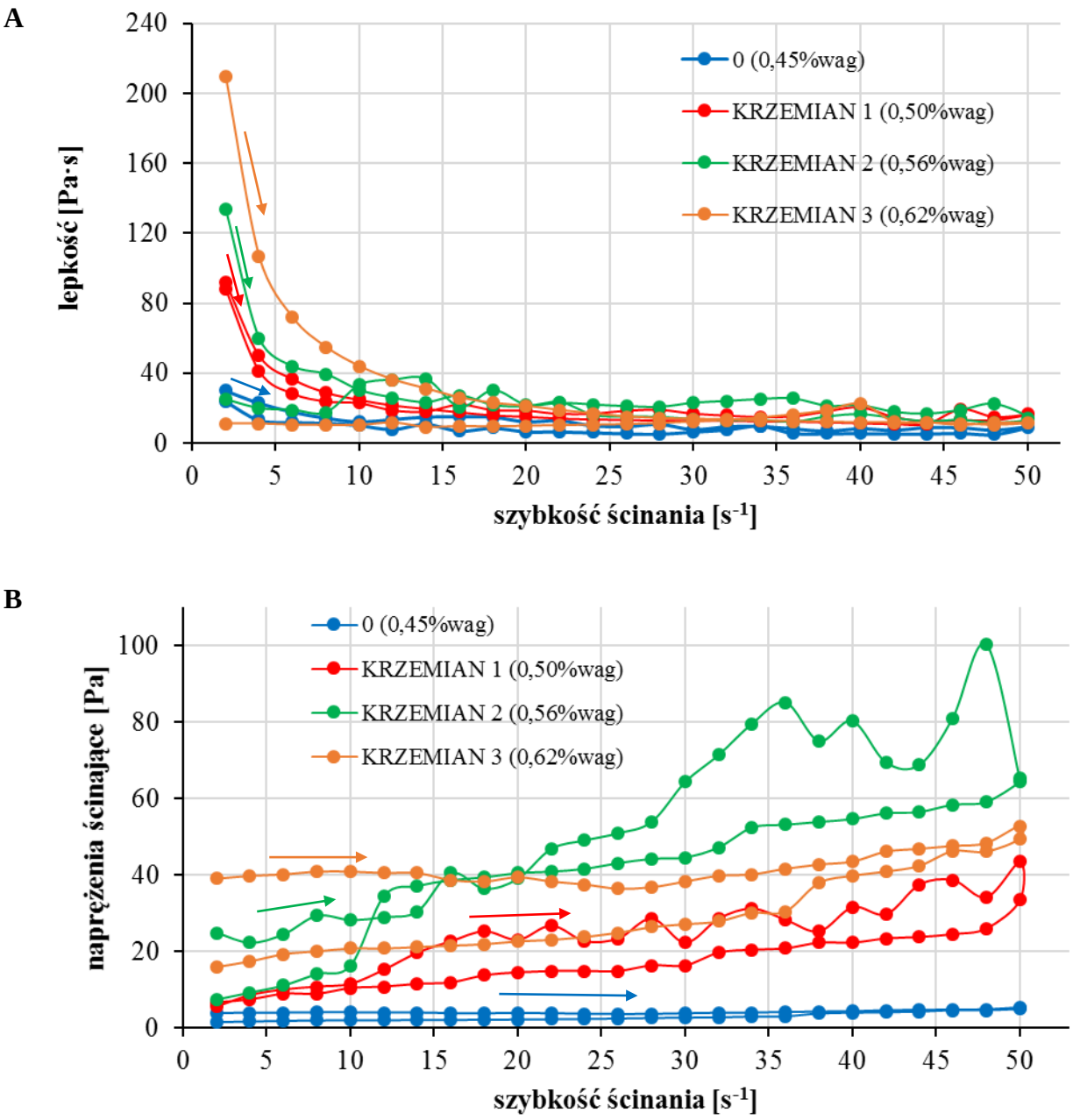
Granica płynięcia masy KRZEMIAN 6 (o większej zawartości zagęstnika), osiąga wyższą wartość niż masa KRZEMIAN 4. Wyznaczono je za pomocą modelu Binghamana. Wynoszą one odpowiednio 55,12 Pa oraz 47,70 Pa. Przy niskich szybkościach ścinania (poniżej 4 s^{-1}) krzywa płynięcia masy KRZEMIAN 6 wykazuje lepsze dopasowanie do modelu Ostwalda-de Waele'a. Duże zagęszczenie będących w przewadze surowców płytkowych w masie początkowo stawia opory przejawiające się wysokimi wartościami lepkości pozornych. Potrzebne są wyższe szybkości mieszania pozwalające na wzajemne, równoległe ułożenie się surowców. Na krzywej płynięcia masy KRZEMIAN 6 przy najwyższych szybkościach ścinania (powyżej 43 s^{-1}) zaobserwowano, że krzywa rosnąca znajduje się pod krzywą malejącą.

Tabela 26. *Parametry reologiczne mas KRZEMIAN 4 i 6 o różnej zawartości krzemianu glinowo-magnezowego*

Masa	**KRZEMIAN**	
	4	**6**
krzemian glinowo-magnezowy [$\%_{wag}$]	0,68	0,79
współczynnik podatności na ścinanie	-1,02	-1,17
lepkość przy 10 s^{-1} [Pa·s]	64,17	52,03
granica płynięcia [Pa]	47,70	55,12

Następnym krokiem było wykonanie pomiarów lepkości mas KRZEMIAN 1-3, w celu określenia zmian parametrów reologicznych mas wraz ze wzrastającą zawartością krzemianu glinowo-magnezowego. Porównano je z wynikami pomiarów masy wyjściowej „0" (**Rysunek 27**). Na podstawie otrzymanych krzywych lepkości (**Rysunek 27A**) stwierdzono, że są to ciecze rozrzedzane ścinaniem. Badane formulacje w przewadze są złożone z krzemianów o strukturze warstwowej (talk, mika naturalna z pigmentów perłowych), która charakteryzuje się słabą siłą wiązań pomiędzy warstwami. Prowadzi to do powstawania luk międzywarstwowych umożliwiających przyłączenie cząsteczek wody. W badanym zakresie stężeń (od 0,45 do 0,62$\%_{wag}$) lepkość mas wzrasta wraz ze zwiększającą się zawartością zagęstnika, w wyniku tworzenia się wiązań wodorowych między krzemianem glinowo-magnezowym a wodą. Masa KRZEMIAN 3 (0,62$\%_{wag}$ krzemianu glinowo-magnezowego) charakteryzowała się najwyższą wartością lepkości przy szybkości ścinania 10 s^{-1} (42,96 Pa) i jest blisko 3 razy wyższa niż masy „0" (15,36 Pa) (**Tabela 27**). Wpływa to na przepływ masy przez przewody. Będzie on mniej intensywny, a w efekcie nie dojdzie do przelewania

masy poza matrycę podczas wtrysku. Krzywe płynięcia mas KRZEMIAN 1−3 wskazują na ich tiksotropowy charakter ze względu na widoczne pętle histerezy (**Rysunek 27B**).



Rysunek 27. *Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas KRZEMIAN 1−3 oraz „0" w zależności od zawartości krzemianu glinowo-magnezowego (zagęstnika)*

Przy pomocy modelu Binghama wyznaczono granice płynięcia badanych mas (**Tabela 27**). Najwyższą wartość granicy płynięcia ma masa KRZEMIAN 3 (36,57 Pa). Wartość granicy płynięcia wzrasta wraz ze zwiększającą się zawartością zagęstnika w masie. Krzywa płynięcia masy KRZEMIAN 2 ma jednak najbardziej nieregularny przebieg, a naprężenia ścinające mocno wzrastają wraz ze zwiększającą się szybkością ścinania (**Rysunek 27B**).

Pojawiające się przecięcia górnej i dolnej krzywej masy KRZEMIAN 2 spowodowane są mechanicznym niszczeniem trójwymiarowej struktury, utworzonej dzięki oddziaływaniom krzemianu glinowo-magnezowego z wodą, poprzez przyłożone siły ścinające.

Badanie gęstości mas nie wykazało znaczących różnic w parametrach reologicznych wraz ze zwiększaniem zawartości krzemianu glinowo-magnezowego (**Tabela 27**). Zmiana zawartości zagęstnika nie wpływa na te parametry.

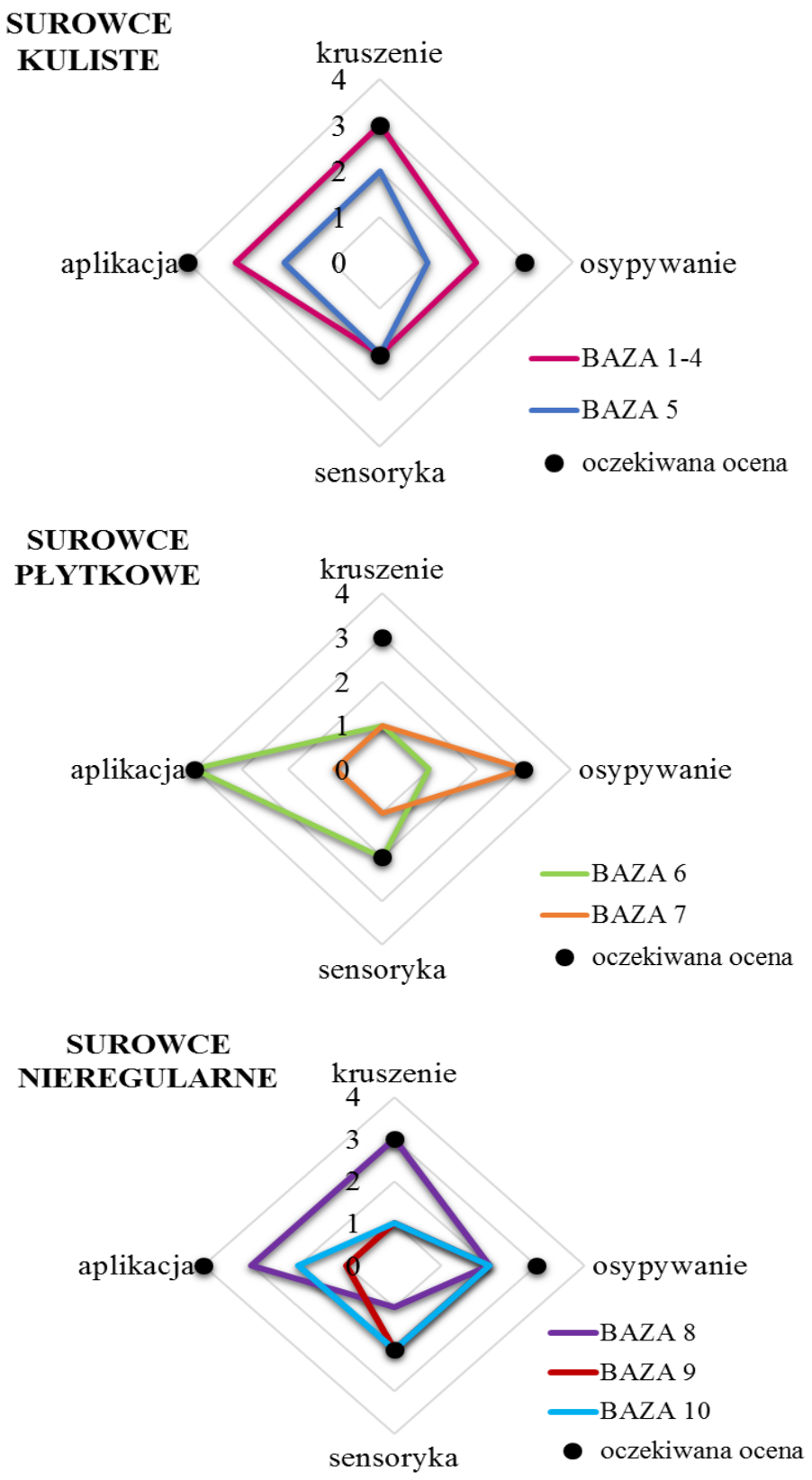
Tabela 27. *Parametry reologiczne i gęstość mas KRZEMIAN 1−3 i „0" o różnej zawartości krzemianu glinowo-magnezowego*

Masa	**„0"**	**KRZEMIAN**		
		1	**2**	**3**
krzemian glinowo-magnezowy [$\%_{wag}$]	0,45	0,50	0,56	0,62
gęstość masy [g/cm^3]	1,23	1,23	1,24	1,24
współczynnik podatności na ścinanie	-0,40	-0,95	-0,50	-0,57
lepkość przy 10 s^{-1} [Pa·s]	15,36	42,96	36,70	26,21
granica płynięcia [Pa]	3,66	7,96	16,33	36,57

13.2. Wpływ składników bazy na wsłaściwości masy kosmetycznej

13.2.1. Wpływ składników bazy na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe

W przypadku prasowanych produktów proszkowych właściwości aplikacyjno-sensoryczne znacząco zależą od kształtu zastosowanych surowców sypkich. W związku z tym sporządzono dziesięć formulacji z różnymi wypełniaczami funkcjonalnymi. Pozostałe składniki nie zostały zmienione w stosunku do formulacji KRZEMIAN 3. Ilościowo zmieniła się tylko zawartość talku. Jego zawartość procentowa zmniejszyła się o ten sam procent wagowy, co zastosowanych wypełniaczy funkcjonalnych. Próbki po suszeniu w temperaturze 50°C przez 48 h poddawane były ocenie aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej (**Tabela 28**, **Rysunek 28**).

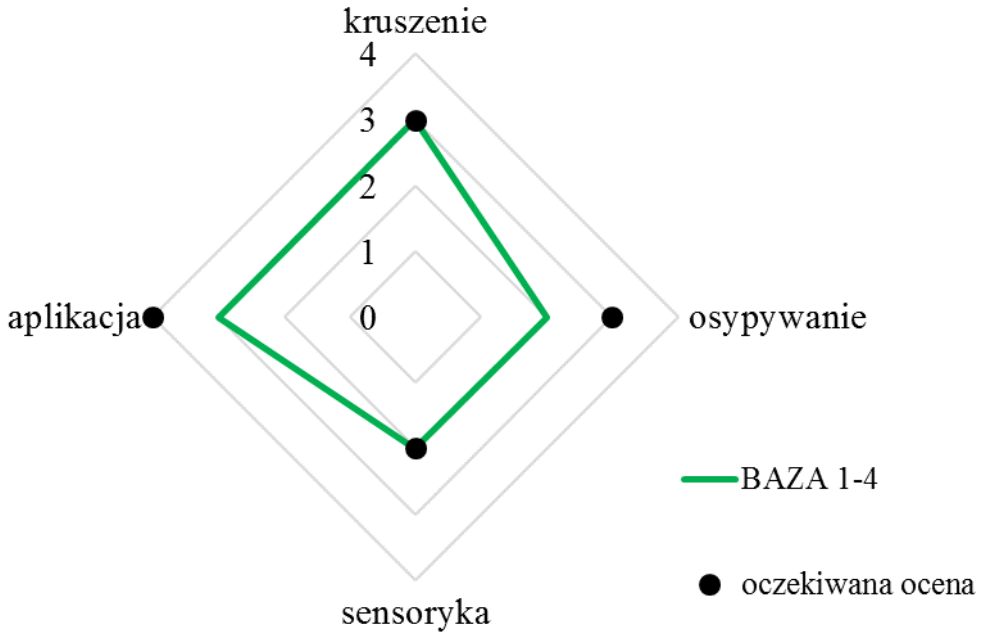


Rysunek 28. *Zmiana właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych wyprasek po zastosowaniu wypełniaczy sferycznych, płytkowych oraz o nieregularnym kształcie*

Tabela 28. *Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek otrzymanych z mas BAZA 1−10 z różnymi dodatkami wypełniaczy funkcjonalnych w zależności od zawartości zastosowanego surowca*

Masa		INCI surowca	$\%_{wag}$	kruchość	osypywanie	sensoryka	aplikacja
BAZA	**1**	Silica	1,69	**3**	**2**	**2**	**3**
	2	Silica, Titanium dioxide, Triethoxycaprysilane		**3**	**2**	**2**	**3**
	3	Silica Dimethyl Silicate		**3**	**2**	**2**	**3**
	4	Nylon-12		**3**	**2**	**2**	**3**
	5	Polymethylsilsesquioxane, HDI/Trimethylol Hexyllactone Crosspolymer		2	1	2	2
	6	Synthetic Fluorphlogopite		1	1	2	4
	7	Aluminium Starch Octenylsuccinate		1	3	1	1
	8	Tapioca Starch		3	2	1	3
	9	Rice Starch		1	2	2	1
	10	Microcrystalline cellulose		1	2	2	2
ocena KRZEMIAN 3				3	2	2	2
oczekiwana ocena				**3**	**3**	**2**	**4**

Najlepiej ocenione zostały próbki otrzymane z formulacji, do których wprowadzono surowce sferyczne: krzemionkę amorficzną (**BAZA 1**), krzemionkę pokrywaną silikonem (**BAZA 2**), krzemionkę pirogeniczną (**BAZA 3**) oraz nylon-12 (**BAZA 4**). Wpłynęły one pozytywnie na ocenę aplikacji (**Rysunek 29**). Wprowadzenie do formulacji surowców o nieregularnym kształcie, mające na celu uzupełnienie porowatej struktury wypraski, nie przyniosło zadowalających efektów. Próbki zawierające skrobię ryżową (**BAZA 9**) oraz celulozę mikrokrystaliczną (**BAZA 10**) charakteryzowały się największą kruchością, rozpadały się pod naciskiem palca. Potwierdza to wpływ tych surowców na zmniejszenie wytrzymałości wyprasek, która jest związana z nierównomiernym rozłożeniem masy w próbce.[17,132] Jedynie skrobia z tapioki (**BAZA 8**) została oceniona pozytywnie. Może to wynikać z jej bardziej zaokrąglonej budowy w porównaniu do skrobi ryżowej, której granule przyjmują poliedryczną strukturę wielopłaszczyznową o ostrych rogach.[23]



Rysunek 29. *Najlepiej ocenione formulację po modyfikacji składników bazy proszkowej (BAZA 1−4)*

W kolejnym etapie badań sprawdzono, czy występuje synergia różnych wypełniaczy (**Tabela 29**). Oczekiwano poprawy właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych próbek (**Tabela 30, Rysunek 30**) oraz uzyskania lepszych efektów użytkowych niż przy zastosowaniu surowców jednego rodzaju.

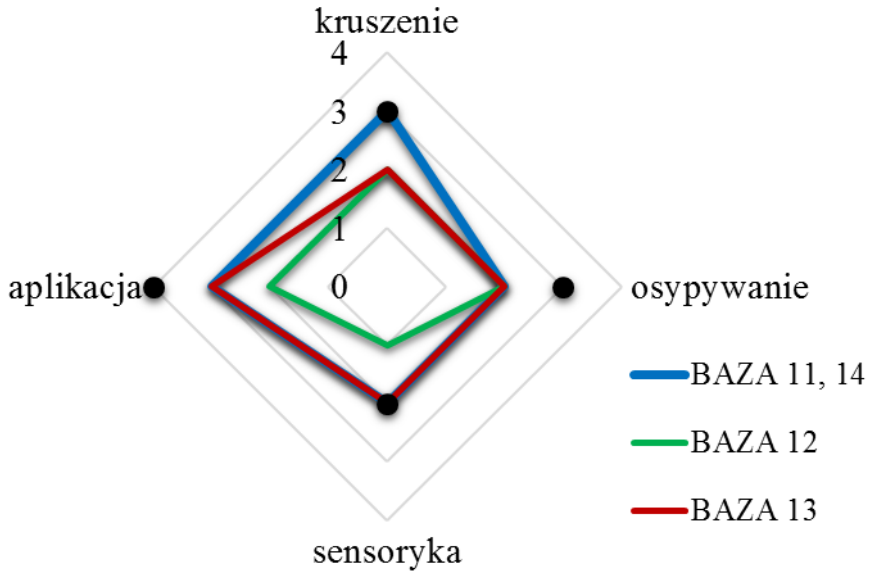
Tabela 29. *Sprawdzane połączenia surowców (efekt synergii) będących składnikami bazy proszkowej*

	Zawartość składników bazy proszkowej [$\%_{wag}$]			
INCI	**BAZA 11**	**BAZA 12**	**BAZA 13**	**BAZA 14**
Nylon-12	0,85	1,7	–	–
Silica	–	–	–	1,7
Silica, Titanium dioxide, Triethoxycaprysilane	0,85	–	1,7	–
Silica Dimethyl Silylate	0,85	–	–	–
Tapioca Starch	0,85	1,7	1,7	1,7

Tabela 30. *Numeryczna ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek otrzymanych z modyfikacji bazy formulacji KRZEMIAN 3*

		kruchość	**osypywanie**	**sensoryka**	**aplikacja**
BAZA	**11**	**3**	**2**	**2**	**3**
	12	2	2	1	2
	13	2	2	2	3
	14	**3**	**2**	**2**	**3**
KRZEMIAN 3		3	2	2	2
oczekiwana ocena		3	3	2	4

Najlepiej ocenione zostały próbki z formulacji BAZA 11 i BAZA 14. W obu zastosowano skrobię z tapioki o nieregularnym kształcie ściętej sfery. W formulacji **BAZA 11** znalazły się modyfikowana grupami organicznymi krzemionka (Silica Dimethyl Silylate) i krzemionka pokrywana ditlenkiem tytanu oraz silikonem (Silica, Titanium dioxide, Triethoxycaprysilane), a także nylon-12 (Nylon-12). Natomiast w próbce **BAZA 14** zastosowano amorficzną krzemionkę (Silica). Ocena ta jednak nie zmieniła się w stosunku do tej uzyskanej po wprowadzaniu pojedynczych surowców do mas BAZA 1−4 (**Rysunek 29**). Zatem efekt synergii między składnikami bazy nie występuje.



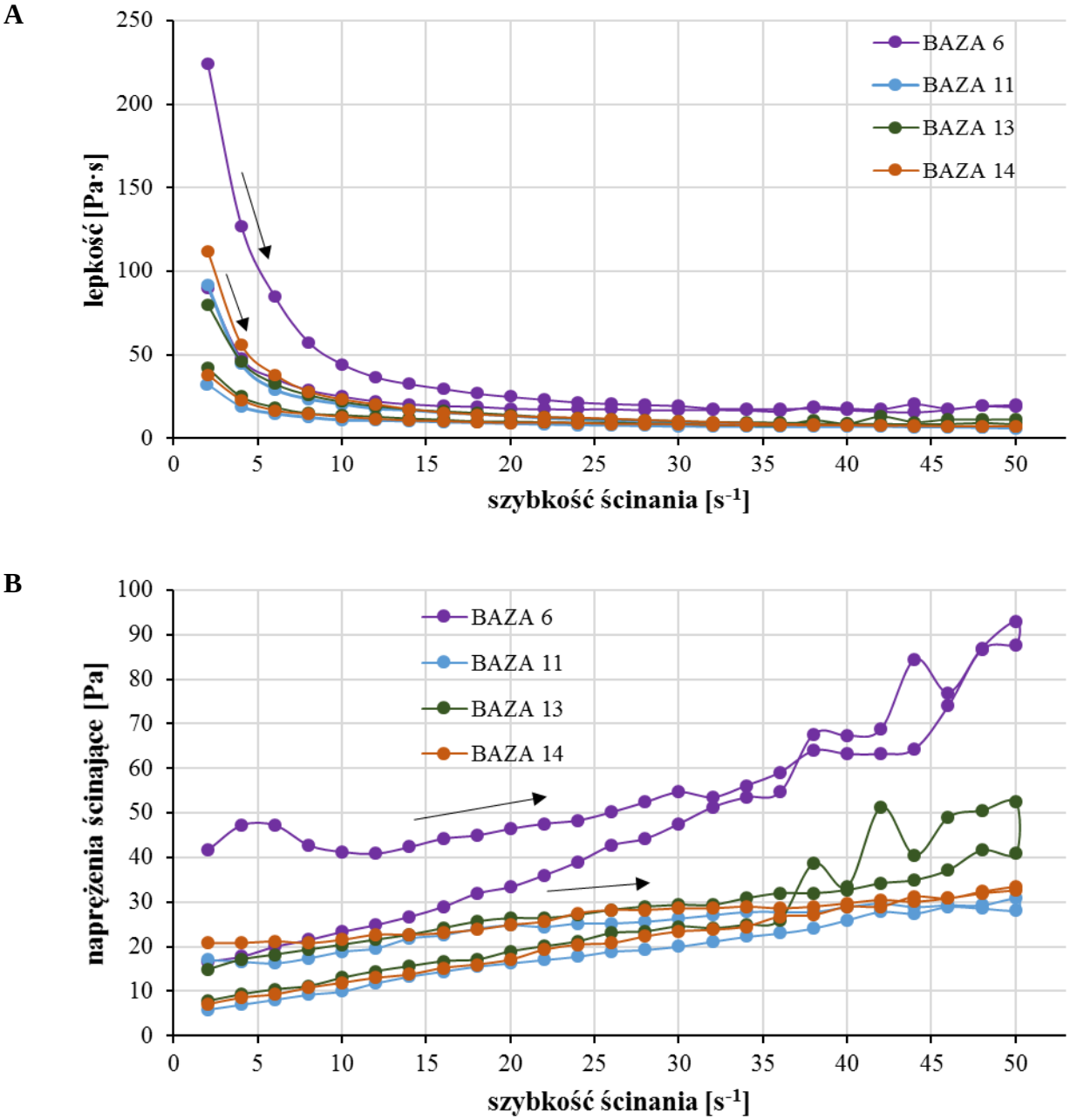
Rysunek 30. *Wpływ wybranych wypełniaczy na profil aplikacyjno-sensoryczno-użytkowy próbek*

Na podstawie przeprowadzonych modyfikacji można stwierdzić, że składniki bazy proszkowej zwłaszcza te o budowie sferycznej, wpływają głównie na właściwości aplikacyjne wyprasek. Jednocześnie nieodpowiednie dobranie składników może powodować osłabienie

struktury wewnętrznej wyprasek skutkując zwiększoną kruchością czy osypywaniem podczas aplikacji produktu.

13.2.2. Wpływ składników bazy na właściwości reologiczne

Do badań właściwości reologicznych po wprowadzeniu różnych wypełniaczy funkcjonalnych wybrano masy: BAZA 6 (same surowce płytkowe), BAZA 11 (najwięcej wypełniaczy funkcjonalnych), BAZA 13 (z hydrofilowym surowcem sferycznym oraz o nieregularnym kształcie), a także BAZA 14 (z hydrofobowym surowcem sferycznym i o nieregularnym kształcie).



Rysunek 31. *Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas po modyfikacji bazy proszkowej*

Masy niezależnie od wprowadzanych zmian są płynami nienewtonowskimi, rozrzedzanymi ścinaniem (**Rysunek 31A**). Na podstawie krzywych lepkości stwierdzono, że po wprowadzeniu do zawiesin surowców sferycznych i o nieregularnym kształcie (BAZA 11, BAZA 13, BAZA 14) lepkość obniża się (**Rysunek 31B**). Dzieje się tak, gdyż zbliżają się one do siebie w mniejszym stopniu niż surowce płytkowe wykazując dzięki temu większą mobilność w zawiesinie. Masa BAZA 6 charakteryzuje się największą lepkością przy szybkości ścinania 10 s^{-1} (50,22 Pa·s) i jest wyższa od lepkości uzyskanej przy tej samej szybkości ścinania w masie KRZEMIAN 3 przed wprowadzeniem modyfikacji bazy proszkowej (42,96 Pa·s). Wynika to ze zwiększonej zawartości zagęstnika oraz obecności w formulacji surowców jedynie o budowie płytkowej, co wpływa na umocnienie sztywności struktury zawiesiny dzięki układaniu się cząstek w kierunku minimalnej energii przeciwstawiając się ruchom Browna. Na krzywych płynięcia widoczne są pętle histerezy w każdej z mas świadczące o ich charakterze tiksotropowym.

Granice płynięcia wyznaczono przy pomocy modelu Binghama (**Tabela 31**). Stwierdzono, że zmiany surowców wchodzących w skład bazy proszkowej nie wpływają istotnie na ten parametr. Największymi granicą płynięcia (50,22 Pa) oraz naprężeniami ścinającymi charakteryzuje się masa BAZA 6, co również potwierdza, iż zastosowanie tylko surowców o płaskiej budowie utrudnia przepływ zawiesin kosmetycznych. W masach BAZA 6 i 12 przy szybkościach ścinania powyżej 35 s^{-1} krzywa rosnąca znajduje się pod krzywą malejącą. Masy te charakteryzują się efektem „false body" charakterystycznym w cieczach plastycznie tiksotropowych.

Tabela 31. *Parametry reologiczne mas BAZA 6, 11, 12, 13 w zależności od zastosowanych proszkowych wypełniaczy funkcjnalnych*

Masa	**BAZA**			
	6	**11**	**13**	**14**
wprowadzone surowce (INCI)	Synthetic Mica	Nylon-12	Silica, Titanium dioxide, Triethoxycaprysilane	Silica
		Silica, Titanium dioxide, Triethoxycaprysilane		
		Silica Dimethyl Silylate	Tapioca Starch	Tapioca Starch
		Tapioca Starch		
współczynnik podatności na ścinanie	-0,80	-0,77	-0,69	-0,83
lepkość przy 10 s^{-1} [Pa·s]	50,22	22,08	23,11	25,20
granica płynięcia [Pa]	33,90	15,53	19,77	16,86

13.3. Wpływ składników lepiszcza na właściwości masy kosmetycznej

13.3.1. Wpływ składników lepiszcza na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe

Następnym krokiem w opracowywaniu formulacji była zmiana składników lepiszcza. Dalszym modyfikacjom poddano formulację BAZA 11 i BAZA 14 ze względu na dotychczas najlepszą ocenę właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych otrzymanych z nich próbek. Dodatkowo wybrano formulację BAZA 13 w celu sprawdzenia czy po zmianie lepiszcza poprawie ulegnie ocena kruchości próbki. Do fazy olejowej wybrano 5 różnych olejów polarnych (**Tabela 32**). Sumaryczna zawartość procentowa użytych olejów w danej formulacji była niemal taka sama jak zawartość oleju używanego w formulacji „0" (Cetearyl Ethylhexanoate 7,55%$_{wag}$) (**Tabela 33**).

Tabela 32. *Charakterystyka olejów zastosowanych do modyfikacji lepiszcza na podstawie kart charakterystyki udostępnionych przez producentów [dokumenty firmy Bell sp. z o. o.]*

Nazwa	INCI	Opis chemiczny	Współczynnik podziału *n*-oktanol/woda
ALBERDINGK Pharmaceutical Refined Castor Oil DAB	Ricinus Communis Seed Oil	złożony głównie z glicerydów kwasu tłuszczowego rycynoleinowego	18,1
Neoderm SI-20	Octyldodecyl Stearate	stearynian octyldodecylu (2-octyldodecyl 12-[(1-oksooktadecyl)oksy]oktadekanoatu)	17,95
DUB SSIC	Isocetyl Stearoyl Stearate	stearynian stearoilowy izocetylu (12-[(1-oksooktadecylo)oksy] oktadekanian izoheksadecylu)	>10
Ercarel TCC V	Caprylic/Capric Triglyceride	trigliceryd kaprylowo-kaprynowy (triglicerydy, mieszane dekanoilu i oktanoilu)	8,2−10,9
Ercarel ISN	Isononyl Isononanoate	izononanonian izononatylu (3,5,5-trimetyloheksanian 3,5,5-trimetyloheksylu)	6,3

Tabela 33. *Zawartość olejów zastosowanych w modyfikacji lepiszcza formulacji BAZA 11, 13 i 14*

	Zawartość składników lepiszcza [$\%_{wag}$]		
	LEPISZCZE		
	1	**2**	**3**
ALBERDINGK Pharmaceutical Refined Castor Oil DAB	-	3,76	3,76
DUB SSIC	3,76	-	-
Ercarel ISN	-	-	3,76
Ercarel TCC V	3,76	-	-
Neoderm SI-20	-	3,76	-

Na podstawie oceny aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej próbek stwierdzono, że wśród sprawdzanych połączeń składników formulacji niezależnie od składu bazy proszkowej najlepiej sprawdziło się LEPISZCZE 3 złożone z oleju rycynowego (Ricinus Communis Seed Oil) i izononanonianu izononatylu (Isononyl Isononanoate) (**Tabela 34**). Zastosowanie tych olejów poprawiło aplikację oraz zmniejszyło osypywanie się podczas nabierania. Nie miały jednak one wpływu na kruchość wyprasek. Ocena kruszenia się próbki powstałej z formulacji BAZA 13 i LEPISZCZE 3 nie uległa poprawie. Biorąc pod uwagę współczynniki podziału *n*-oktanol/woda wybranych olejów (**Tabela 32**) widać, że jako lepiszcze dobrze jest stosować surowce o różnym współczynniku podziału. W przypadku zastosowania dwóch surowców o wysokich wartościach współczynnika podziału *n*-oktanol/woda (LEPISZCZE 2: olej rycynowy i stearynian oktyldodecylu) próbki charakteryzowały się pogorszeniem właściwości aplikacyjnych. Zbyt wysoka lipofilowość tych związków powoduje, że podczas nabierania kosmetyku palcem pozostaje on na nim, nie chcąc się dalej transferować. Przy użyciu pędzla natomiast w sposób nierównomierny nakłada się na skórę tworząc plamy. Z drugiej strony zastosowanie dwóch olejów o niższych wartościach współczynnika podziału (LEPISZCZE 1: stearynian stearoilowy izocetylu oraz trójgliceryd kaprylowo-kaprynowy) nie wprowadziło istotnych zmian do modyfikowanych formulacji. Zależności te mogą mieć związek ze zdolnością zastosowanych surowców proszkowych do adsorpcji oleju o rożnej lipofilowości. Zróżnicowany skład lepiszcza pod kątem współczynnika podziału może pozwalać na lepsze zwilżanie sypkich wypełniaczy, co w efekcie wpływa na właściwości produktu końcowego. Niestety nie wszyscy producenci podają takie dane w kartach charakterystyki surowców. Na podstawie poczynionych obserwacji można przypuszczać, że obecność we wszystkich rozpatrywanych

formulacjach zarówno surowców hydrofilowych (krzemionka amorficzna, skrobia z tapioki, mika, borokrzemiany) oraz hydrofobowych (talk, nylon-12, krzemionki pokrywane) powoduje, że lepszą zwilżalność bazy proszkowej osiąga się przy zastosowaniu składników lepiszcza o różnych współczynnikach podziału. Ze względu jednak na obecność w formulacji surowców proszkowych o różnej budowie, duży wpływ na adsorpcję olejów będzie miała porowatość ich powierzchni. Im bardziej porowata powierzchnia, tym większa adsorpcja olejów. W konsekwencji oddziaływania międzycząsteczkowe są silniejsze, masa jest bardziej podatna na prasowanie, a finalnie poprawie ulegają właściwości aplikacyjno-sensoryczne kosmetyków. Do dalszych badań wybrano formulację powstałą z połączenia BAZA 11 i LEPISZCZE 3, ze względu na uzyskanie najlepszej oceny (**Tabela 34**) przy największej różnorodności składu bazy proszkowej (**Tabela 29**).

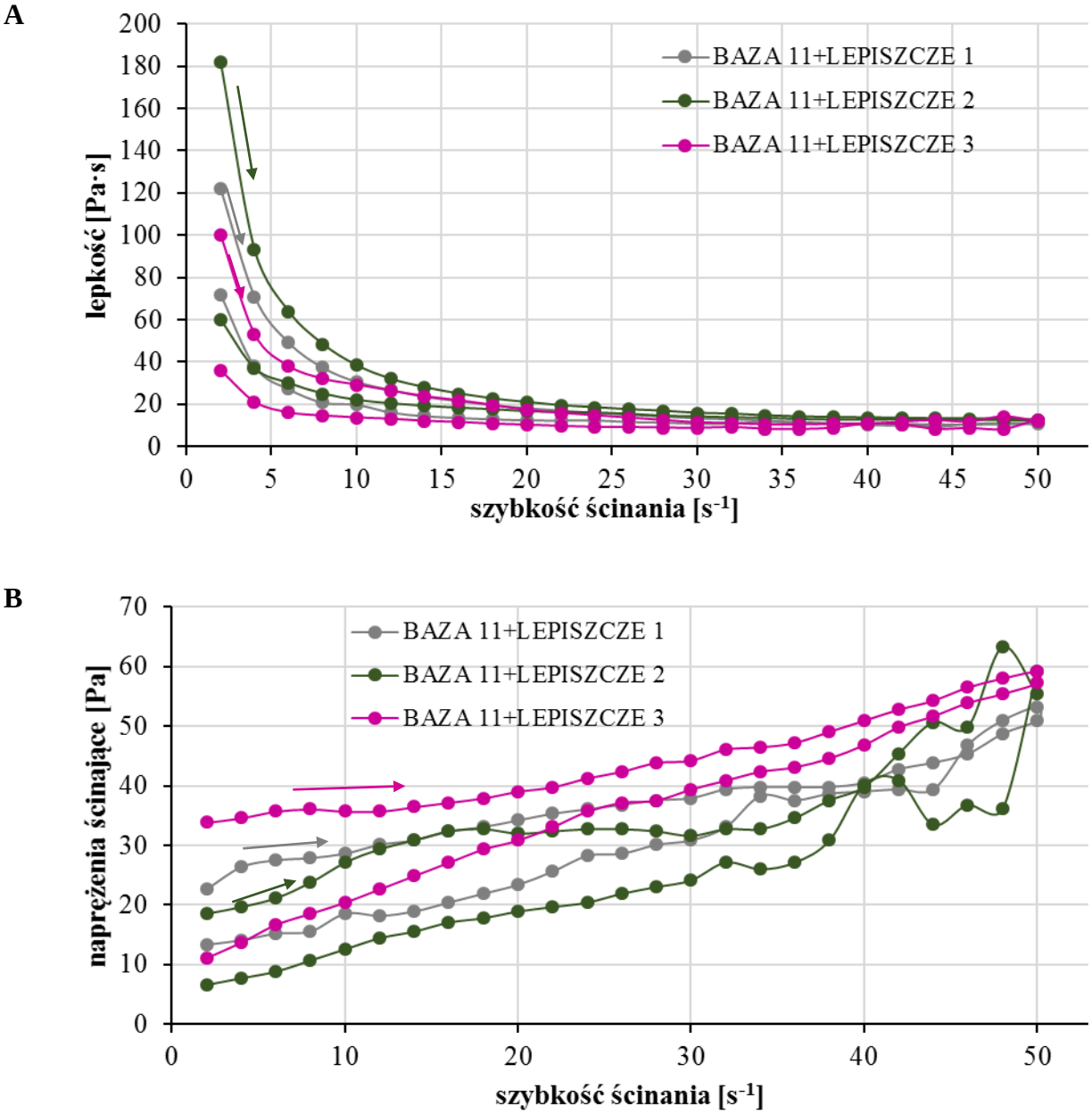
Tabela 34. *Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek z modyfikacjami lepiszcza*

		kruchość	**Osypywanie**	**sensoryka**	**aplikacja**
BAZA 11	**LEPISZCZE 1**	3	2	2	3
	LEPISZCZE 2	3	3	1	2
	LEPISZCZE 3	**3**	**3**	**2**	**4**
BAZA 13	**LEPISZCZE 1**	2	3	2	3
	LEPISZCZE 2	2	3	1	1
	LEPISZCZE 3	2	3	2	4
BAZA 14	**LEPISZCZE 1**	3	2	2	3
	LEPISZCZE 2	3	3	1	3
	LEPISZCZE 3	**3**	**3**	**2**	**4**
BAZA 11, BAZA 14		3	2	2	3
BAZA 13		2	2	2	3
oczekiwana ocena		3	3	2	4

13.3.2. Wpływ składników lepiszcza na właściwości reologiczne

Wpływ wprowadzenia różnych olejów do formulacji na właściwości reologiczne mas sprawdzono na masie BAZA 11 (**Rysunek 32**). Wszystkie masy to płyny rozrzedzane ścinaniem (**Rysunek 32A**). Największą lepkością przy szybkości ścinania 10 s^{-1} charakteryzowała się masa BAZA 11+LEPISZCZE 2 (40,8 Pa·s). Na krzywych płynięcia (**Rysunek 32B**) zaobserwowano pętle histerezy we wszystkich masach. Są to zawiesiny tiksotropowe charakteryzujące się efektem

„false body". Na krzywych płynięcia mas BAZA 11+LEPISZCZE 1 oraz BAZA 11+LEPISZCZE 2 zaobserwowano, że przy najwyższych szybkościach ścinania (powyżej 40 s^{-1}) krzywa malejąca znajduje się nad krzywą rosnącą, co oznacza, że szybkość odbudowy struktury wewnętrznej przewyższa jej niszczenie. Zjawisko to jest większe w masie BAZA 11+LEPISZCZE 2. Granice płynięcia wyznaczone przy pomocy modelu Binghama wynoszą 24,02 Pa (LEPISZCZE 1), 17,68 Pa (LEPISZCZE 2), 30,08 Pa (LEPISZCZE 3). Na podstawie wniosków z analizy aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej (rozdział 13.3.1.) można stwierdzić, że najwyższa granica płynięcia została osiągnięta w przypadku, gdy baza proszkowa była najlepiej zwilżona przez lepiszcze (**Tabela 35**).



Rysunek 32. *Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas po modyfikacji lepiszcza*

Tabela 35. *Parametry reologiczne mas po modyfikacji lepiszcza*

Masa	**BAZA 11**		
	LEPISZCZE		
	1	**2**	**3**
wprowadzone surowce	Isocetyl Stearoyl Stearate	Ricinus Communis Seed Oil	Ricinus Communis Seed Oil
	Caprylic/Capric Triglyceride	Octyldodecyl Stearate	Isononyl Isononanoate
współczynnik podatności na ścinanie	-0,82	-0,77	-0,68
lepkość przy 10 s^{-1} [Pa·s]	40,38	32,6	28,56
granica płynięcia [Pa]	24,02	17,68	30,08

13.4. Wpływ pigmentów na właściwości masy kosmetycznej

13.4.1. Wpływ pigmentów perłowych na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe

W celu uzyskania formulacji o najmocniejszym efekcie perłowym (najbardziej widocznym na skórze) opracowano cztery kombinacje pigmentów perłowych o różnych podłożach i rozmiarach cząstek (**Tabela 36**) i sprawdzono jak te zmiany wpłyną na profil aplikacyjno-sensoryczno-użytkowy formulacji BAZA 14+LEPISZCZE 3 (**Tabela 37**).

Początkowo ilości użytych pigmentów perłowych ($\%_{wag}$) w formulacjach PERŁA 1−4 były równe zawartości pigmentów perłowych (Geopearl Silver oraz Pigment Perłowy 249) w formulacji BAZA 14+LEPISZCZE 3. Ostatecznie nie są równe, gdyż zmianie ulegała ilość wody w masie. W czasie przygotowywania mas, w których użyto pigmentów perłowych na podłożu borokrzemianów wapniowo-aluminiowych konieczne było zwiększenie ilości rozpuszczalnika (wody), gdyż masy miały nieodpowiednią konsystencję, aby je wykorzystać w metodach wtryskowych. Masy charakteryzowały się konsystencją proszkową i stawiały duże opory podczas mieszania. W formulacji PERŁA 2 objętość wody zwiększono prawie dwukrotnie (1,95 razy), a w próbkach PERŁA 1 i 4 dodano jej 2,67 razy więcej.

Tabela 36. *Zawartość pigmentów perłowych w formulacjach PERŁA 1−4; rozmiar cząstek i gęstość surowców z kart charakterystyki surowców od producentów*

Podłoże	**Surowiec (INCI)**	**Rozmiar [µm]**	**Gęstość [g/cm^3]**	**BAZA 11+ LEPISZCZE 3**	**Modyfikacje pigmentów perłowych w formulacji BAZA 11+LEPISZCZE 3**			
					PERŁA			
					1	**2**	**3**	**4**
mika naturalna	Geopearl Silver (Mica, CI 77891)	10−60	2,80−3,40	12,05	12,48	4,48	6,59	-
	Cloisonne Monarch Gold 233X (Mica, CI 77891, CI 77491, Tin Oxide)	8−40	3,25	-	1,47	1,28	1,88	1,47
	Pigment Perłowy 249 (Mica, CI 77891, Tin Oxide)	10−100	2,80−3,40	12,43	-	-	-	-
mika syntetyczna	Timiron Halo White 117228 (Synthetic Fluorphlogopite, CI 77891, Tin Oxide)	1−15	brak danych	-	-	-	16,00	12,48
borokrzemiany	Ronastar Red Sparks 117472 (Calcium Aluminum Borosilicate, CI 77891, Silica, Tin Oxide)	2−200	2,50−2,70	-	5,14	10,87	-	5,14

Tabela 37. *Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek PERŁA 1-PERŁA 4; efekt perłowy oceniony wg skali: 1 - mały, 2 - średni, 3 - duży*

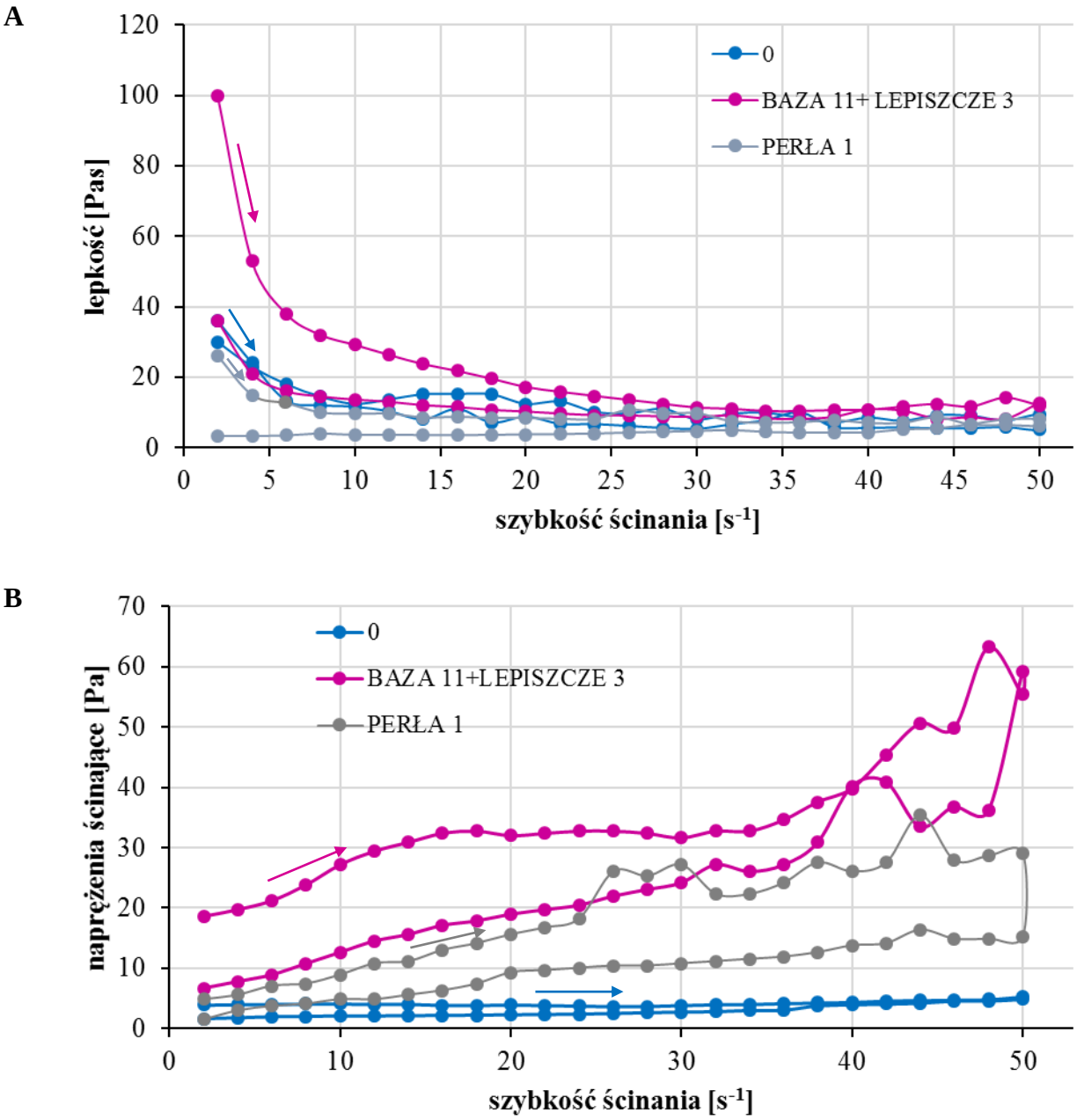
	kruchość	**osypywanie**	**sensoryka**	**aplikacja**	**efekt perłowy**
PERŁA 1	**3**	**3**	**2**	**4**	**3**
PERŁA 2	2	2	2	4	3
PERŁA 3	3	3	2	2	3
PERŁA 4	3	3	2	3	3
BAZA 14+LEPISZCZE 3	3	3	2	3	2
oczekiwana ocena	3	3	2	4	3

Najgorzej ocenione próbki pod względem efektu perłowego, jaki zostawał na skórze po aplikacji to BAZA 11+LEPISZCZE 3. W tej formulacji użyto dwie perły na podłożu z miki naturalnej. Pozostałe próbki (PERŁA 1−4) charakteryzowały się takim samym, dużym efektem perłowym, wzmocnionym w stosunku do próbki referencyjnej BAZA 11+LEPISZCZE 3. W związku z tym wybór formulacji do dalszych badań opierał się na porównaniu pozostałych właściwości wyprasek. Próbki o największej zawartości perły na podłożu borokrzemianowym (PERŁA 3) charakteryzowały się zwiększoną kruchością i osypywaniem w stosunku do wyprasek BAZA 11+LEPISZCZE 3. Prawdopodobnie wynika to z dużego rozmiaru cząstek pigmentów borokrzemianowych (do 200 μm) oraz ich niezwartej struktury. W próbkach, w których było najwięcej pigmentu perłowego na podłożu z miki syntetycznej pogorszeniu ulegała aplikacja, mniej masy nanosiło się na skórę. Najlepiej ocenione zostały próbki z formulacji PERŁA 1. Zawierały dwa pigmenty perłowe na podłożu z miki naturalnej o łącznej zawartości 14,27%$_{wag}$ (Geopearl Silver i Cloisonne Monarch Gold 233X) oraz 5,14%$_{wag}$ pigmentu perłowego na podłożu borokrzemianowym (Ronastar Red Sparks 117472). Dodatek pigmentu borokrzemianowego w takiej ilości pozytywnie wpłynął na poziom aplikacji próbki oraz wzmocnił efekt perłowy nie zmieniając przy tym jej pozostałych cech. W związku z tym formulacja próbek **PERŁA 1** została wybrana do badań nad optymalizacją procesu suszenia w wysokiej temperaturze jako umożliwiająca otrzymanie produktu charakteryzującego się zadowalającymi właściwościami aplikacyjno-sensoryczno-użytkowymi.

13.4.2. Wpływ zmiany pigmentów perłowych na właściwości reologiczne

Do formulacji wprowadzono perły o różnych podłożach i rozmiarach. Wymiana 1:1 pigmentów perłowych Geopearl Silver i Pigment Perłowy 249 na podłożu z miki naturalnej zastosowanych w formulacji „0” na pigmenty perłowe Geopearl Silver, Cloisonne Monarch Gold

233X (podłoże mika naturalna) i Ronastar Red Sparks 117472 (podłoże borokrzemianowe) wymusiła podwojenie ilości wody w fazie rozpuszczalnikowej w formulacji masy PERŁA 1 (z 41,78%$_{wag}$ do 54,15%$_{wag}$). Obniżyło to znacząco jej lepkość w stosunku do masy BAZA 11+LEPISZCZE 3 wracając do zbliżonych wartości lepkości uzyskanych w masie „0" (**Rysunek 33A**). Lepkość przy szybkości ścinania 10 s^{-1} masy BAZA 11+LEPISZCZE 3 (**Tabela 38**) wynosiła 28,56 Pa·s, a masy PERŁA 1 11,16 Pa·s, przyjmując niższą wartość niż w masie przed modyfikacjami (masa „0" 15,36 Pa·s).



Rysunek 33. *Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas „0", BAZA 11+LEPISZCZE 3 oraz PERŁA 1*

Poza zawartością rozpuszczalnika wpływ na lepkość badanych zawiesin może mieć większa tendencja do samoorganizacji pigmentów perłowych na podłożu z miki naturalnej w porównaniu do tych na podłożu z borokrzemianów wapniowo-glinowych. Te drugie charakteryzują się dużą dyspersyjnością wielkości cząstek, przez co oddziaływania międzycząsteczkowe są słabsze i proces agregacji cząstek jest mniejszy. Płytki miki naturalnej ze względu na mniejszy rozmiar, z większym prawdopodobieństwem będą oddziaływać na zasadzie połączeń powierzchnia do powierzchni, które odpowiadają za agregację. Krzywe płynięcia wskazują (**Rysunek 33B**), że masa PERŁA 1 również ma charakter tiksotropowy z efektem „false body", lecz jej sztywność jest zdecydowanie mniejsza niż w przypadku masy BAZA 11+LEPISZCZE 3 (**Rysunek 33B**). Granica płynięcia masy PERŁA 1 wynosi 4,37 Pa i jest tylko nieznacznie wyższa od granicy płynięcia masy „0" (3,67 Pa). Może to spowodować niewyeliminowanie potencjalnego zjawiska „przelewania się" masy poza matrycę podczas wtrysku.

Tabela 38. *Parametry reologiczne mas „0", BAZA 11+LEPISZCZE 3 oraz PERŁA 1 z uwzględnieniem zawartości wody w zawiesinie*

Masa	„0"	BAZA 11+LEPISZCZE 3	PERŁA 1
zawartość wody [$\%_{wag}$]	41,87	41,78	54,15
współczynnik podatności na ścinanie	-0,40	-0,68	-0,33
lepkość przy 10 s^{-1} [Pa·s]	15,36	28,56	11,16
granica płynięcia [Pa]	3,67	30,08	4,37

14. Określenie parametrów suszenia wyprasek

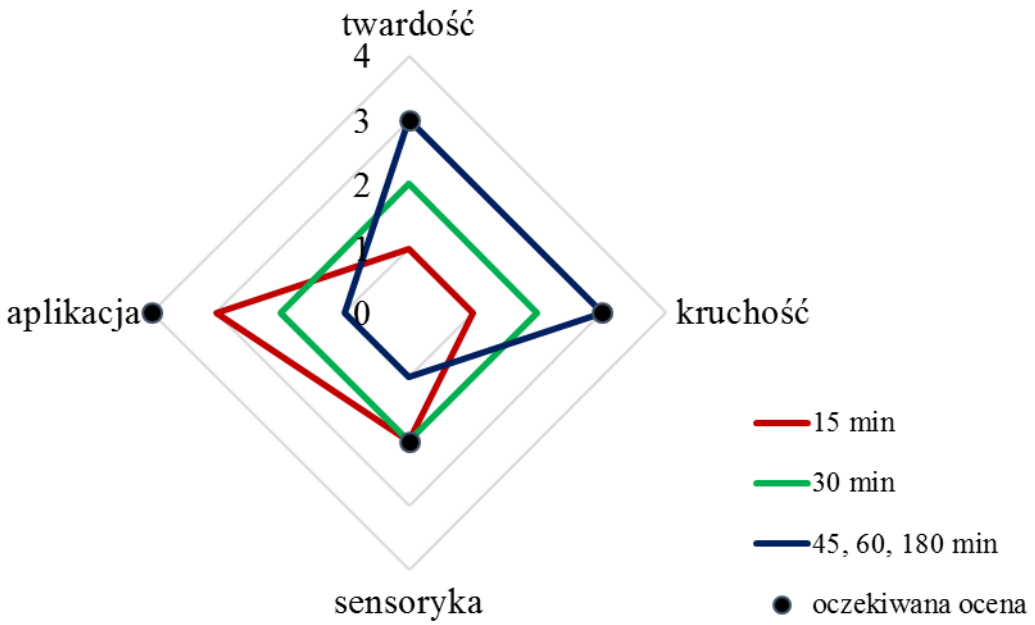
14.1. Optymalizacja procesu suszenia w temperaturze 150°C

Pierwsze próby suszenia wyprasek otrzymanych metodą wtryskową przeprowadzono na jednej z najlepiej ocenionych formulacji PERŁA 1. Wyjściowe parametry suszenia określono na 150°C i 180 minut.[154,156–158] Otrzymane po suszeniu próbki były twarde i nie kruszyły się, przy czym ich aplikacja była niemożliwa. W kolejnym etapie sprawdzono zmianę właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych próbek po procesie suszenia w 150°C w zależności od czasu procesu (**Tabela 39, Rysunek 34**). Im dłuższy czas suszenia, tym próbki charakteryzowały się większą twardością i mniejszą kruchością, ale było to kosztem właściwości aplikacyjnych. Po 45, 60 i 180 minutach próbki nie wykazywały żadnych właściwości aplikacyjnych i charakteryzowały się nieakceptowalną sensoryką. Powierzchnia próbek stawała się szorstka. Prawdopodobnie część surowców mogła ulegać rozkładowi pod wpływem temperatury suszenia.

Tabela 39. *Numeryczna ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa wyprasek po suszeniu w zależności od parametrów przeprowadzania suszenia*

temperatura [°C]	czas [min]	twardość	kruchość	sensoryka	aplikacja
150	180	3	3	1	1
	60	3	3	1	1
	45	3	3	1	1
	30	2	2	2	2
	15	1	1	2	3
oczekiwana ocena		3	3	2	4

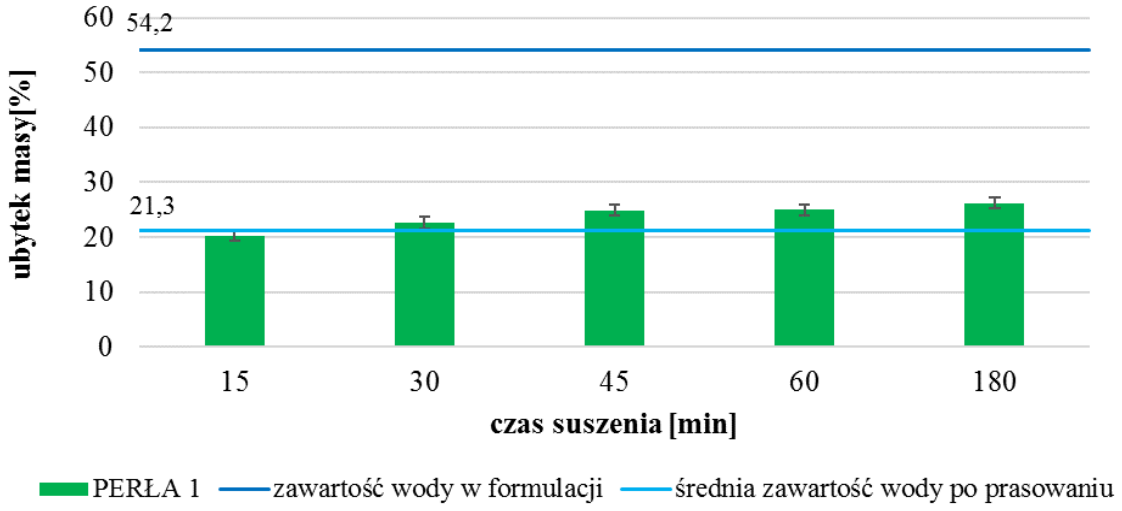
Po suszeniu przez 15 i 30 minut aplikacja próbek została oceniona jako średnia. Po 30 minutach kruchość i twardość próbek oceniono jako średnią, a po 15 minutach próbki były miękkie i kruche. Suszenie przez 15 minut nie pozwalało na otrzymanie odpowiedniej struktury wewnętrznej próbek.



Rysunek 34. *Wpływ czasu suszenia w 150°C na ocenę aplikacyjno-sensoryczno-użytkową próbek PERŁA 1*

Następnie sprawdzono, jak zmieniała się masa próbek po procesie suszenia (**Rysunek 35**). Ubytek masy próbek suszonych 150°C przez 15 minut średnio wynosił 20,2%, a przez 180 minut 26,1%. Średnie ubytki mas po suszeniu przez 30, 45, 60 minut różniły się między sobą już w mniejszym stopniu i wynosiły odpowiednio 24,6%, 24,9%, 25,0%. Na podstawie ubytków mas można stwierdzić, że po 30 minutach suszenia cały rozpuszczalnik zostaje

odparowany. Różnica w ubytku masy między suszeniem przez 60 a 180 minut na poziomie 1,1% prawdopodobnie wynika ze stopniowego zmniejszania się odległości między cząsteczkami surowców na skutek odparowania wody ze szczelin pomiędzy nimi.



Rysunek 35. *Średni ubytek masy po suszeniu w 150°C w zależności od czasu suszenia próbek PERŁA1*

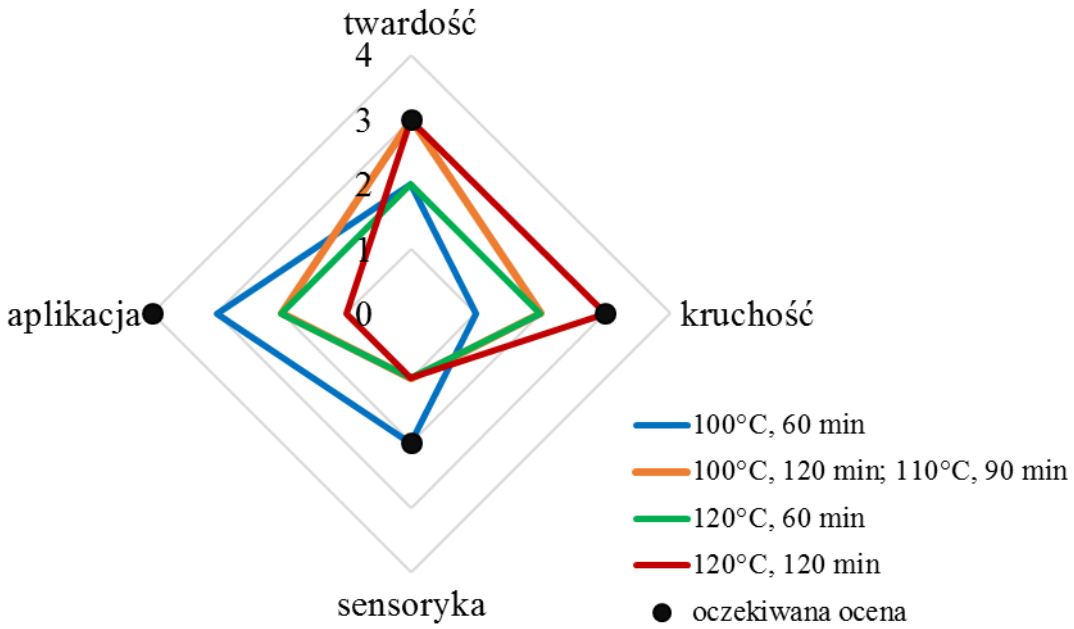
14.2. Optymalizacja procesu suszenia w temperaturze poniżej 150°C

Etap I

Suszenie wyprasek w temperaturze 150°C nie przyniosło pozytywnych rezultatów, dlatego postanowiono obniżyć temperaturę procesu. Suszeniu ponownie poddawane były próbki o formulacji PERŁA 1 w warunkach: 100°C przez 60 oraz 120 minut, 110°C przez 90 minut oraz 120°C przez 60 i 120 minut. Próbki po suszeniu poddano ocenie aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej (**Tabela 40**, **Rysunek 36)**.

Tabela 40. *Numeryczna ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek PERŁA 1 w zależności od parametrów suszenia*

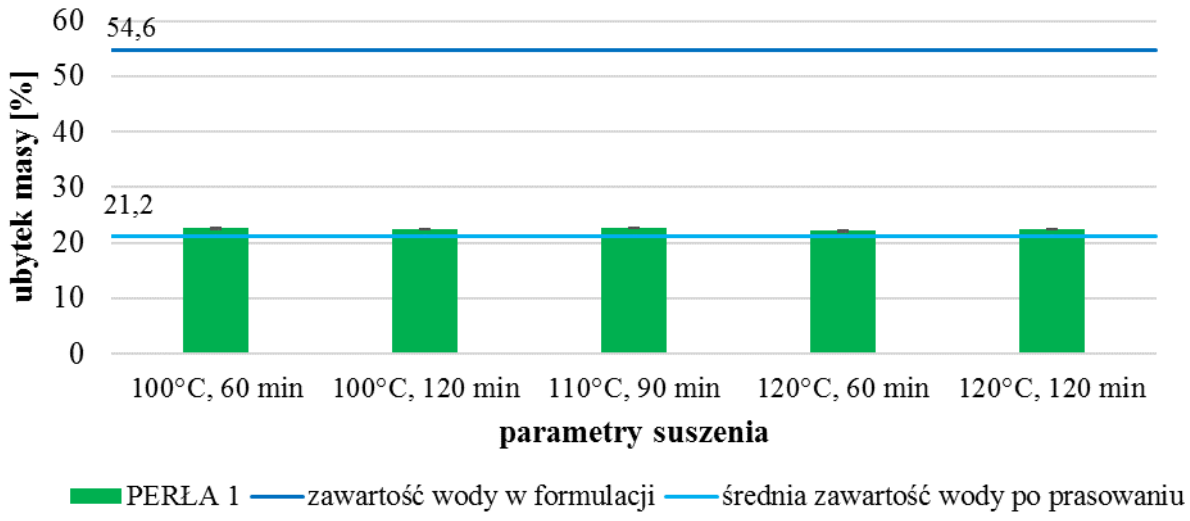
temperatura [°C]	czas [min]	twardość	kruchość	sensoryka	aplikacja
100	60	2	1	2	3
	120	3	2	1	2
110	90	3	2	1	2
120	60	2	2	1	2
	120	3	3	1	1
oczekiwana ocena		**3**	**3**	**2**	**4**



Rysunek 36. *Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek PERŁA 1 w zależności od parametrów suszenia*

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że w temperaturze równej lub wyższej niż 100°C i czasie suszenia 60 minut bądź dłuższym, twardość próbek nie ulegała zmianie. Próbki różniły się natomiast kruchością. Najbardziej kruchą była próbka suszona w 100°C przez 60 minut. Najmniej krucha była próbka suszona przez 120 minut w temperaturze 120°C. Im mniej krucha była próbka, tym gorszą charakteryzowała się aplikacją. W temperaturze 120°C nieakceptowalna była także sensoryka próbek.

Efektywność suszenia sprawdzono, na podstawie ubytku mas po etapie suszenia w każdej z próbek (**Rysunek 37**). Na podstawie uzyskanych ubytków mas można stwierdzić, że ponad połowa wody zawartej w próbkach zostaje odciągnięta przez taśmę odsączającą po etapach wtryskiwania i prasowania. Przy sprawdzanych parametrach suszenia ubytki procentowe mas wyprasek są zbliżone. Oznacza to, że całość wody zawartej w próbkach, po wstępnym odsączeniu podczas prasowania, została odparowana w zadanych warunkach procesu. Średni ubytek masy wynosi 21,2%, a różnica między minimalną a maksymalną wartością wynosi 1,1%. Te rozbieżności wynikają prawdopodobnie z różnej efektywności etapu odsączania rozpuszczalnika. Na podstawie wykonanych prób suszenia wyprasek wysunięto wniosek, że w temperaturze powyżej 100°C czas przeprowadzania procesu powyżej 60 minut jest za długi.

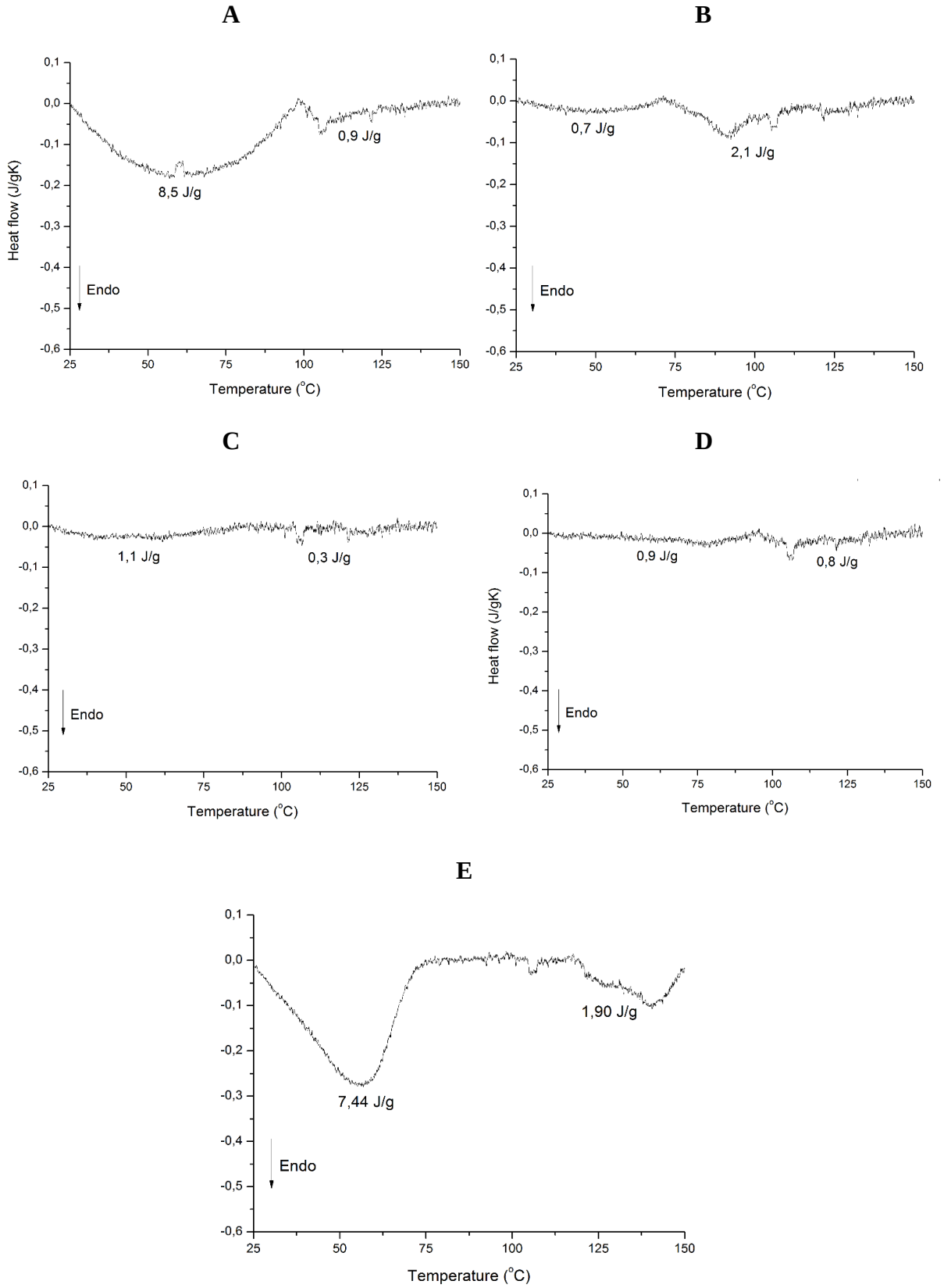


Rysunek 37. *Średni ubytek masy próbek po suszeniu w różnych parametrach procesu*

14.3. Wytrzymałość termiczna wybranych surowców proszkowych

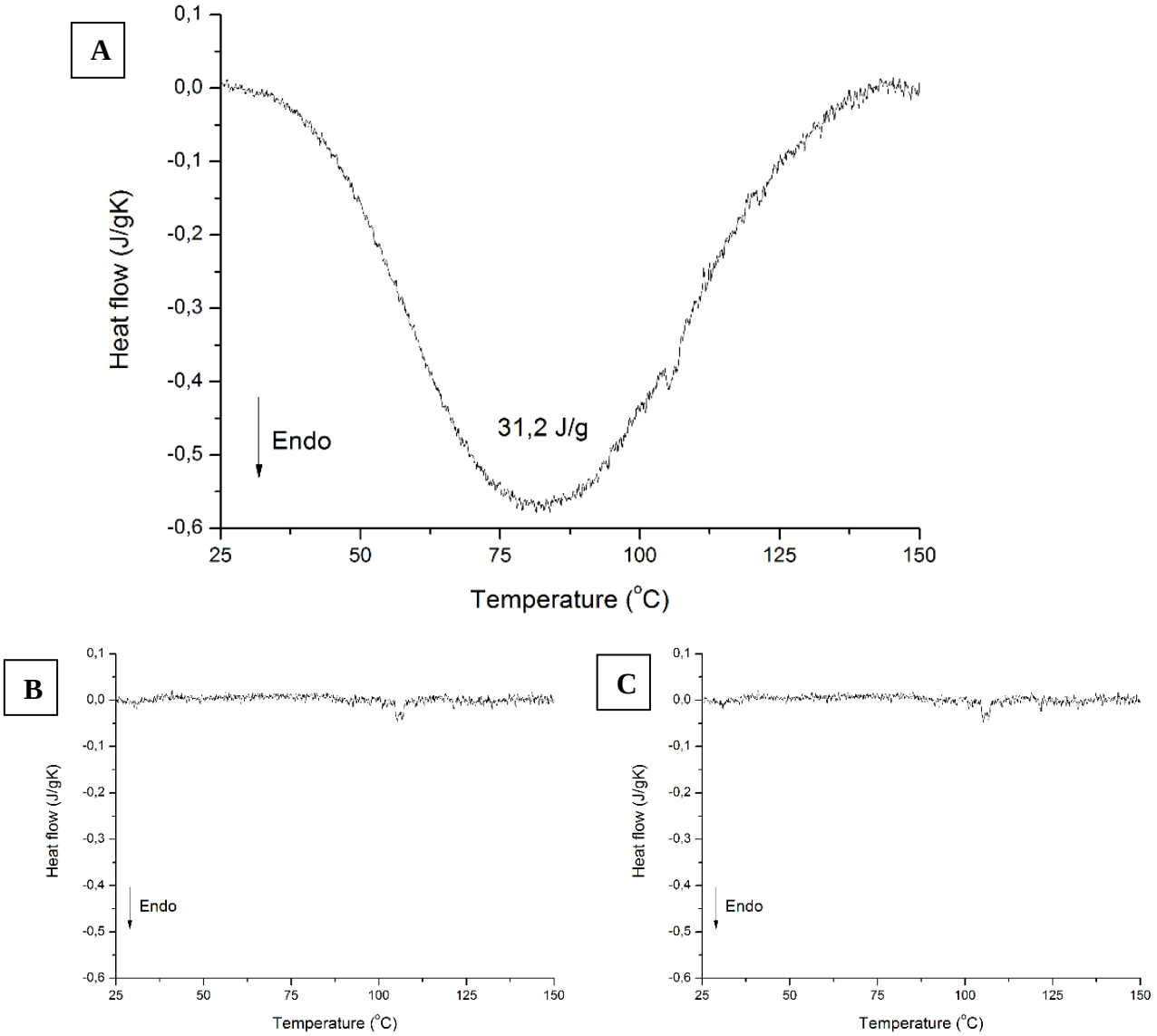
Ze względu na brak pozytywnych efektów suszenia w sprawdzanych warunkach, przy zadowalających właściwościach użytkowych (twardość, kruchość) tracono właściwości aplikacyjno-sensoryczne, przeprowadzono analizę DSC wybranych surowców proszkowych występujących w formulacji PERŁA 1. W wyborze surowców kierowano się temperaturą rozkładu substancji znajdujących się w materiałach technicznych pozyskanych od producentów (**Rysunek 38**). Zbadano pigmenty perłowe na podłożu borokrzemianowym (Ronastar Red Sparks), mice naturalnej (Geopearl Silver, Cloisonne Monarch Gold) oraz krzemionkę pokrywaną otoczką silikonową (SH 219AS). W przypadku nylonu-12 (Nylonpoly WL 10 Pur) oraz krzemionki modyfikowanej grupami metylowymi (Aerosil R972) podano temperaturę rozkładu >300°C i określono je jako potencjalnie zagrożone niszczeniem struktury w badanych temperaturach.

Na termogramie surowca na podłożu z borokrzemianów wapniowo-aluminiowych pokrytym ditlenkiem tytanu, ditlenkiem krzemu oraz tlenkiem cyny (Ronastar Red Sparks) nie obserwuje się żadnych efektów cieplnych w całym zakresie temperatur (**Rysunek 38A**). Występujący w przedziale 25−100°C szeroki sygnał prawdopodobnie jest spowodowany występowaniem zanieczyszczeń w badanej próbce. Może także pochodzić od naczynka odniesienia. Dla pigmentu perłowego o podłożu z miki naturalnej pokrytej ditlenkiem tytanu, tlenkiem żelaza(III) oraz tlenkiem cyny (Cloisonne Monarch Gold), na termogramie w zakresie temperatur 60−100°C widoczne są nieznaczne efekty cieplne o entalpii przemiany 2,1 J/g (**Rysunek 38B**). Prawdopodobnie są one wynikiem odparowania wilgoci z badanej próbki. Mogą także być spowodowane zachodzeniem zmian na powierzchni tlenku żelaza(III).



Rysunek 38. *Termogram surowców: A. Ronastar Red Sparks, B. Cloisonne Monarch Gold, C. Geoparl Silver, D. Aerosil R972, E. Nylonpoly WL 10 Pur*

Na termogramie surowca na podłożu z borokrzemianów wapniowo-aluminiowych pokrytym ditlenkiem tytanu, ditlenkiem krzemu oraz tlenkiem cyny (Ronastar Red Sparks) nie obserwuje się żadnych efektów cieplnych w całym zakresie temperatur (**Rysunek 38A**). Występujący w przedziale 25−100°C szeroki sygnał prawdopodobnie jest spowodowany występowaniem zanieczyszczeń w badanej próbce. Może także pochodzić od naczynka odniesienia. Dla pigmentu perłowego o podłożu z miki naturalnej pokrytej ditlenkiem tytanu, tlenkiem żelaza(III) oraz tlenkiem cyny (Cloisonne Monarch Gold), na termogramie w zakresie temperatur 60−100°C widoczne są nieznaczne efekty cieplne o entalpii przemiany 2,1 J/g (**Rysunek 38B**). Prawdopodobnie są one wynikiem odparowania wilgoci z badanej próbki. Mogą także być spowodowane zachodzeniem zmian na powierzchni tlenku żelaza(III).



Rysunek 39. *Termogram surowca SH 219AS (A – I grzanie, B – chłodzenie, C – II grzanie)*

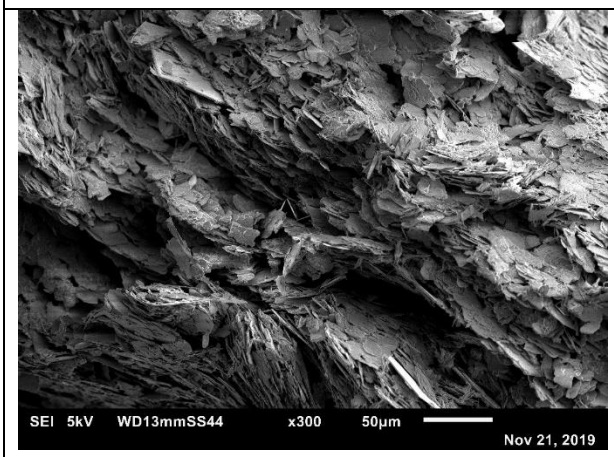
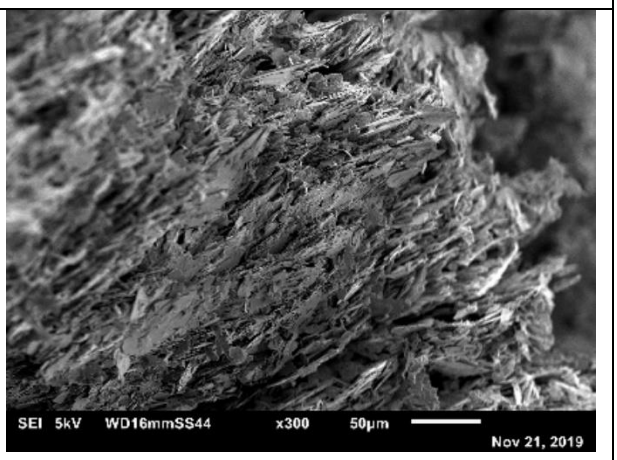
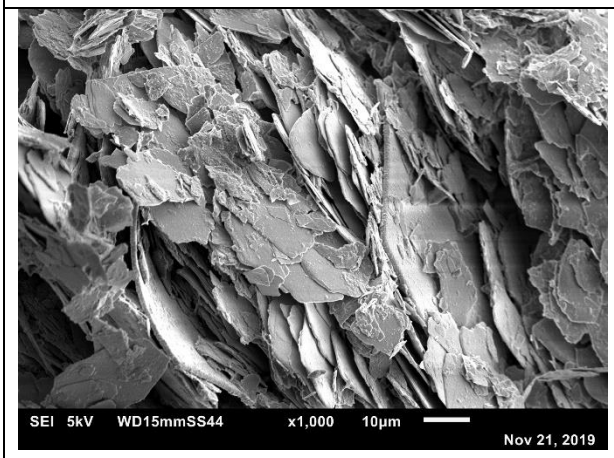
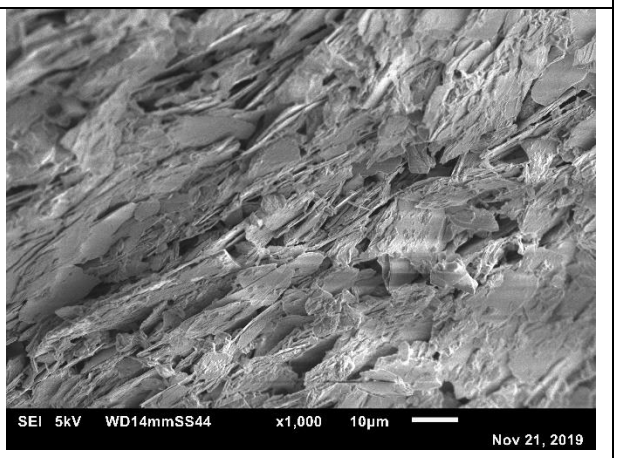
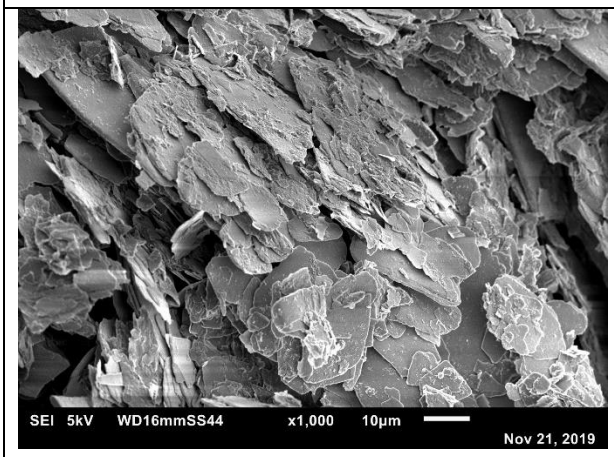
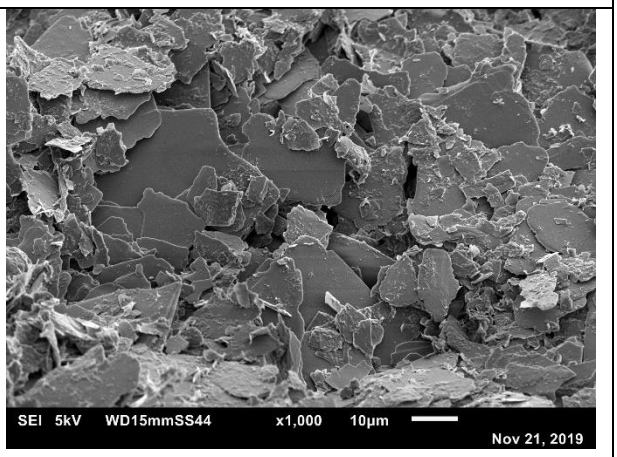
Pigment perłowy o podłożu z miki naturalnej pokrytej ditlenkiem tytanu oraz tlenkiem cyny (Geoparl Silver), nie wykazywał efektów cieplnych w całym zakresie badanych temperatur na termogramie (**Rysunek 38C**). Sygnał o wartości 1,1 J/g prawdopodobnie spowodowany jest parowaniem wody z próbki. W badanym zakresie temperatur nie zaobserwowano na termogramie krzemionki pirogenicznej, modyfikowanej grupami metylowymi (Aerosil R972) efektów cieplnych (**Rysunek 38D**). W nylonie (Nylonpoly WL 10 Pur) w zakresie temperatur 25−75°C występuje pik o wartości 7,44 J/g świadczący o zachodzeniu efektu endotermicznego (**Rysunek 38E**)

Na termogramie I grzania krzemionki pokrywanej otoczką silikonową (SH 219AS) w zakresie temperatur 40−140°C zaobserwowano wyraźny efekt cieplny o entalpii przemiany 31,2 J/g (**Rysunek 39A**). Na termogramach chłodzenia i II grzania (odpowiednio **Rysunek 39 B** i **C**), nie obserwuje się efektów cieplnych. Brak sygnału egzotermicznego na termogramie chłodzenia świadczy o nieodwracalności procesu endotermicznego. Na tej podstawie stwierdzono, że otoczka silikonowa pokrywająca cząsteczki krzemionki uległa rozkładowi.

Na podstawie analizy termogramów DSC surowców wyeliminowano z dalszych badań surowce: krzemionkę z otoczką silikonową (SH 219AS) oraz nylon-12 (Nylonpoly WL 10 Pur).

14.4. Analiza ułożenia surowców w produkcie końcowym

Przeprowadzono analizę ułożenia surowców w przekroju i na powierzchni wyprasek otrzymanych z formulacji PERŁA 1, na której sprawdzano parametry suszenia. Do badań wybrano próbki otrzymane po suszeniu w 100°C przez 60 minut i w 150°C przez 180 minut Żadna z nich nie wykazywała spełnionych założeń właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych. Analizę przeprowadzono za pomocą obrazów ze skaningowego mikroskopu elektronowego (**Rysunek 40**). Na ich podstawie stwierdzono, że rozmieszczenie cząstek w dwóch próbkach nie jest jednorodne. Surowce układają się względem siebie pod różnymi kątami, przy czym w znaczącej przewadze widoczne są surowce płytkowe, pochodzące od talku i miki naturalnej, ułożone do siebie równolegle. Wraz ze wzrostem temperatury procesu suszenia odległości pomiędzy surowcami są coraz mniejsze. Wyższe zagęszczenie obserwowane jest w próbce suszonej w 150°C przez 180 minut, co świadczy o większej adhezji surowców. Może to być przyczyną braku właściwości aplikacyjnych tej próbki, ale również najlepszych właściwości mechanicznych. Nie zaobserwowano na obrazach SEM aglomeratów sferycznych cząstek krzemionki pochodzących od surowca Aeorosil R972 czy pojedynczych sferycznych cząstek krzemionki z otoczką silikonową (SH 219AS) i nylonu (Nylonpoly WL 10 Pur).

100°C, 60 min	**150°C, 180 min**
	
przekrój (x300)	
	
przekrój (x1000)	
	
powierzchnia górna (x1000)	

Rysunek 40. *Obrazy SEM próbek z formulacji PERŁA 1 suszone w 100°C przez 60 minut oraz 150°C przez180 minut (mikroskop JSM-6010PLUS/LV InTouchScope™ Jeol)*

14.5. Zmiana formulacji do optymalizacji parametrów suszenia

Na podstawie wyników analizy DSC oraz obrazów SEM odrzucono z dalszych badań próbkę PERŁA 1, w której zastosowano wypełniacze niestabilne termicznie. Na podstawie przeprowadzonych analiz aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych (**Tabela 34**) wybrano drugą najlepiej ocenioną formulację – BAZA 14+LEPISZCZE 3, która zawierała jeden surowiec sferyczny – krzemionkę amorficzną (C70L-E) o temperaturze rozkładu >1600ºC (**Tabela 41**) oraz skrobię z tapioki. Następnie do formulacji wprowadzono pigmenty perłowe, jak w formulacji PERŁA 1 (dwa pigmenty perłowe na podłożu z miki naturalnej o łącznej ilości 14,27%$_{wag}$ – Geopearl Silver i Cloisonne Monarch Gold 233X oraz 5,14%$_{wag}$ pigment perłowy na podłożu borokrzemianowym – Ronastar Red Sparks 117472). Nowa formulacja PERŁA 6 uzyskała taką samą ocenę aplikacyjno-sensoryczno-użytkową jak PERŁA 1 (**Tabela 37**) i wybrano ją do dalszych analiz.

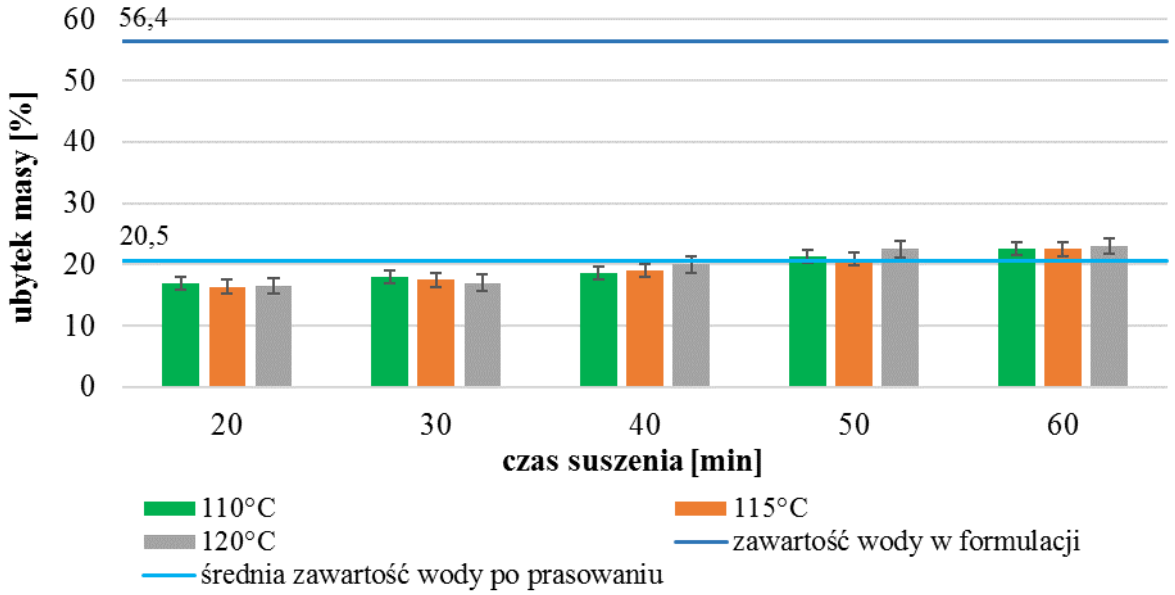
Etap II

Na podstawie etapu I optymalizacji parametrów suszenia do dalszych eksperymentów określono przedział temperaturowy 110−120ºC (**Tabela 41**). Do badań wykorzystywano formulację PERŁA 6.

Tabela 41. *Plan eksperymentów suszenia wyprasek wraz z oceną aplikacyjno-sensoryczno-użytkową*

temperatura [°C]	czas [min]	twardość	kruchość	sensoryka	aplikacja
110	20	1	1	1	1
	30	1	1	1	1
	40	1	1	1	1
	50	2	1	2	2
	60	2	1	2	3
115	20	1	1	1	1
	30	1	1	1	1
	40	1	1	1	1
	50	2	2	2	2
	60	**2**	**2**	**2**	**3**
120	20	1	1	1	1
	30	1	1	1	1
	40	1	1	1	1
	50	2	2	2	2
	60	2	2	1	3
oczekiwana ocena		**3**	**3**	**2**	**4**

Nie odnotowano żadnych zadowalających wyników w zadanych parametrach suszenia. Podczas drop testu wszystkie próbki mocno kruszyły się. Poprawę twardości próbek z miękkiej na dość twardą odnotowano w czasie suszenia powyżej 50 minut w 110°C i powyżej 45 minut w temperaturach 115 i 120°C. W tych samych parametrach poprawie uległa aplikacja próbek. Podczas sprawdzania właściwości aplikacyjnych próbek ocenionych jako miękkie wyczuwalne było, że w próbkach wciąż obecna jest woda. To też powodowało, że masa aplikowała się na skórę. Wraz ze wzrostem czasu suszenia ubytek masy był większy (**Rysunek 41**). Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że bardziej istotny w wykonanych eksperymentach był czas suszenia niż temperatura. Przy czasie suszenia 60 minut średni ubytek masy wynosił w 110°C i w 115°C 22,5%, a w 120°C 23%. Wyniki te są zbliżone z wynikami uzyskanymi w poprzednich eksperymentach (**Tabela 40**), w których średni ubytek mas wynosił 21,2% (**Rysunek 37**). Krótszy czas suszenia nie pozwalał na całkowite odparowanie wody z wyprasek. Na podstawie oceny aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej oraz ubytków mas do dalszych eksperymentów odrzucono czas suszenia poniżej 40 minut.



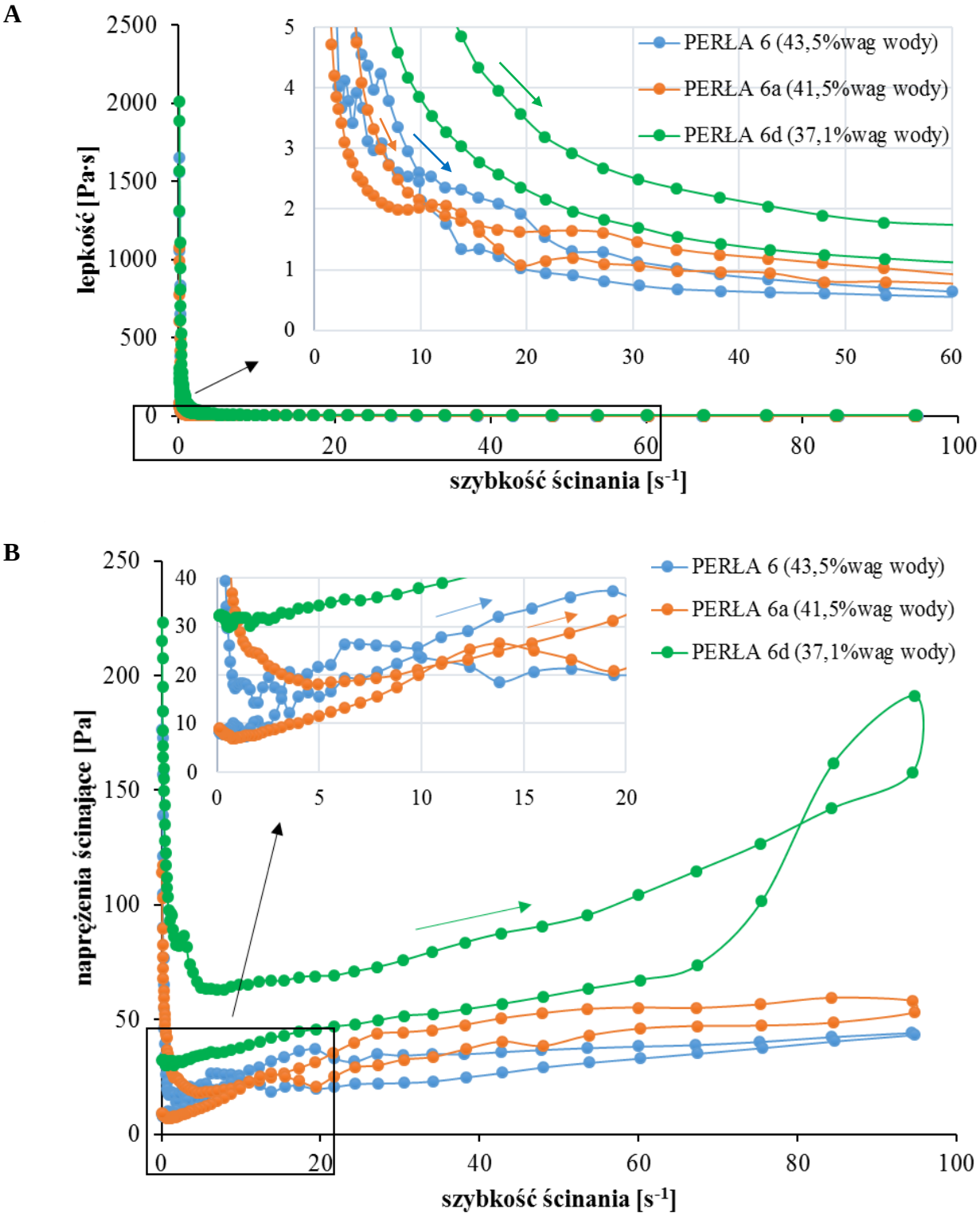
Rysunek 41. *Ubytki mas po suszeniu próbki PERŁA 6 w 110, 115 i 120°C*

15. Modyfikacja ilości rozpuszczalnika

W kolejnym etapie wykonano próbę zmniejszenia ilości rozpuszczalnika w przygotowywanych masach. Dzięki temu oczekiwano lepszych rezultatów suszenia w temperaturze 110–120°C przez 40–60 min. Przygotowano cztery masy z ilością rozpuszczalnika zmniejszoną o 10% (PERŁA 6a), 15% (PERŁA 6b), 20% (PERŁA 6c) i 25% (PERŁA 6d).

15.1. Wpływ modyfikacji fazy rozpuszczalnikowej na reologię zawiesin

Przeprowadzono pomiary reologiczne mas PERŁA 6, PERŁA 6a i PERŁA 6d po zmniejszeniu ilości wody w fazie rozpuszczalnikowej (udział fazy rozpuszczalnikowej odpowiednio 43,5%$_{wag}$, 41,5%$_{wag}$ i 37,1%$_{wag}$).



Rysunek 42. *Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas PERŁA 6, PERŁA 6a oraz PERŁA 6d w zależności od udziału fazy proszkowej, rozpuszczalnika i zagęstnika*

Na podstawie analizy krzywych lepkości (**Rysunek 42A**) można stwierdzić, że są to płyny rozrzedzane ścinaniem. Uwzględniając cały zakres szybkości ścinania nie zaobserwowano jednoznacznej zależności pomiędzy ilością wody a lepkością. Przy niższych szybkościach ścinania (do 20 s^{-1}) krzywe lepkości mas PERŁA 6 oraz PERŁA 6a są mniej regularne i przecinają się przy 10 s^{-1}. Masa PERŁA 6d łatwiej osiąga stan równowagi pomiędzy rozpadem i tworzeniem się aglomeratów na skutek oddziaływań wewnętrznych pomiędzy cząstkami. Na krzywych płynięcia (**Rysunek 42B**) widoczne są pętle histerezy we wszystkich masach, co świadczy o ich charakterze tiksotropowym. Pętla histerezy jest tym większa, im mniejszy udział wody w fazie rozpuszczalnikowej. Przebieg krzywych płynięcia świadczy o niehomogeniczności mieszanin. W masie PERŁA 6a w przedziale 10−15 s^{-1} krzywa rosnąca z krzywą malejącą przecinają się dwukrotnie. W masie PERŁA 6d, charakteryzującej się największą granicą płynięcia, pomiędzy szybkością ścinania 80 s^{-1} a 100 s^{-1} krzywa rosnąca znajduje się pod krzywą malejącą przejawiając słabszą zdolność powrotu do stanu pierwotnego.

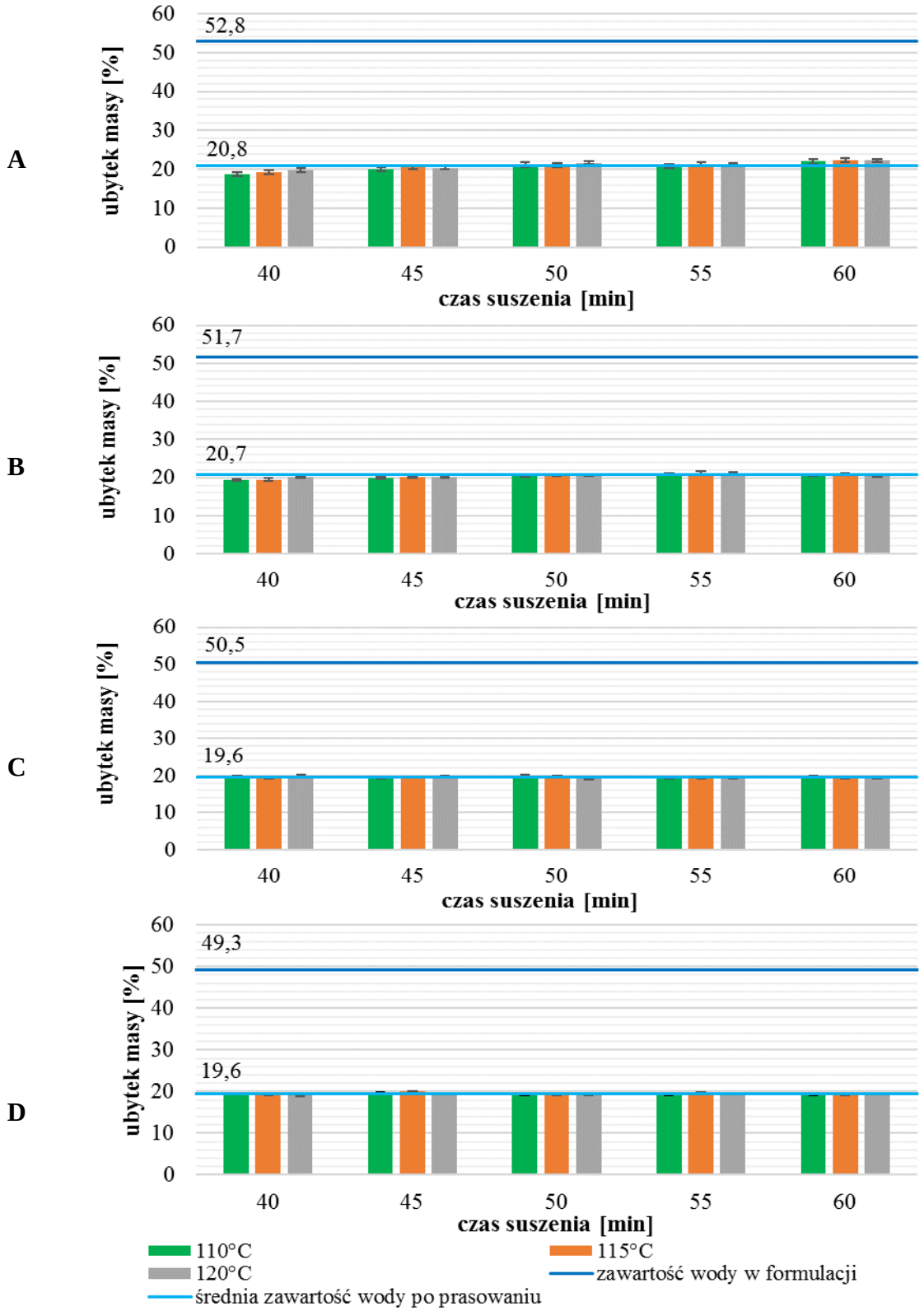
Tabela 42. *Parametry reologiczne mas PERŁA 6, 6a, 6d w zależności od udziału fazy proszkowej, rozpuszczalnika i zagęstnika*

Masa	**PERŁA**		
	6	**6a**	**6d**
udział fazy proszkowej [$\%_{wag}$]	35,00	36,15	38,83
woda w fazie rozpuszczalnikowej [$\%_{wag}$]	43,50	41,50	37,10
krzemian glinowo-magnezowy [$\%_{wag}$]	0,55	0,53	0,50
współczynnik podatności na ścinanie	-1,13	-1,09	-1,12
lepkość przy 10 s^{-1} [Pa·s]	2,97	3,78	8,63
granica płynięcia [Pa]	26,61	19,91	52,27

15.2. Wpływ modyfikacji fazy rozpuszczalnikowej na profil aplikacyjno-sensoryczno-użytkowy próbek po suszeniu w temperaturze powyżej 100ºC

Każdą z wyprasek suszono w 110, 115 i 120°C przez 40, 45, 50, 55 i 60 minut. Wyniki oceny aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej były takie same niezależnie od ilości rozpuszczalnika w tych samych warunkach suszenia (**Tabela 41**). Odnotowane ubytki mas po suszeniu (**Rysunek 43**) były zbliżone do ubytków mas przed modyfikacją ilości rozpuszczalnika (**Rysunek 41**), jednak różnice te wystarczyły, aby po 40 minutach suszenia odparować całość wody obecnej w wypraskach. Próbki otrzymane z formulacji ze zmniejszoną zawartością wody o 20 i 25% charakteryzowały się praktycznie jednakowymi ubytkami masy ok. 19,6%. Nie zaobserwowano wpływu czasu suszenia na zmniejszenie masy próbek. Próbka PERŁA 6d o ilości wody w fazie rozpuszczalnikowej zmniejszonej o 25%

uzyskała taką samą ocenę aplikacyjno-sensoryczno-użytkową jak próbka PERŁA 6. Ze względu na brak negatywnych skutków zmniejszenia ilości rozpuszczalnika kolejne formulacje sporządzano z ilością wody równą 49,3%$_{wag}$ (formulacja PERŁA 6d).



Rysunek 43. *Ubytek masy wyprasek po suszeniu w 110, 115 i 120°C przez 40−60 minut w zależności od ilości rozpuszczalnika. Ilość wody zmniejszano w stosunku do masy PERŁA 6 o A) 10%, B) 15%, C) 20%, D) 25%*

15.3. Wpływ etanolu na profil aplikacyjno-sensoryczno-użytkowy próbek po suszeniu

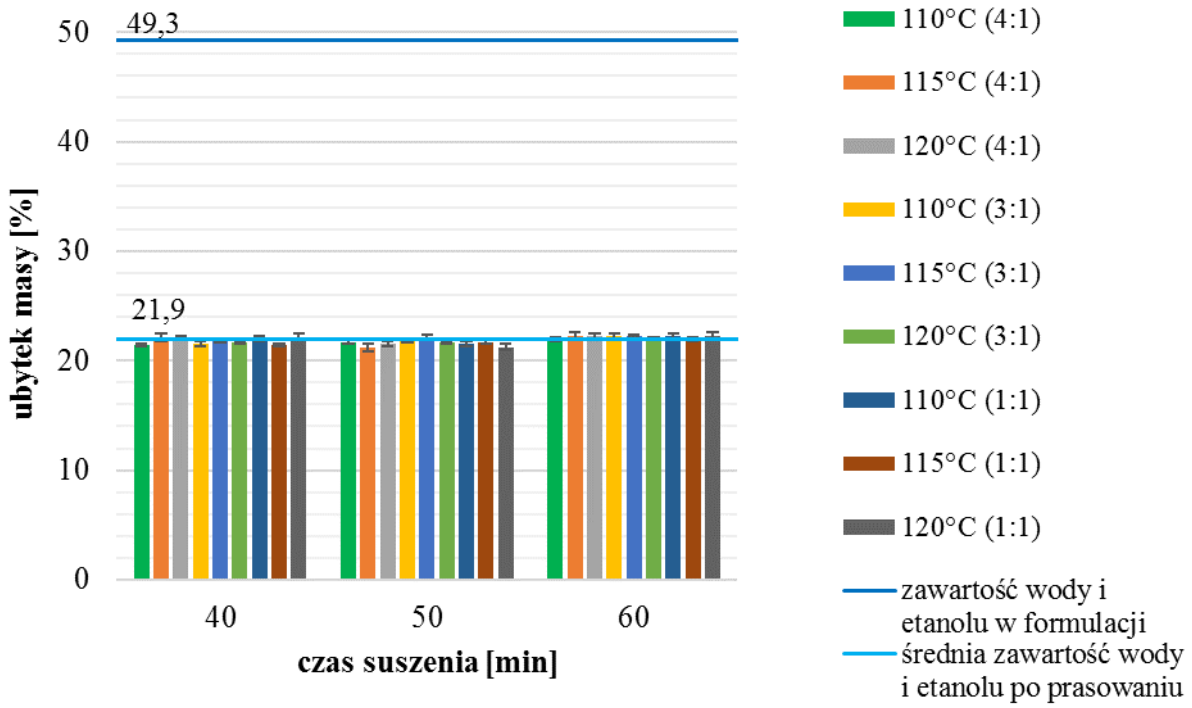
Mieszaniny wody i etanolu są znanym połączeniem rozpuszczalników ze względu na tworzenie przez te dwie substancje dodatniego azeotropu przy stężeniu alkoholu w przedziale 95,5–97,5%. Ze względu na niższą temperaturę wrzenia etanolu oraz jego mniejsze napięcie powierzchniowe w stosunku do wody postanowiono zastosować mieszaninę wody i etanolu w różnym stosunkach masowych w fazie rozpuszczalnikowej. Oczekiwano, że przyspieszy to odparowanie rozpuszczalnika i pozytywnie wpłynie na twardość próbek oraz ich aplikację ze względu na zmniejszenie skurczu suszarniczego. Wraz ze wzrastającym stężeniem etanolu w mieszaninie, siła powstających wiązań wodorowych między wodą i alkoholem maleje.[182] Na tej podstawie do badań wybrano mieszaniny rozpuszczalników o zawartości etanolu 20%$_{wag}$ (**PERŁA 6e**), 25%$_{wag}$ (**PERŁA 6f**) oraz 50%$_{wag}$ (**PERŁA 6g**). Modyfikacje te wprowadzono do formulacji **PERŁA 6d** (**Tabela 43**). Dzięki wprowadzeniu do układu etanolu poprawie uległa aplikacja próbek we wszystkich eksperymentach (**Tabela 43**).

Tabela 43. *Opis parametrów eksperymentów suszenia wyprasek wraz z numeryczną oceną aplikacyjno-sensoryczno-użytkową*

Nazwa próbki	Faza rozpuszczalnikowa		temperatura [°C]	czas [min]	twardość	kruchość	sensoryka	aplikacja
	woda [%$_{wag}$]	etanol [%$_{wag}$]						
PERŁA 6e	80	20	110	40	1	1	**2**	**3**
				50	2	1	**2**	**3**
				60	2	1	**2**	**3**
			115	40	1	1	**2**	**3**
				50	2	**2**	**2**	**3**
				60	2	**2**	**2**	**3**
			120	40	1	1	**2**	**3**
				50	2	**2**	**2**	**3**
				60	2	**2**	**2**	**3**
PERŁA 6f	75	25	110	40	1	1	**2**	**3**
				50	2	1	**2**	**3**
				60	2	1	1	**3**
			115	40	1	1	**2**	**3**
				50	2	**2**	**2**	**3**
				60	2	**2**	1	**3**
			120	40	1	1	**2**	**3**
				50	2	**2**	**2**	**3**
				60	2	**2**	1	**3**
PERŁA 6g	50	50	110	40	2	1	**2**	**3**
				50	2	**2**	**2**	**3**
				60	**3**	**2**	1	**3**
			115	40	2	**2**	**2**	**3**
				50	2	**2**	**2**	**3**
				60	**3**	**2**	1	**3**
			120	40	2	**2**	**2**	**3**
				50	2	**2**	**2**	**3**
				60	**3**	**2**	1	**3**
oczekiwana ocena					**3**	**3**	**2**	**4**

Dodatkowo przy zastosowaniu w fazie rozpuszczalnikowej mieszanin wody i etanolu w stosunku 1:1 odnotowano poprawę twardości próbek niezależnie od czasu suszenia. Próbki kruszyły się tak jak przed modyfikacją składu fazy rozpuszczalnikowej. Najlepsze oceny twardości, kruchości i aplikacji uzyskały próbki po suszeniu w 115 i 120°C przez 60 minut przy stosunku wody i etanolu 1:1. Przy mniejszej zawartości etanolu powstałe wiązania wodorowe są bardzo silne, a także tworzą się struktury hydratów klatratowych.[182] Przy zawartości 50%$_{wag}$ etanolu siła wiązań maleje. Wpływa to na osłabienie sił kapilarnych, zmniejszenie oporów cząstek przed deformacjami wywołanymi przyłożonym ciśnieniem prasowania, tym samym zwiększając powierzchnię styku między nimi i zwiększając twardość próbek.

Negatywnie oceniono sensorykę otrzymanych próbek. Na podstawie ubytku masy po suszeniu można stwierdzić, że etanol wpływa na szybsze odparowanie rozpuszczalnika, gdyż zarówno po 40 minutach, jak i 60 minutach ubytki są zbliżone, co świadczy o całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika (**Rysunek 44**).



Rysunek 44. *Ubytek masy w zależności od czasu i temperatury suszenia oraz stosunku woda:etanol w fazie rozpuszczalnikowej (modyfikacje formulacji PERŁA 6d)*

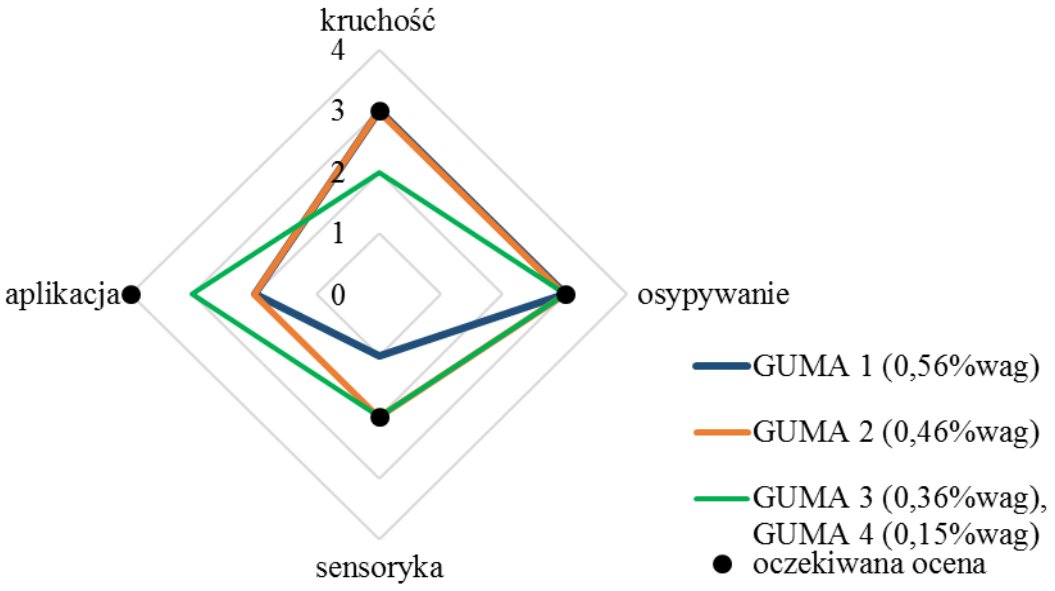
15.4. Wpływ gumy ksantanowej na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe próbek po suszeniu

Poprawę właściwości próbek po suszeniu próbowano uzyskać przez modyfikację fazy zagęszczającej. Zmiana zagęstnika powinna poprawić twardość i kruchość próbek po suszeniu przy niższych temperaturach (<120°C) i w krótszym czasie (<60 min) zachowując właściwości aplikacyjno-sensoryczne. W pierwszej kolejności wymieniono zagęstnik krzemian glinowo-magnezowy (Veegum R) na gumę ksantanową (**Tabela 44**) w formulacjach z wodą w roli rozpuszczalnika. Sporządzono nowe formulacje **GUMA 1−4**.

Sprawdzono wpływ gumy ksantanowej na właściwości próbek w stężeniu równym stężeniu krzemianu glinowo-magnezowego w formulacji **PERŁA 6d** oraz w stężeniach niższych. Guma ksantanowa charakteryzuje się wysoką wydajnością przy niskich stężeniach stosowania, dlatego oczekiwano uzyskać odpowiednie właściwości użytkowe mas w stężeniach niższych niż krzemianu glinowo-magnezowego. Wymiana substancji zagęszczającej była modyfikacją surowców w formulacji, dlatego najpierw przeprowadzono ocenę właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych próbek po suszeniu w 50°C przez 72 h (**Rysunek 45**). Wraz ze zmniejszaniem stężenia gumy ksantanowej kruchość próbek była większa. Nieakceptowalną sensorykę próbek odnotowano w próbce zawierającej 0,56%$_{wag}$ gumy ksantanowej.

Tabela 44. *Modyfikacje zawartości gumy ksantanowej w formulacji PERŁA 6d i ich wpływ na profil aplikacyjno-sensoryczno-użytkowy*

Próbka	**woda [%$_{wag}$]**	**zagęstnik**	**%$_{wag}$**	**kruchość**	**osypywanie**	**sensoryka**	**aplikacja**
GUMA 1	49,30	guma ksantanowa	0,56	3	3	1	2
GUMA 2	49,35		0,46	3	3	2	2
GUMA 3	49,40		0,36	2	3	2	3
GUMA 4	49,50		0,15	2	3	2	3
PERŁA 6d	49,30	krzemian glinowo-magnezowy	0,56	3	3	2	4
oczekiwana ocena				3	3	2	4

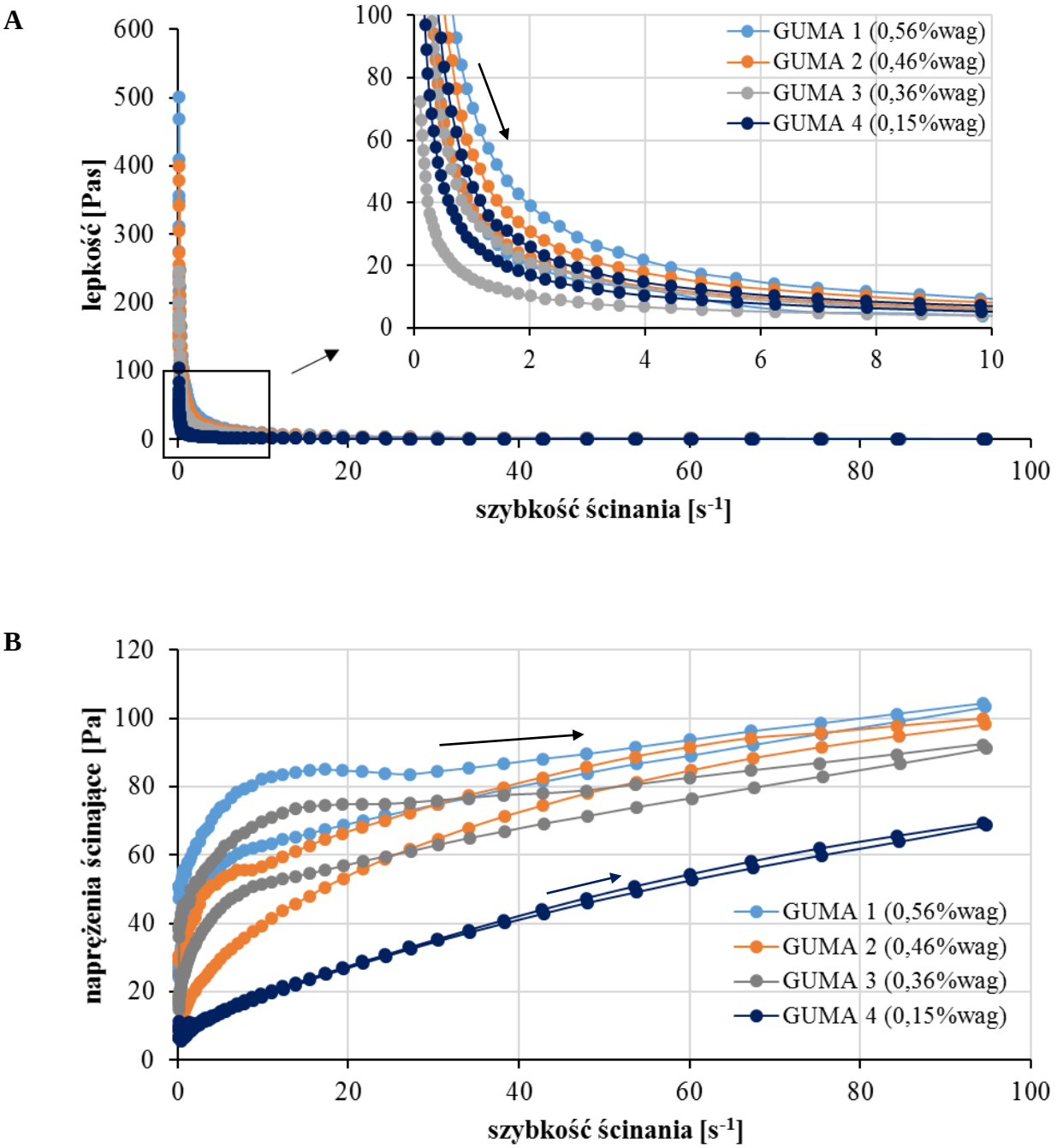


Rysunek 45. *Numeryczna ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek otrzymanych z formulacji GUMA 1−4 po modyfikacjach zawartości gumy ksantanowej*

15.5. Wpływ gumy ksantanowej na właściwości reologiczne zawiesin kosmetycznych

Sprawdzono, wpływ zawartości gumy ksantanowej na właściwości reologiczne badanych zawiesin kosmetycznych. Na podstawie krzywych lepkości (**Rysunek 46A**) stwierdzono, że wszystkie masy są cieczami rozrzedzanymi ścinaniem. Zaobserwowano, że lepkość badanych zawiesin zależy od zawartości ksantanu. Wraz ze zmniejszeniem zawartości zagęstnika zmniejsza się lepkość przy 10 s^{-1}. W masach GUMA1−4 wynosi odpowiednio 6,93; 4,91; 4,58 i 2,20 Pa·s. Jest to spowodowane osłabieniem oddziaływań międzycząsteczkowych ksantanu oraz mniejszym splątaniem łańcuchów polisacharydu.[78]

Zmierzone lepkości są kilkukrotnie niższe niż w masach z krzemianem glinowo-magnezowym (**Tabela 45**). Oznacza to, że wymiana zagęstnika istotnie wpływa na transport masy przewodami w maszynie wtryskującej. Na podstawie krzywych płynięcia scharakteryzowano masy jako ciecze tiksotropowe (**Rysunek 46B**). Najmniejszą pętlą histerezy charakteryzuje się masa GUMA 4 o najmniejszej zawartości zagęstnika.



Rysunek 46. *Krzywa lepkości (A) i płynięcia (B) mas GUMA 1−4 w zależności od zawartości gumy ksantanowej*

Modelem Binghama wyznaczono granice płynięcia (**Tabela 45**). Granice płynięcia wykazują tą samą zależność, co lepkość przy 10 s^{-1} – wraz ze zmniejszającą się zawartością gumy ksantanowej obniża się granica płynięcia. Granice płynięcia w masach GUMA 1−4 wynoszą 38,44; 26,99; 19,11 i 10,15 Pa. Masa GUMA 4 będzie stawiać najmniejsze opory podczas wtrysku masy do matrycy. Zmiana zawartości gumy ksantanowej nie wpłynęła na gęstość mas (**Tabela 45**).

Tabela 45. *Parametry reologiczne i gęstość mas GUMA 1−4 w zależności od zawartości gumy ksantanowej*

Masa	GUMA			
	1	**2**	**3**	**4**
guma ksantanowa [$\%_{wag}$]	0,56	0,46	0,36	0,15
gęstość [g/cm^3]	1,22	1,22	1,21	1,21
współczynnik podatności na ścinanie	-1,02	-0,84	-0,71	-0,67
lepkość przy 10 s^{-1} [Pa·s]	6,93	4,91	4,58	2,20
granica płynięcia [Pa]	38,44	26,99	19,11	10,15

15.6. Wpływ skrobi kukurydzianej i celulozy mikrokrystalicznej na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe próbek

Skrobia kukurydziana i celuloza mikrokrystaliczna to surowce mające wpływ na proces prasowania i właściwości mechaniczne wyprasek. Skrobia dodatkowo istotnie wpływa na właściwości reologiczne zawiesin.

15.6.1.Suszenie w temperaturze 50°C

Wpływ celulozy mikrokrystalicznej

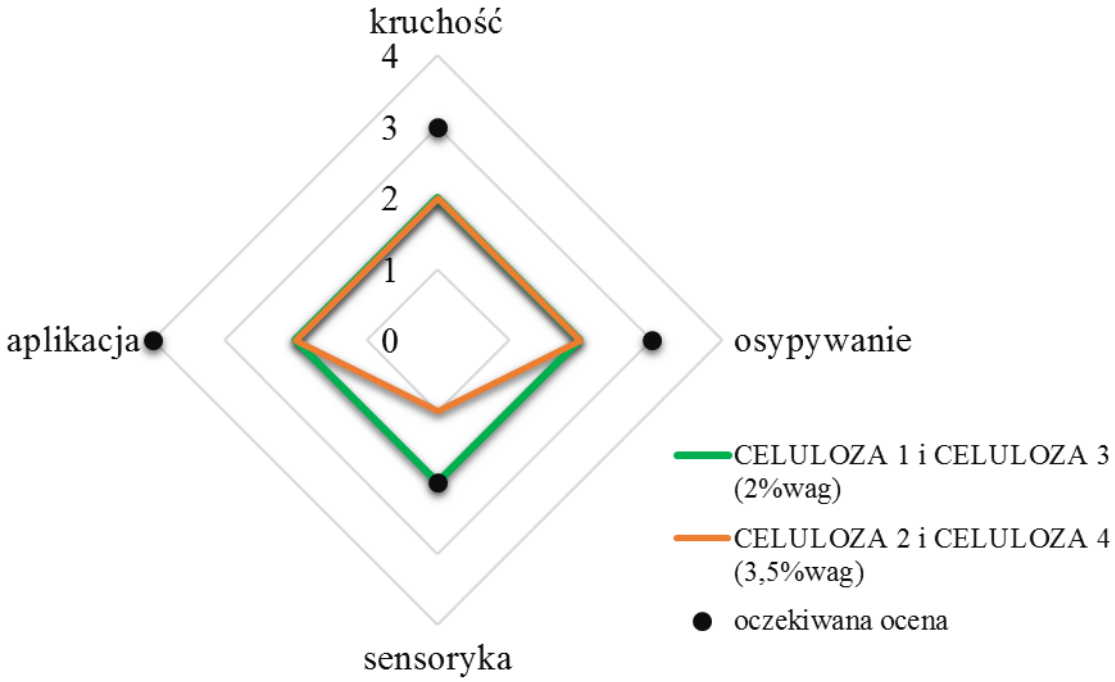
Zastosowanie celulozy mikrokrystalicznej (Vivapur CS Sensory 20) spowodowało, że w stosunku do oceny formulacji PERŁA6d pogorszeniu uległy wszystkie brane pod uwagę cechy (**Tabela 46**, **Rysunek 47**).

Tabela 46. *Zawartość celulozy mikrokrystalicznej (Vivapur CS Sensory 20) w formulacjach CELULOZA 1-4 wraz z numeryczną oceną aplikacyjno-sensoryczno-użytkową próbek*

Próbka		**celuloza [$\%_{wag}$]**	**zagęstnik**	**$\%_{wag}$**	**kruchość**	**osypywanie**	**sensoryka**	**aplikacja**
CELULOZA	**1**	2,0	guma ksantanowa	0,15	2	2	2	2
	2	3,5			2	2	1	2
	3	2,0	krzemian glinowo-magnezowy	0,55	2	2	2	2
	4	3,5			2	2	1	2
PERŁA 6d		0	krzemian glinowo-magnezowy	0,55	**3**	**3**	**2**	**4**
oczekiwana ocena					3	3	2	4

Próbki stały się bardziej kruche, a podczas aplikowania masy powierzchnia próbki stała się „śliska” w odczuciu. Potocznie mówi się w takim przypadku o „wyświecaniu próbki”. Zazwyczaj

oznacza to, że w formulacji zastosowano nieodpowiedni stosunek faz, zbyt dużo lepiszcza w stosunku do suchej masy. Zniwelowanie wyświecania jest możliwe poprzez zmniejszenie ilości fazy olejowej.[3,5] Zważywszy na wysoką kruchość próbek z celulozą byłby to krok niepożądany. Możliwe, że ze względu na tendencję celulozy do agregowania w środowisku wodnym, masa w wyprasce była nierównomiernie rozłożona wpływając na zwiększoną kruchość próbek. W związku z tym na tym etapie odrzucono celulozę mikrokrystaliczną z dalszych badań.



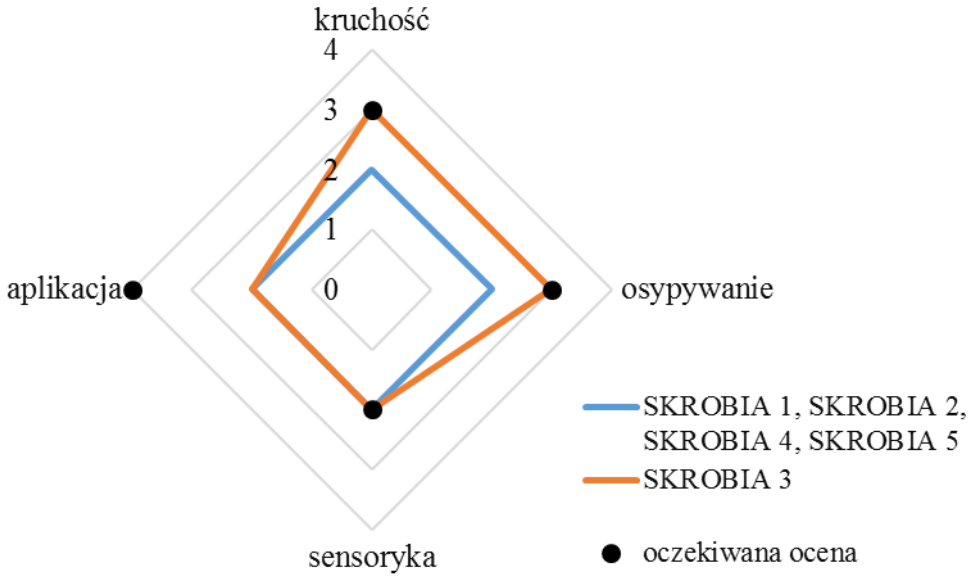
Rysunek 47. *Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek po suszeniu w 50°C w zależności od zawartości celulozy mikrokrystalicznej*

Wpływ skrobi kukurydzianej

Skrobię kukurydzianą (Maisita 9040) dodano do formulacji w trzech różnych stężeniach 4,84%$_{wag}$, 7,09%$_{wag}$ oraz 8,82%$_{wag}$. Najlepsze właściwości miała próbka SKROBIA 3 z największym stężeniem skrobi i zawartością gumy ksantanowej w formulacji 0,15%$_{wag}$ (**Tabela 47**, **Rysunek 48**). Próbka nie kruszyła się i nie osypywała. Modyfikacja ta wpłynęła natomiast negatywnie na aplikację próbki w stosunku do próbki PERŁA 6d.

Tabela 47. *Zawartość skrobi kukurydzianej i zagęstnika w formulacjach SKROBIA 1-4 wraz z numeryczną oceną aplikacyjno-sensoryczno-użytkową próbek*

Próbka		skrobia [%wag]	zagęstnik	%wag	kruchość	osypywanie	sensoryka	aplikacja
SKROBIA	1	4,84	guma ksantanowa	0,16	2	2	2	2
	2	7,09			2	2	2	2
	3	8,82		0,15	**3**	**3**	**2**	**2**
	4	4,84	krzemian glinowo-magnezowy	0,53	2	2	2	2
	5	7,09		0,52	2	2	2	2
	6	8,82		0,50	masa za gęsta			
PERŁA 6d		0	krzemian glinowo-magnezowy	0,51	3	3	2	4
oczekiwana ocena					3	3	2	4



Rysunek 48. *Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek o różnej zawartości skrobi kukurydzianej po suszeniu w 50°C*

15.6.2.Suszenie w temperaturze powyżej 100°C

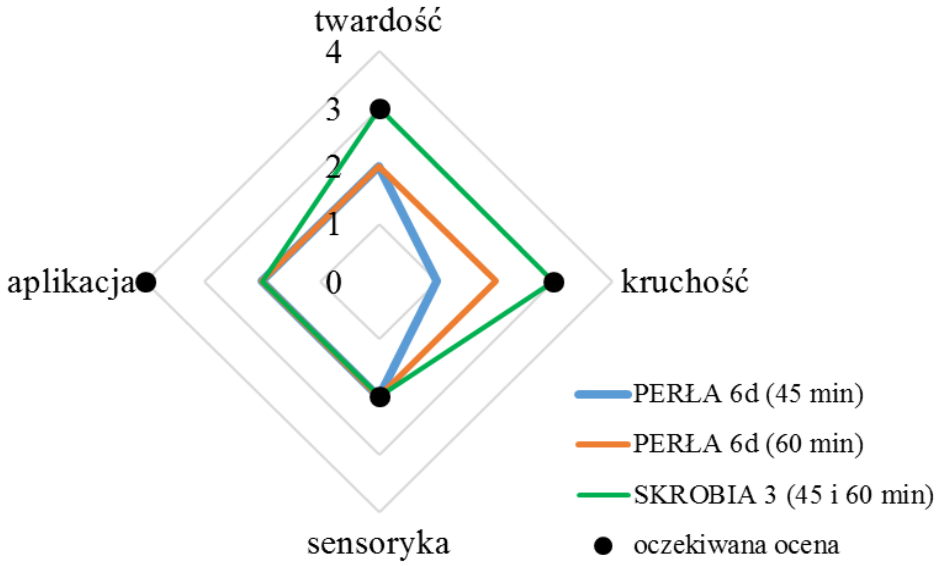
Ze względu na bardzo dobrą ocenę kruchości, osypywania i sensoryki próbki SKROBIA 3 po suszeniu w 50°C, przeprowadzono rozszerzone badanie przez suszenie tej próbki w 115°C przez 45 i 60 minut. Sprawdzono zmianę właściwości otrzymanych próbek w zestawieniu z próbką PERŁA 6d suszoną w takich samym warunkach.

Tabela 48. *Zawartość zagęstnika, rozpuszczalnika i skrobi kukurydzianej w formulacjach PERŁA 6d i SKROBIA 3*

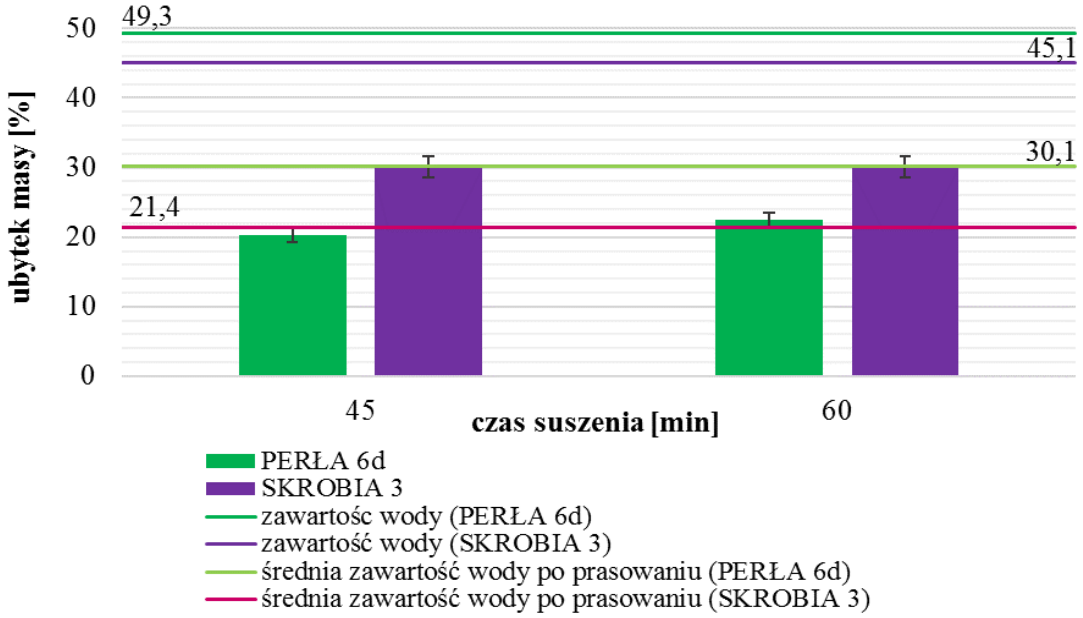
Próbka	zagęstnik [$\%_{wag}$]	woda [$\%_{wag}$]	skrobia kukurydziana [$\%_{wag}$]
PERŁA 6d	krzemian glinowo-magnezowy [0,56]	49,30	0
SKROBIA 3	guma ksantanowa [0,15]	45,12	8,82

Dodatek skrobi w ilości 8,82$\%_{wag}$ poprawił właściwości mechaniczne wyprasek po suszeniu w 115°C zarówno po 45, jak i 60 minutach (**Rysunek 49A**). Prawdopodobnie jest to spowodowane zwiększoną wytrzymałością na pękanie i rozciąganie dzięki oddziaływaniu gumy ksantanowej i skrobi. Powstałe aglomeraty są bardziej podatne na odkształcenia plastyczne i przezwyciężają niską ściśliwość gumy ksantanowej.[137]

A



B

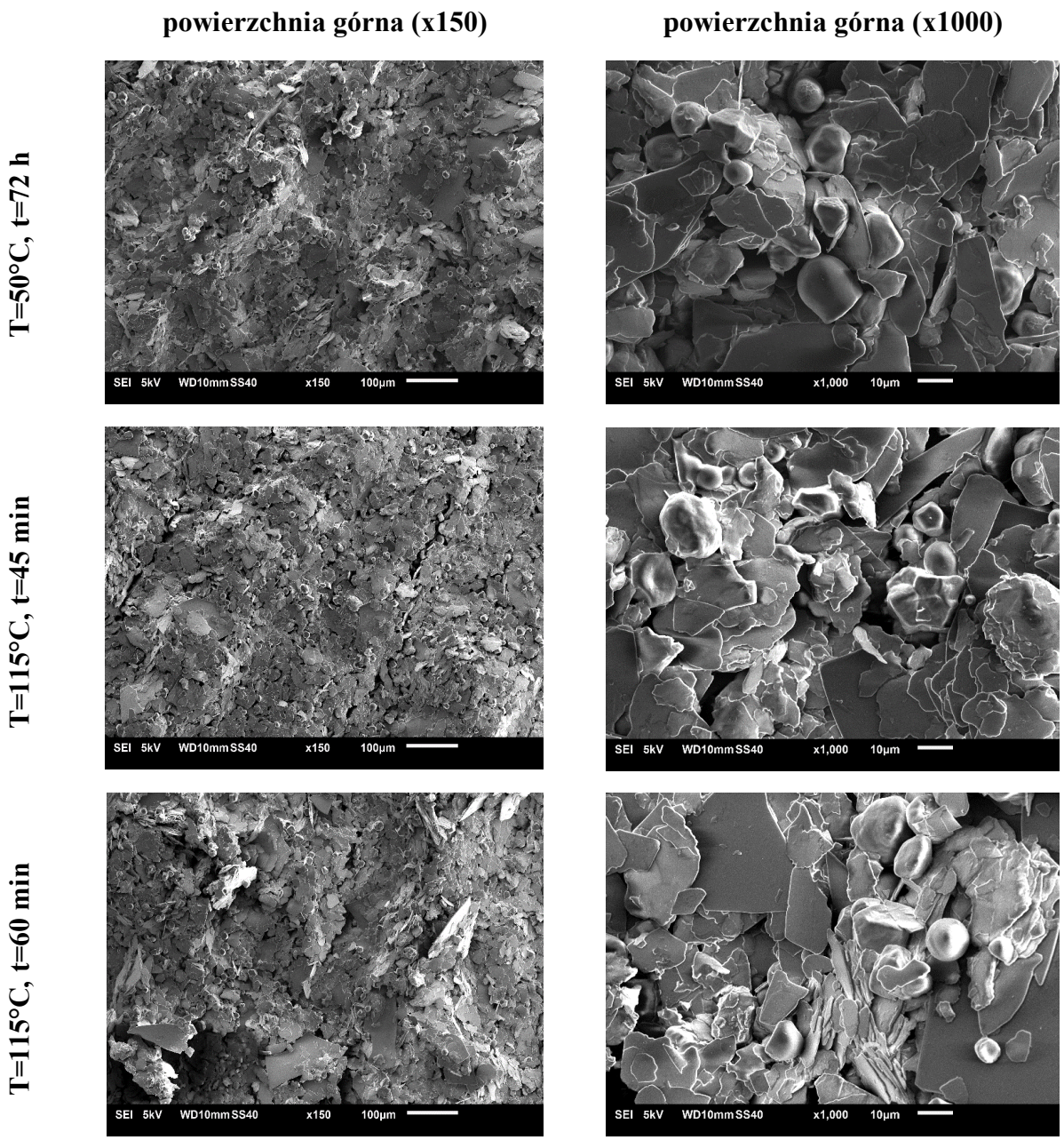


Rysunek 49*. Wpływ czasu suszenia w 115°C próbek PERŁA 6d i SKROBIA 3 na: A) ocenę aplikacyjno-sensoryczno-użytkową, B) ubytek masy próbek*

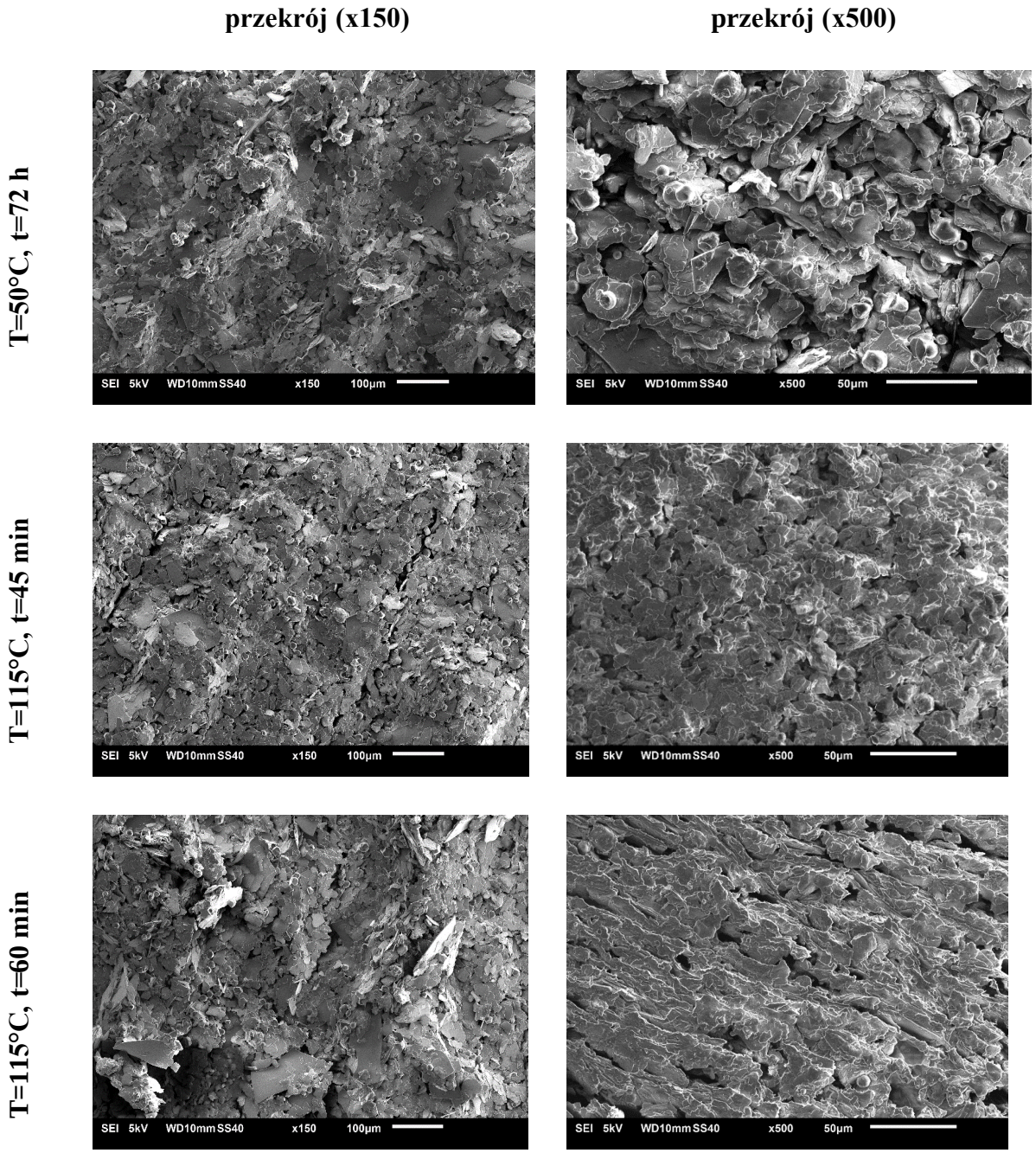
Ubytek masy po suszeniu (**Rysunek 49B**) układów ze skrobią i gumą ksantanową jest większy niż masy PERŁA 6d z krzemianem glinowo-magnezowym w roli zagęstnika. Prawdopodobnie, jest to spowodowane mocniejszym wiązaniem wody przez gumę ksantanową, a tym samym mniej efektywnym odsączaniem rozpuszczalnika podczas wtryskiwania masy. W warunkach procesu suszenia 115ºC, 45 minut nie odparowano całkowicie wody z próbki PERŁA 6d.

15.6.3. Analiza ułożenia surowców w próbkach ze skrobią

Na podstawie obrazów SEM próbki SKROBIA 3 (**Rysunek 50 i Rysunek 51**) można zauważyć, niezależnie od temperatury suszenia, że wyraźnie widoczne są cząstki sferyczne świadczące o obecności krzemionki amorficznej (C70LE). Ich obecność na powierzchni (**Rysunek 50**), jak i wewnątrz próbek nie poprawiła jednak właściwości aplikacyjnych. Prawdopodobnie jest to spowodowane zbyt ścisłą strukturą wyprasek po suszeniu w 115°C, co widoczne jest na obrazach przekroju próbek w powiększeniu x500 (**Rysunek 51**). Na obrazach SEM można zauważyć surowce o nieregularnej powierzchni. Zidentyfikowano skrobię kukurydzianą o poliedrycznej strukturze z ostrymi rogami oraz skrobię z tapioki w postaci podkówkowatych granul z jedną powierzchnią płaską. Na podstawie zdjęć w przekroju (**Rysunek 51**) wyraźnie widać, że na skutek suszenia w wysokiej temperaturze cząstki surowców o budowie płytkowej układają się warstwowo. Jest to związane z przeciwstawianiem się ruchom Browna i dążeniem cząstek do minimalizacji energii. Widoczne na zdjęciach puste przestrzenie (**Rysunek 51**, przekrój x500) prawdopodobnie wynikają z budowania przestrzennej struktury w obecności gumy ksantanowej.



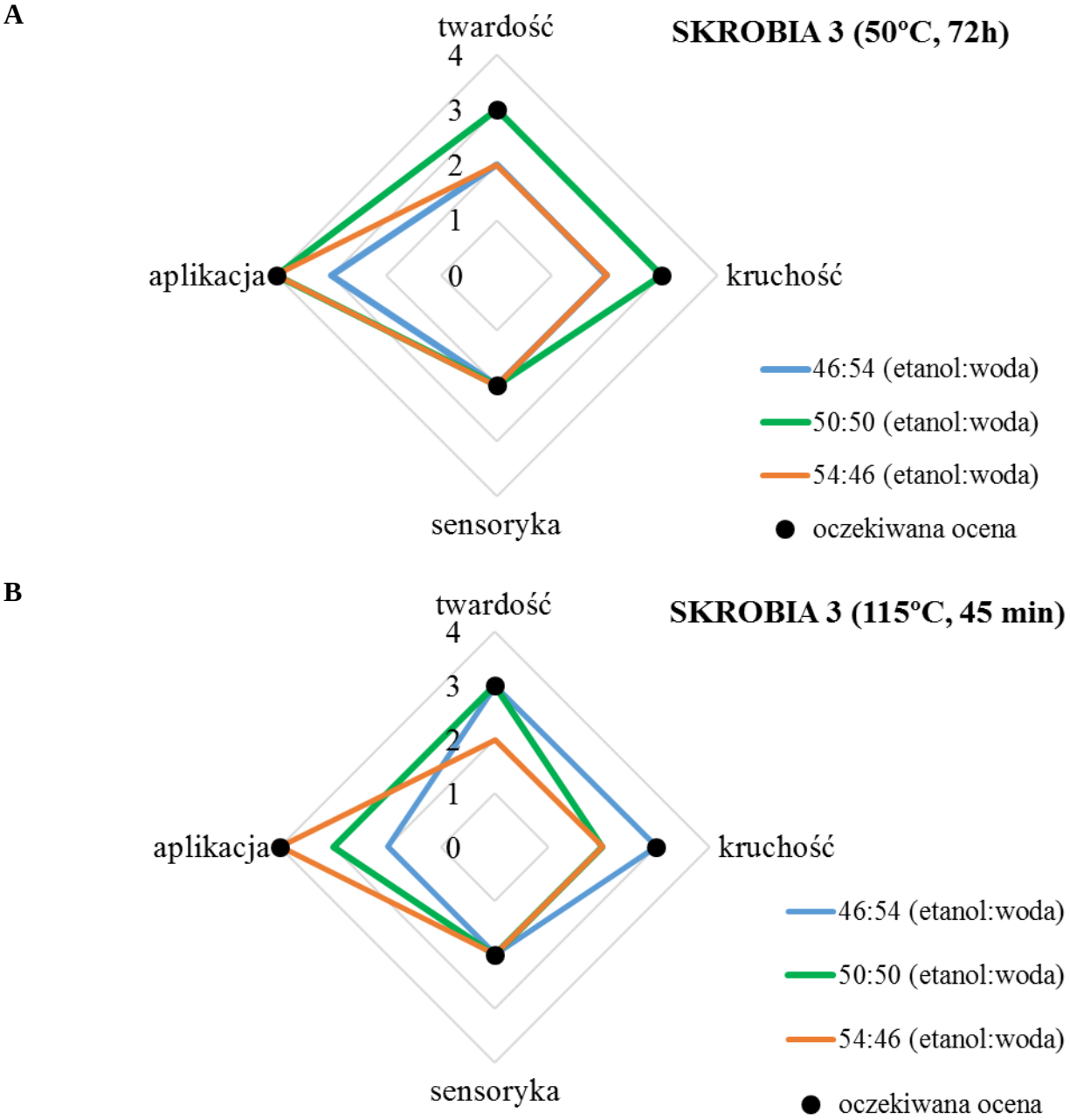
Rysunek 50. *Obrazy SEM powierzchni górnej próbki SKROBIA 3 w zależności od czasu i temperatury suszenia (mikroskop JSM-6010PLUS/LV InTouchScope™ Jeol)*



Rysunek 51. *Obrazy SEM przekroju próbki SKROBIA 3 w zależności od czasu i temperatury suszenia (mikroskop JSM-6010PLUS/LV InTouchScope™ Jeol)*

15.7. Wpływ etanolu na profil aplikacyjno-sensoryczno-użytkowy próbek ze skrobią i gumą ksantanową po suszeniu w temperaturze 50 i 115°C

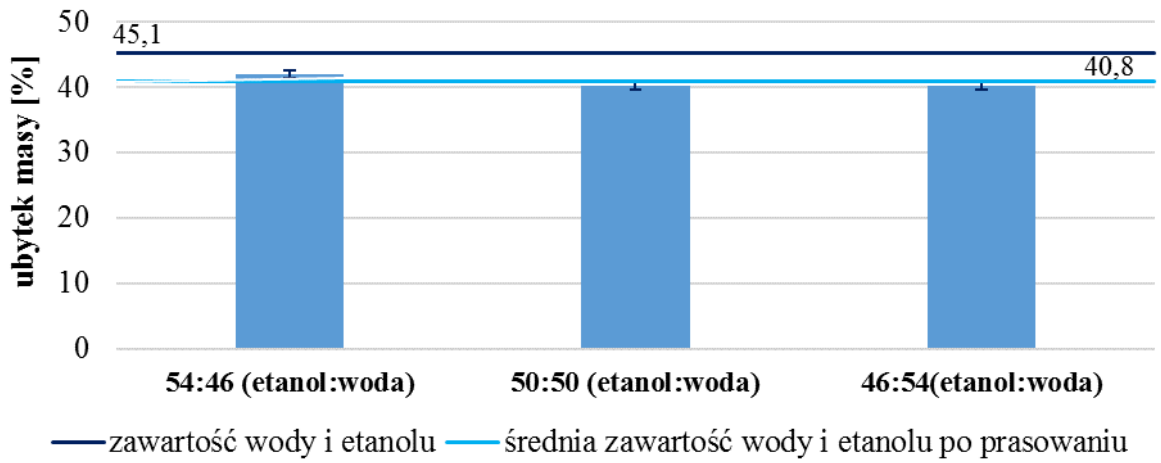
Etanol do fazy rozpuszczalnikowej mas z gumą ksantanową i skrobią kukurydzianą dodawano w trzech stosunkach etanolu do wody: 50:50 (SKROBIA 3a), 46:54 (SKROBIA 3b) oraz 54:46 (SKROBIA 3c). Próbka SKROBIA 3a ze stosunkiem etanol:woda 50:50 (w fazie rozpuszczalnikowej) uzyskała zadowalającą ocenę parametrów suszenia w 115°C przez 45 minut (**Rysunek 52**). Charakteryzowała się dużą twardością, nie kruszyła się i dobrze aplikowała się na skórę.



Rysunek 52. *Profil aplikacyjno-sensoryczno-użytkowy próbek SKROBIA 3 w zależności od temperatury suszenia wyprasek i zawartości etanolu w fazie rozpuszczalnikowej: A) 50°C, 72 h, B) 115°C, 45 min*

Z przeprowadzonych badań wynika, że zwiększenie ilości etanolu w stosunku do wody powoduje poprawę właściwości aplikacyjnych, natomiast jego zmniejszenie pogorsza te właściwości. W próbce ze stosunkiem etanol:woda 54:46 odnotowano także pogorszenie właściwości mechanicznych wyprasek. Próbki były mniej twarde i bardziej kruche. Aplikacja próbek mas ze stosunkiem etanol:woda 50:50 została gorzej oceniona po suszeniu w 115°C przez 45 minut, niż w 50°C przez 72 h. W wyższej temperaturze poprawie uległy także właściwości mechaniczne próbki ze stosunkiem etanol:woda 46:54.

Ubytek masy wszystkich próbek był zbliżony i wynosił ok. 40% (**Rysunek 53**). Efektywność odsączania rozpuszczalników z wyprasek SKROBIA 3a-c była bardzo niska w porównaniu do innych próbek. Może być to spowodowane bardzo silnym wiązaniem wody przez gumę ksantanową i skrobię w obecności etanolu. Możliwe jest także, że przyczyną są problemy związane z odpowiednim przyłożeniem ciśnienia prasowania (ograniczenia wynikające z wykorzystania prasy ręcznej).



Rysunek 53. *Ubytek masy po suszeniu w 115°C przez 45 min w zależności od stosunku zawartości etanol:woda w fazie rozpuszczalnikowej (SKROBIA 3)*

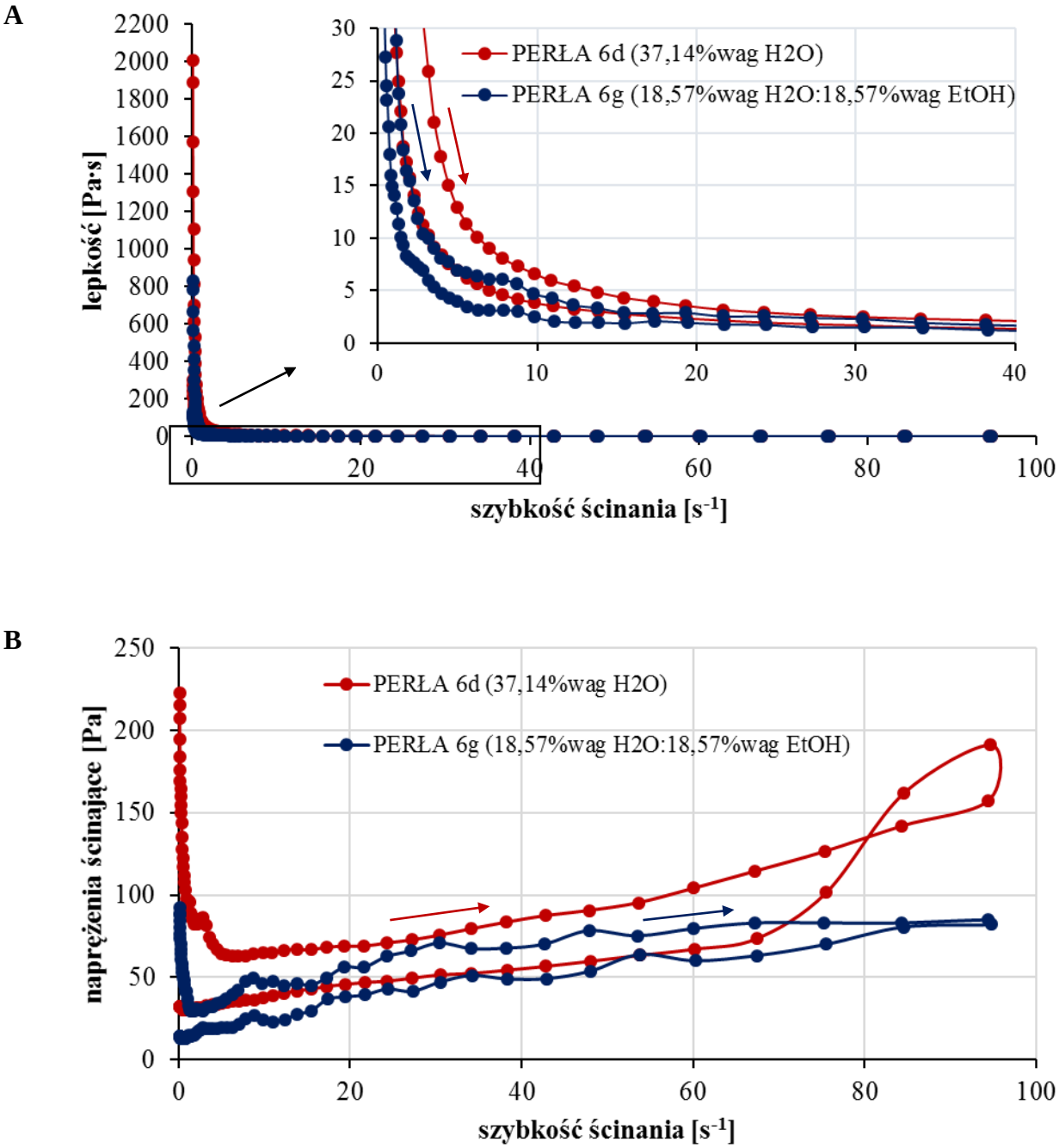
15.8. Porównawcza charakterystyka reologiczna otrzymanych zawiesin

Sprawdzono wpływ kluczowych etapów modyfikacji formulacji zawiesin kosmetycznych, na ich charakterystykę reologiczną. Przeprowadzono analizę porównawczą otrzymanych próbek.

15.8.1. Wpływ dodatku etanolu na właściwości reologiczne zawiesin kosmetycznych z krzemianem glinowo-magnezowym

Najbardziej istotny z punktu widzenia przeprowadzanych badań był stosunek etanolu do wody w fazie rozpuszczalnikowej równy 50:50. Na podstawie analizy krzywych lepkości (**Rysunek 54A**) stwierdzono, że etanol znacząco wpływa na obniżenie lepkości dynamicznej

zawiesiny w stosunku do mas zawierających tylko wodę przy niskich szybkościach ścinania. Obydwa rodzaje mas (z i bez etanolu) są płynami rozrzedzanymi ścinaniem. Niewielki wzrost lepkości przy 10 s^{-1} masy z dodatkiem etanolu (z 5,22 Pa w PERŁA 6d do 8,53 Pa w PERŁA 6g) prawdopodobnie wynika z przegrupowań wiązań wodorowych na skutek wprowadzenia alkoholu i zmian w ruchach reorientacyjnych cząsteczek wody i alkoholu.[54,183]



Rysunek 54. *Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas PERŁA 6d i PERŁA 6g o różnym składzie fazy rozpuszczalnikowej*

Krzywe płynięcia (**Rysunek 54B**) obu mas przy niskich szybkościach ścinania (poniżej 5 s^{-1}) wykazują znaczący spadek naprężeń ścinających, co wynika z stawianego oporu cząstek do utworzenia uporządkowanej struktury. Są to ciecze tiksotropowe. Krzywa płynięcia masy PERŁA 6g charakteryzuje się jednak mniejszą pętlą histerezy w stosunku do masy PERŁA 6d. Jej krzywa rosnąca znajduje się nad krzywą malejącą w całym zakresie szybkości ścinania. Świadczy to o jej łatwiejszym powrocie do stanu początkowego. Obie krzywe prędkości ścinania powyżej 5 s^{-1} mogą być opisane modelem Binghama. Zastosowanie etanolu w fazie rozpuszczalnikowej spowodowało spadek granicy płynięcia. W masie PERŁA 6g granica płynięcia jest równa 48,6 Pa, a w masie PERŁA 6d 58,46 Pa (**Tabela 49**).

Tabela 49. *Parametry reologiczne masy PERŁA 6d i PERŁA 6g w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika*

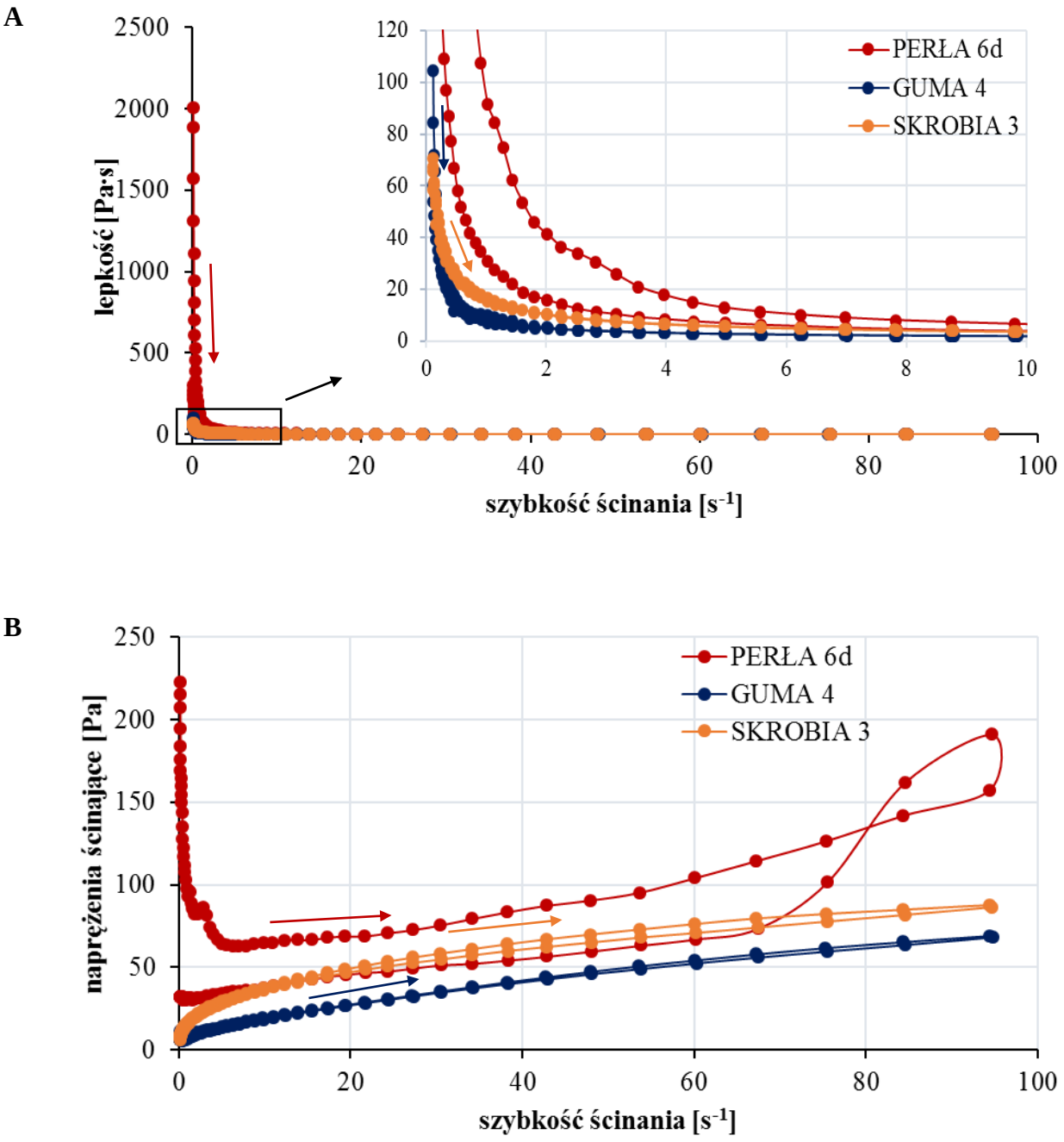
Masa		**PERŁA**	
		6d	**6g**
krzemian glinowo-magenezowy [$\%_{wag}$]		0,56	0,56
rozpuszczalnik	**woda [$\%_{wag}$]**	37,14	18,57
	etanol [$\%_{wag}$]	0	18,57
współczynnik podatności na ścinanie		-0,99	-1,12
lepkość przy 10 s^{-1} [Pa·s]		5,22	8,53
granica płynięcia [Pa]		58,46	48,60

15.8.2. Wpływ modyfikacji fazy zagęszczającej na właściwości reologiczne zawiesin

Modyfikacje fazy zagęszczającej pozytywnie wpłynęły na charakterystykę reologiczną otrzymanych zawiesin (**Tabela 50**). Zmiany w fazie zagęszczającej nie zmieniły charakteru mieszanin, są to ciecze rozrzedzane ścinaniem (**Rysunek 55A**).

Tabela 50. *Udział procentowy bazy proszkowej, rozpuszczalnika, zagęstnika i skrobi kukurydzianej w formualcjach PERŁA 6d, GUMA 4, SKROBIA 3*

Próbka	**baza proszkowa [$\%_{wag}$]**	**woda [$\%_{wag}$]**	**zagęstnik [$\%_{wag}$]**		**skrobia kukurydziana [$\%_{wag}$]**
			guma ksantanowa	**krzemian glinowo-magnezowy**	
PERŁA 6d	38,83	37,14	0	0,56	0
GUMA 4	38,89	37,29	0,15	0	0
SKROBIA 3	35,54	34,00	0,15	0	8,82



***Rysunek 55**. Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas PERŁA 6d, GUMA 4 i SKROBIA 3*

Wymiana zagęstnika z krzemianu glinowo-magnezowego (PERŁA 6d) na gumę ksantanową (GUMA 4) spowodowała spadek lepkości początkowej mieszaniny. Spadek zaobserwowano również po wprowadzeniu skrobi kukurydzianej do formulacji z gumą ksantanową (SKROBIA 3). Odwrotna zależność lepkości występuje natomiast przy szybkości ścinania 10 s^{-1}. W masie PERŁA 6d, GUMA 4 i SKROBIA 3 przyjmują one wartości odpowiednio 5,22; 2,20 i 3,85 Pa·s. Można na tej podstawie stwierdzić, że masy z krzemianem

glinowo-magnezowym są mniej podatne na rozrzedzanie ścinaniem. Wyższa wartość lepkości masy SKROBIA 3 w porównaniu do masy GUMA 4 może być spowodowana hamowaniem zjawiska retrogradacji skrobi poprzez odziaływania amylozy z gumą ksantanową.[108] Badane masy są cieczami tiksotropowymi. Na krzywych płynięcia (**Rysunek 55B**) widoczne są pętle histerezy. Różnią się jednak one przebiegiem. Największa i najbardziej nieregularna jest krzywa zawiesiny z krzemianem glinowo-magnezowym. Zawiesiny z gumą ksantanową charakteryzują się regularnym przebiegiem, a pojawiające się pętle histerezy są niewielkie. Przy niskich szybkości ścinania (poniżej 20 s^{-1}) przypominają swoim przebiegiem płyny newtonowskie. Pętla histerezy mieszaniny ze skrobią kukurydzianą (SKROBIA 3) jest większa niż mieszaniny z samą gumą ksantanową (GUMA 4). Jest to związane z oddziaływaniem skrobi z wodą i tworzeniem wiązań wodorowych. Te zawiesiny wykazują także zdolność powrotu do pierwotnego stanu, co jest istotne przy magazynowaniu masy.

Masy PERŁA 6d i GUMA 4 wykazują dobre dopasowanie do modelu Binghama. Wyznaczone granice płynięcia wynoszą odpowiednio 58,46 i 10,15 Pa (**Tabela 51**). Duża wartość granicy płynięcia masy z krzemianem glinowo-magnezowym (PERŁA 6d) świadczy o zdecydowanie bardziej sztywnej strukturze, co oznacza, że zawieszone cząstki silnie ze sobą oddziaływują. Masa SKROBIA 3 także posiada granicę płynięcia, lecz jej krzywą płynięcia lepiej charakteryzuje potęgowy model Herschela-Bulkleya pozwalający na uwzględnienie zarówno właściwości pseudoplastycznych i plastyczno-lepkich. Odkształcenie tej masy występuje powyżej naprężenia granicznego 6,49 Pa. Małe granice płynięcia mas GUMA 4 oraz SKROBIA 3 ułatwiają pompowanie masy do maszyny wtryskującej.

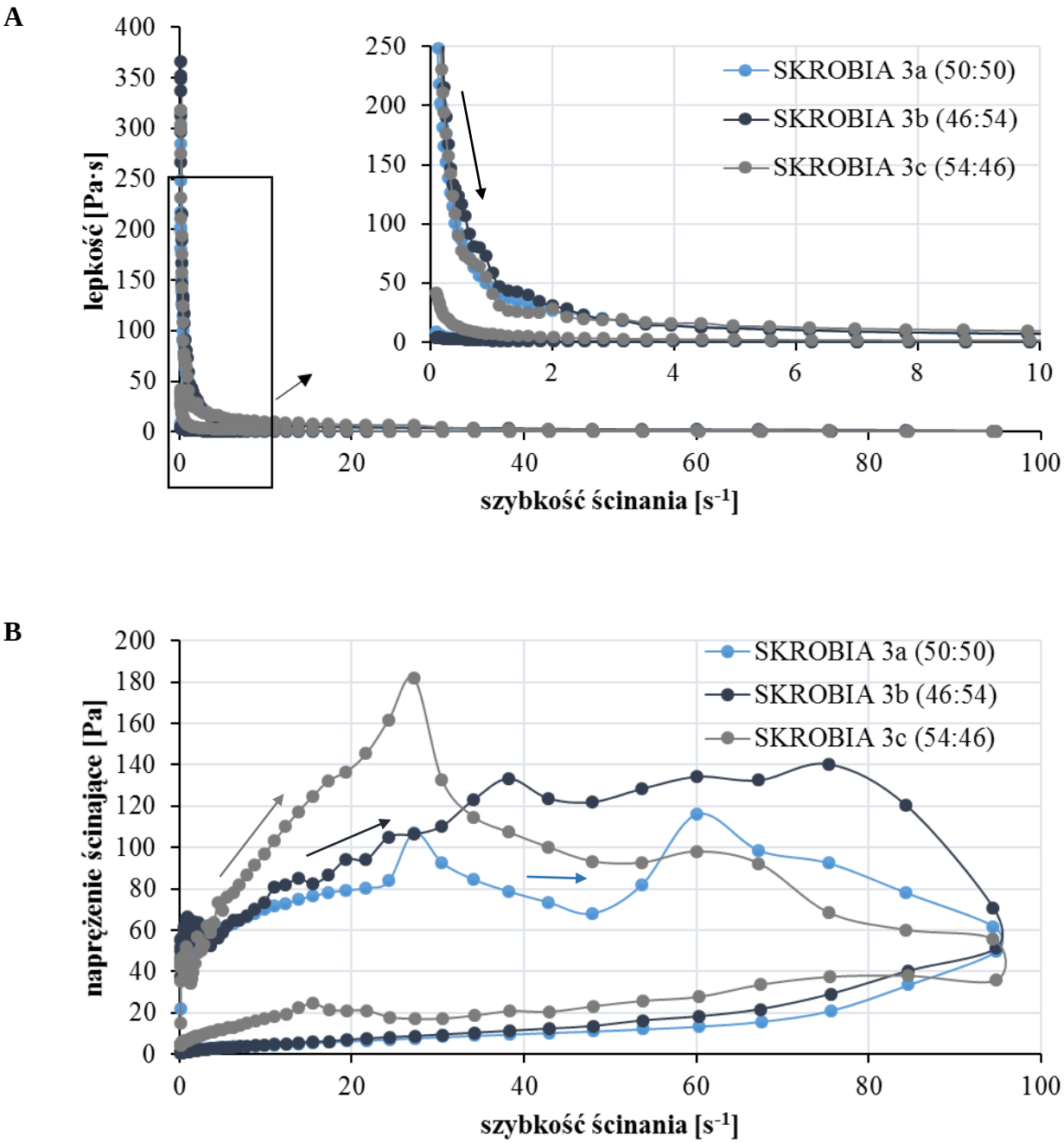
Tabela 51. *Parametry reologiczne mas PERŁA 6d, GUMA 4 i SKROBIA 3*

Masa	PERŁA 6d	GUMA 4	SKROBIA 3
współczynnik podatności na ścinanie	-0,99	-0,70	-0,63
lepkość przy 10 s^{-1} [Pa·s]	5,22	2,20	3,85
granica płynięcia [Pa]	58,46	10,15	6,49

15.8.3. Wpływ dodatku etanolu na właściwości reologiczne zawiesin ze skrobią i gumą ksantanową

Ze względu na zadowalające właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych próbek osiągnięte w masach z gumą ksantanową i skrobią kukurydzianą w fazie zagęszczającej oraz mieszaniną wody i etanolu w fazie rozpuszczalnikowej przeprowadzono pomiary reologiczne mas o różnym stosunku etanol:woda. Masy SKROBIA 3a–c różniły się między sobą tylko składem fazy

rozpuszczalnikowej. Zmiana stosunku etanol:woda nie wpływa na zmianę charakterystyki reologicznej mas. Są to masy rozrzedzane ścinaniem o właściwościach tiksotropowych.



Rysunek 56. *Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas SKROBIA 3a−c z dodatkiem skrobi kukurydzianej o różnym składzie fazy rozpuszczalnikowej (etanol:woda)*

Krzywe lepkości (**Rysunek 56A**), niezależnie od stosunku etanol:woda w fazie rozpuszczalnikowej, były do siebie zbliżone. Lepkości przy 10 s^{-1} mas SKROBIA 3a−c wynosiły odpowiednio 6,81; 8,27; 7,70 Pa·s. Przy równym stosunku etanol:woda zawiesina

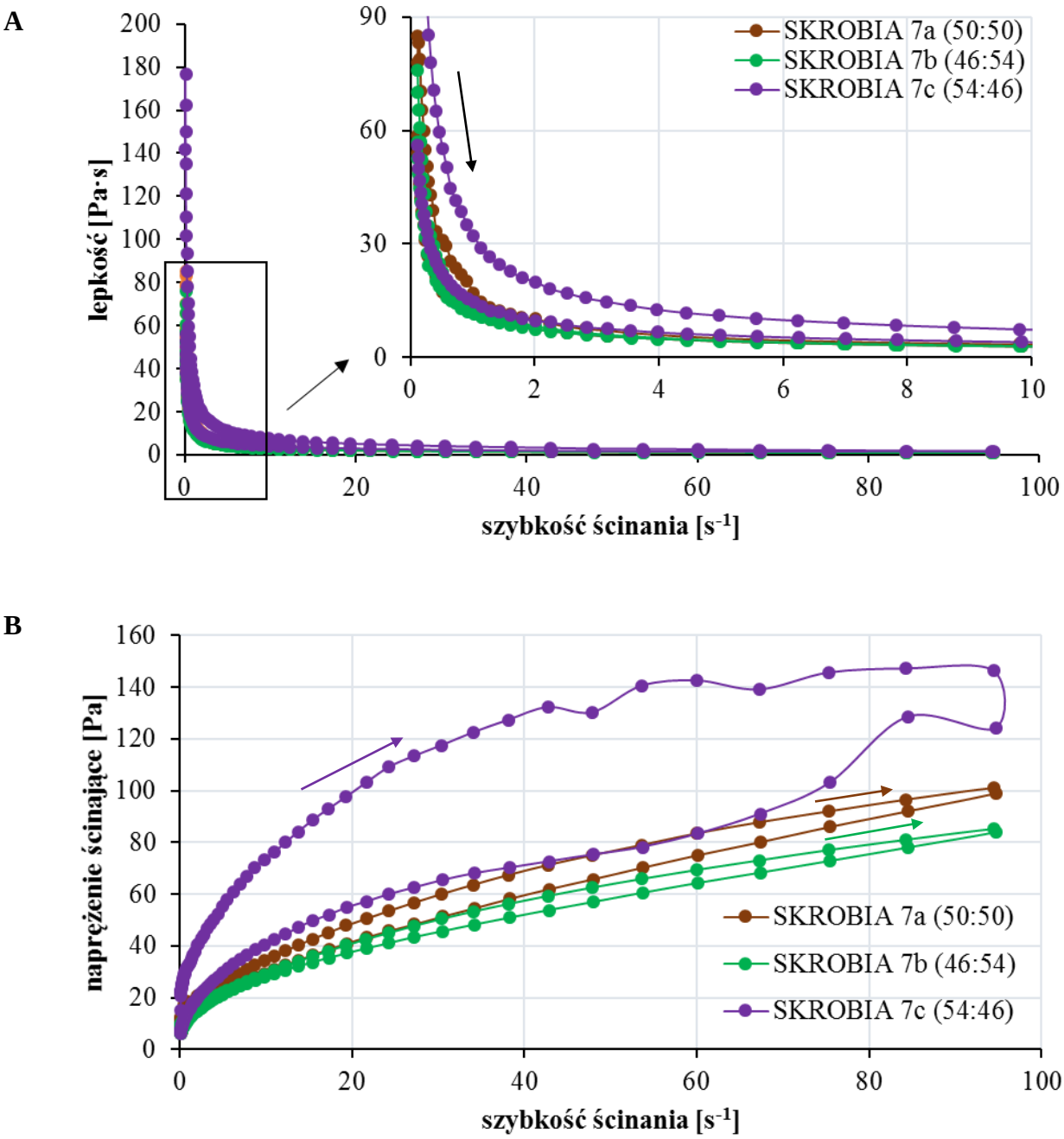
najszybciej przyjmowała uporządkowaną strukturę, łatwiej ulegała rozrzedzaniu po wpływem ścinania. Krzywe płynięcia (**Rysunek 56B**) mają granice płynięcia i charakteryzują się dużymi pętlami histerezy o bardzo nieregularnym przebiegu. Wskazuje to na niehomogeniczność badanych zawiesin i ich tendencję do samoorganizacji. Masa SKROBIA 3a ma najniższą granicę płynięcia równą 21,96 Pa (**Tabela 52**). Zarówno wzrost, jak i spadek ilości etanolu w stosunku do wody powodował zwiększenie granicy płynięcia. W masie SKROBIA 3b przyjęła wartość 53,00 Pa, a w masie SKROBIA 3c 40,61 Pa. Łatwiejsze określenie parametrów wtrysku masy byłoby w masie SKROBIA 3a. W masach ze stosunkiem etanol:woda 50:50 (SKROBIA 3a) oraz 54:46 (SKROBIA 3c) widoczne są chwilowe wzrosty naprężenia ścinającego. Ekstrema przy szybkościach ścinania 27 s^{-1} oraz 60 s^{-1} prawdopodobnie są wynikiem uwolnienia cząsteczek rozpuszczalnika z wiązań wodorowych. Może to być spowodowane agregowaniem cząstek gumy ksantanowej. Proces ten prowadzi do nierównomiernie rozłożonej struktury żelowej fazy zagęszczającej w objętości zawiesiny. Odpychające oddziaływania pomiędzy gumą ksantanową i etanolem prowadzą do wydostania się wody z powstałych agregatów. Zjawisko wydzielania płynu z cząstek zawieszonych w żelu nazywane jest synerezą. Na podstawie krzywych płynięcia zaobserwowano także, że masa SKROBIA 3c, w przeciwieństwie do mas SKROBIA 3a i b, nie wykazuje efektu „false-body". Można więc przypuszczać, że przy mniejszej zawartości etanolu w stosunku do wody badane zawiesiny tracą właściwości plastycznie tiksotropowe, tzn. tracą swą plastyczność pod wpływem dużych naprężeń ścinających.

Tabela 52. *Parametry reologiczne mas SKROBIA 3a−c*

Masa	**SKROBIA 3**		
	a	**b**	**c**
stosunek etanol:woda	50:50	46:54	54:46
współczynnik podatności na ścinanie	-0,85	-0,85	-0,82
lepkość przy 10 s^{-1} [Pa·s]	6,81	8,27	7,70
granica płynięcia [Pa]	21,96	53,00	40,61

Analogicznie badania przeprowadzono na masach SKROBIA 7a−c, których formulacja różniła się od formulacji SKROBIA 3a−c zwiększoną ilością gumy ksantanowej z 0,15 do 0,30%$_{wag}$. Na podstawie krzywych lepkości (**Rysunek 57A**) stwierdzono, że są to ciecze rozrzedzane ścinaniem charakteryzujące się niższymi lepkościami początkowymi niż odnotowane

na krzywych lepkości mas SKROBIA 3a–c (**Tabela 52**). Niższe są również lepkości przy 10 s^{-1}, które w masach SKROBIA 7a–c przyjmują odpowiednio wartości: 3,91; 3,24; 7,40 Pa (**Tabela 53**).



Rysunek 57. *Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas SKROBIA 7a–c z dodatkiem skrobi kukurydzianej o różnym składzie fazy rozpuszczalnikowej (etanol:woda)*

Mimo wyższego stężenia gumy ksantanowej nie zaobserwowano powstawania większych oporów podczas mieszania. Na krzywych płynięcia (**Rysunek 57B**) widoczne są pętle histerezy świadczące o charakterze tiksotropowym zawiesin. Charakteryzują się bardziej regularnym przebiegiem niż otrzymane w masach SKOBIA 3a–c (**Rysunek 56**). Związane

jest to z stabilizowaniem powstałych pseudo-żeli skrobiowych przez zwiększoną zawartość gumy ksantanowej. Pętla histerezy zwiększa się wraz ze wzrastającą ilością etanolu w stosunku do wody. Krzywa płynięcia masy SKROBIA 7c, w której jest najwięcej etanolu, przybiera nieregularny przebieg. Granice płynięcia (**Tabela 53**) mas SKROBIA 7a–c wyznaczone za pomocą modelu Binghama są zbliżone i wynoszą odpowiednio 18,64; 15,22 oraz 20,55 Pa. Wartości te są niższe niż w masach SKROBIA 3a–c (**Tabela 52**), co wskazuje na stawianie mniejszego oporu podczas wtrysku masy. Każda z mas charakteryzuje się zdolnością powrotu do stanu pierwotnego.

Tabela 53. *Parametry reologiczne mas SKROBIA 7a–c*

Masa	**SKROBIA 7**		
	a	**b**	**c**
stosunek etanol:woda	50:50	54:46	46:54
współczynnik podatności na ścinanie	-0,67	-0,70	-0,68
lepkość przy 10 s^{-1} [Pa·s]	3,91	3,24	7,40
granica płynięcia [Pa]	18,64	15,22	20,55

16. Badanie stabilności termicznej próbek

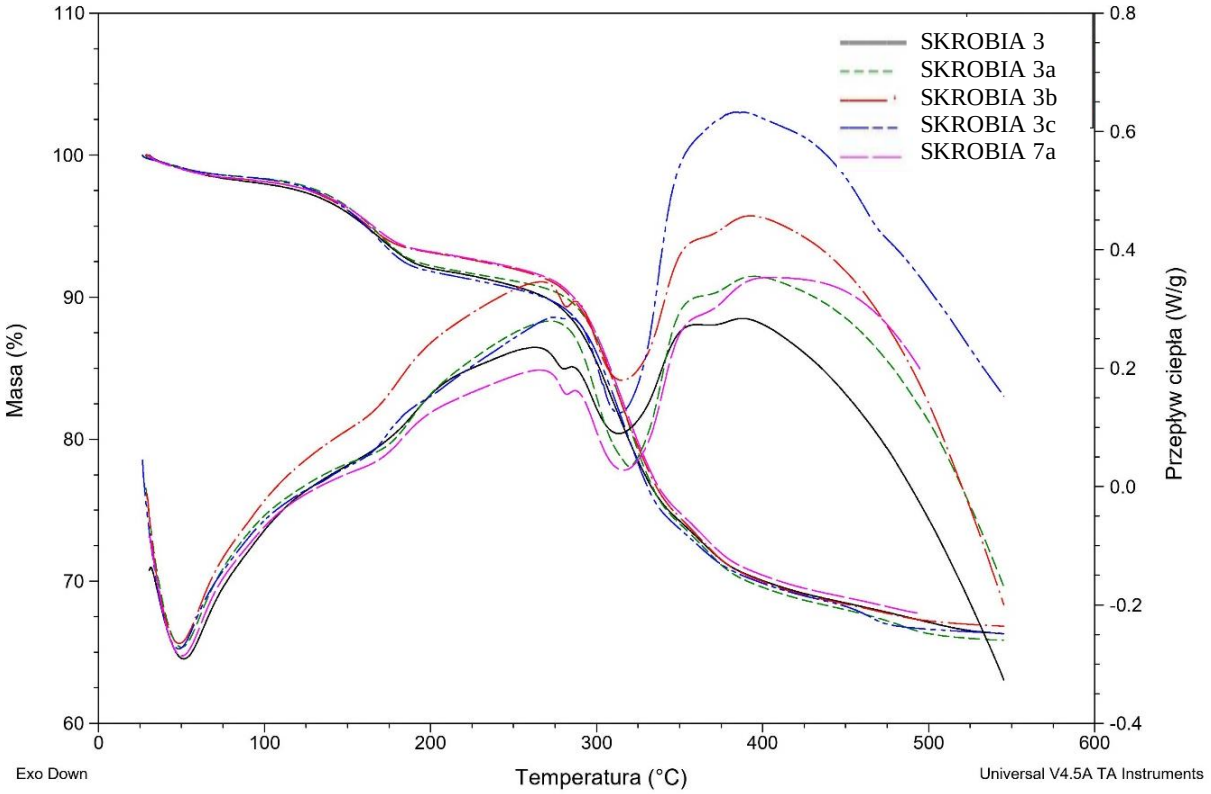
Sprawdzenie wpływu składu formulacji na stabilność termiczną próbek zbadano za pomocą analizy termicznej przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej połączonej z termograwimetrią. Do badań wybrano próbki otrzymane z mas o różnym składzie fazy rozpuszczalnikowej (SKROBIA 3, SKROBIA 3a–c) i dodatkowo sprawdzono wpływ zawartości zagęstnika w zestawieniu z masą SKROBIA 7a (**Tabela 54**). Na podstawie otrzymanych termogramów (**Rysunek 58**) można stwierdzić, że wprowadzane modyfikacje do formulacji w poddanych badaniom próbkom nie wpływają znacząco na ich stabilność termiczną. W ramach podjętych prac maksymalna temperatura, jaką zastosowano do suszenia wyprasek wynosiła 150ºC. W tej temperaturze obserwuje się niewielki ubytek masy, stały we wszystkich badanych próbkach. Jest to związane z odparowaniem resztek lotnych rozpuszczalników obecnych w formulacji. Całkowite odparowanie wody i etanolu i innych lotnych składników obserwuje się w temperaturze 170ºC, gdzie widoczny jest gwałtowny ubytek masy. Jest on mniejszy w masie SKROBIA 3a (ze stosunkiem etanol:woda równym 50:50) oraz SKROBIA 3c (ze stosunkiem etanol:woda równym 54:46). Prawdopodobnie jest to spowodowane niższą temperaturą wrzenia etanolu przyczyniającą się do większego odparowania lotnych składników na etapie suszenia wyprasek. Wskazuje to na wpływ dodatku etanolu na zwiększenie wydajności procesu suszenia, a tym samym porowatość

próbek. W przedziale temperatur 290−450ºC obserwuje się największy ubytek masy. Rozkładowi ulegają frakcje olejowe obecne w objętości próbek (olej rycynowy i izononanonian izononatylu).

Rozwarstwienia w obszarach występowania przemian fazowych widoczne na termogramach DSC wskazują na brak homogeniczności składu badanych próbek. W obszarze temperatur 25–100ºC efekt egzotermiczny jest skutkiem chłodzenia próbek do początkowej temperatury prowadzenia analizy. Przemiana endotermiczna w obszarze 100−300ºC wynika z parowania rozpuszczalników, rozkładu lżejszych frakcji olejowych, oleju rycynowego i izononanonianu izononatylu, a także rozkładu polisacharydów. Powyżej temperatury 300ºC efekt endotermiczny pochodzi od przemian topnienia cięższych frakcji lepiszcza (dimetikonu) oraz pokrycia pigmentów perłowych. Niepokrywanie się krzywych na termogramach związane jest z przemianami skrobi w różnych środowiskach. W temperaturze do 200°C zostaje usunięta wilgoć z granul skrobi. Woda związana fizycznie zostaje usunięta w zakresie 202–270ºC. W 210–220°C cząsteczki skrobi przyjmują formę amorficzną. Od 280 do 360°C rozpoczyna się degradacja grup hydroksylowych. Wtedy termiczna kondensacja między grupami hydroksylowymi łańcuchów skrobi rozpoczyna tworzenie fragmentów eterowych uwalniając cząsteczki wody. Skutkuje to powstawaniem wiązania C=C lub degradacją pierścienia glikozydowego.[184,185] Większe efekty endotermiczne w masach z dodatkiem etanolu powyżej 300ºC potwierdzają jego wpływ na przejście z krystalicznej struktury podwójnej helisy amylopektyny w strukturę amorficzną skutkujący większą ilością zaabsorbowanej wody.[88,99] Powyżej 400ºC następuje termiczny rozkład związków organicznych i karbonizacja.[184]

Tabela 54. *Udział rozpuszczalnika i substancji zagęszczających w formulacjach poddanych analizie DSC-TGA*

		SKROBIA				
		3	**3a**	**3b**	**3c**	**7a**
guma ksantanowa [%$_{wag}$]		0,15	0,15	0,15	0,15	0,30
faza rozpusz-czalnikowa	**woda [%$_{wag}$]**	34,00	17,00	18,36	15,64	17,19
	etanol [%$_{wag}$]	0	17,00	15,64	18,36	17,19
skrobia kukurydziana [%$_{wag}$]		8,82	8,82	8,82	8,82	8,83



Rysunek 58. *Termogramy DSC-TGA próbek SKROBIA 3, SKROBIA 3a−c, SKROBIA 7a*

W celu dokładniejszego sprawdzenia wpływu rozpuszczalników i zagęstników w opracowywanej formulacji na efektywność procesów odsączania rozpuszczalnika oraz suszenia wyprasek przeprowadzono analizę TGA układów pseudo-żelowych tworzonych przez gumę ksantanową w wodzie z i bez dodatku skrobi kukurydzianej oraz etanolu (**Tabela 55**).

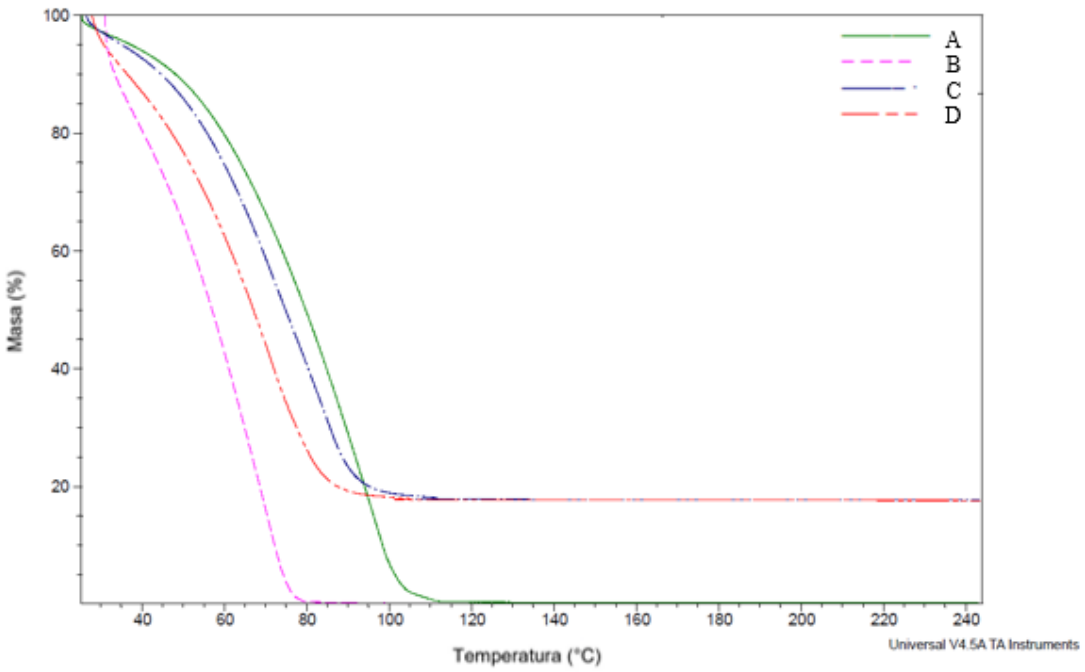
Tabela 55. *Skład układów hydrokolidowych gumy ksantanowej poddanych analizie TGA*

	A	**B**	**C**	**D**
guma ksantanowa [%$_{wag}$]	0,40	0,31	0,33	0,26
woda demineralizowana [%$_{wag}$]	99,33	60,81	82,73	51,33
etanol [%$_{wag}$]	0,00	38,64	0,00	32,61
skrobia kukurydziana [%$_{wag}$]	0,00	0,00	17,00	15,59

W każdej z mas wzrost temperatury na krzywych termograwimetrycznych przejawia się gwałtownym ubytkiem masy poniżej 100ºC (**Rysunek 59**). W masach A i B (bez dodatku skrobi) ubytek masy wynosi ponad 99%, co wynika z całkowitego odparowania lotnych rozpuszczalników i pozostania gumy ksantanowej w naczynku pomiarowym. Ubytek masy na poziomie ponad 80% w masach C i D wynika z pozostania skrobi kukurydzianej i gumy ksantanowej. Otrzymane krzywe termograwimetryczne różnią się między sobą nachyleniem,

a tym samym przesuwa się temperatura całkowitego odparowania lotnych rozpuszczalników. Najszybciej, w 77ºC, odparowaniu uległy lotne frakcje z masy B, gdzie obecne były woda i etanol. W przypadku, gdy do układu woda:etanol dodano skrobię kukurydzianą (masa D) temperatura całkowitego odparowania rozpuszczalnika wynosi ok. 100ºC. Guma ksantanowa jest hydrokoloidem o właściwościach wiążących wodę. Dodatek etanolu wpływa na destabilizację powstałych układów pseudo-żelowych poprzez zmniejszenie oddziaływań międzycząsteczkowych między gumą ksantanową a wodą. W konsekwencji temperatura potrzebna do odparowania rozpuszczalników zmniejsza się. Podobną zależność obserwuje się w obecności skrobi kukurydzianej. W układach zawierających wodę i etanol temperatura ich całkowitego odparowania przesuwa się w kierunku niższych wartości.

Dodatek skrobi kukurydzianej zwiększa trwałość układów guma ksantanowa − woda. Temperatura całkowitego odparowania rozpuszczalników z masy C wynosiła 88ºC, a więc była o 11ºC wyższa niż w masie D. Z punktu widzenia przeprowadzania procesu technologicznego otrzymywania kosmetyków prasowanych z zawiesin obniżenie trwałości układu zagęstnik – rozpuszczalnik pozytywnie wpływa na etapy formowania wyprasek poprzez zwiększenie efektywności odsączania rozpuszczalnika przez taśmy odsączające. Również obniżenie temperatury suszenia wpływa na skrócenie czasu suszenia wyprasek oraz obniżenie kosztów dostarczania energii do szaf grzewczych.



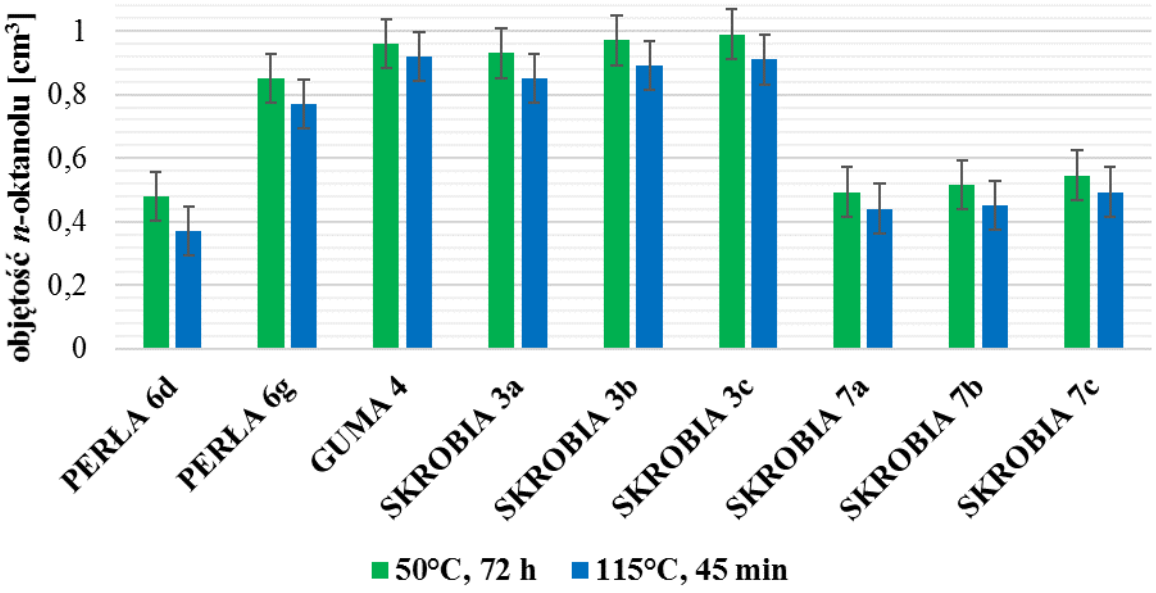
Rysunek 59. *Krzywe termograwimetryczne badanych układów hydrokoloidowych gumy ksantanowej A−D: A - guma ksantanowa+woda, B - guma ksantanowa+woda+etanol, C - guma ksantanowa+woda+skrobia, D - guma ksantanowa+woda+etanol+skrobia*

17. Właściwości otrzymanych próbek

Przeprowadzono analizę otrzymanych próbek. Analizie poddano wybrane próbki po suszeniu w 115ºC przez 45 minut. Sprawdzano powinowactwo do skóry (zwilżalność *n*-oktanolem), nasiąkliwość różnymi rozpuszczalnikami, porowatość i ocenę aplikacyjno-sensoryczną próbek.

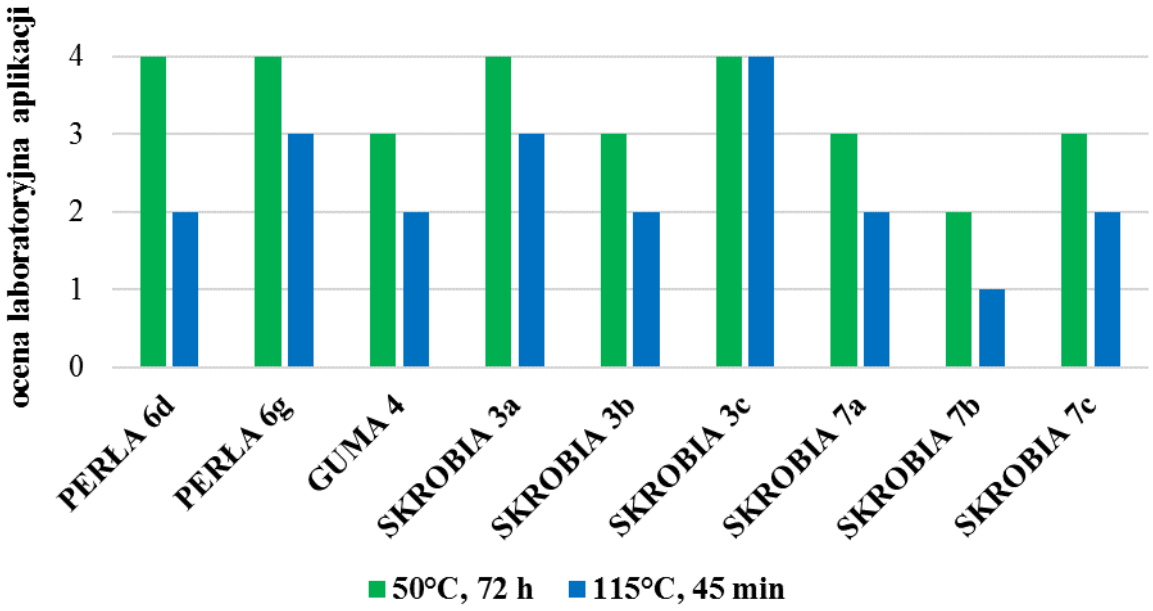
17.1. Powinowactwo do skóry (zwilżalność próbek *n*-oktanolem)

Na podstawie uzyskanych wyników zwilżalności próbek *n*-oktanolem w zależności od ilości i rodzaju rozpuszczalnika oraz zagęstnika (próbek suszonych w 50 i 115°C) stwierdzono, że największy wpływ na powinowactwo do skóry próbek ma zawartość zagęstnika w formulacji (**Rysunek 60**). Próbki z 0,15% gumy ksantanowej (SKROBIA 3a−c), wchłonęły ok. 2 razy mniej *n*-oktanolu niż próbki z 0,30% gumy ksantanowej (SKROBIA 7a−c). Najprawdopodobniej jest to wynikiem powiązanym z porowatością oraz z charakterem lipofilowym wnętrza próbki. Lepsze właściwości lipofilowe wnętrza wykazują próbki o większej porowatości. Porowatość wnętrza próbki jest parametrem kluczowym w ocenie zwilżalności *n*-oktanolem, mniej istotne są oddziaływania dyspersyjne pomiędzy hydrofobowymi surowcami znajdującymi się w próbce a łańcuchem alkilowym *n*-oktanolu.



Rysunek 60. *Objętość n-oktanolu wchłonięta przez próbki podczas badania właściwości lipofilowych ich wnętrza*

Porównanie wyników właściwości lipofilowych wnętrza próbek określanych przy użyciu *n*-oktanolu z wynikami analizy sensorycznej (**Rysunek 61**) nie pozwalają jednoznacznie stwierdzić zasadności używania tej metody do oceny aplikacji na skórze kosmetyków. Metoda zdecydowanie lepiej sprawdza się przy ocenie próbek suszonych w temperaturze 115ºC. W tej temperaturze można znaleźć korelacje między wpływem zmian formulacyjnych na właściwości próbek w przypadku próbek PERŁA 6d→PERŁA 6g (po dodaniu etanolu do fazy rozpuszczalnikowej w masie z krzemianem glinowo-magnezowym) oraz SKROBIA 3a−c→SKROBIA 7a−c (zmiana ilości gumy ksantanowej). Metoda ta nie sprawdziła się przy określaniu wpływu zmian stosunku rozpuszczalników. Może to być spowodowane za małą istotnością zmiany rozpuszczalnika w całej formulacji.

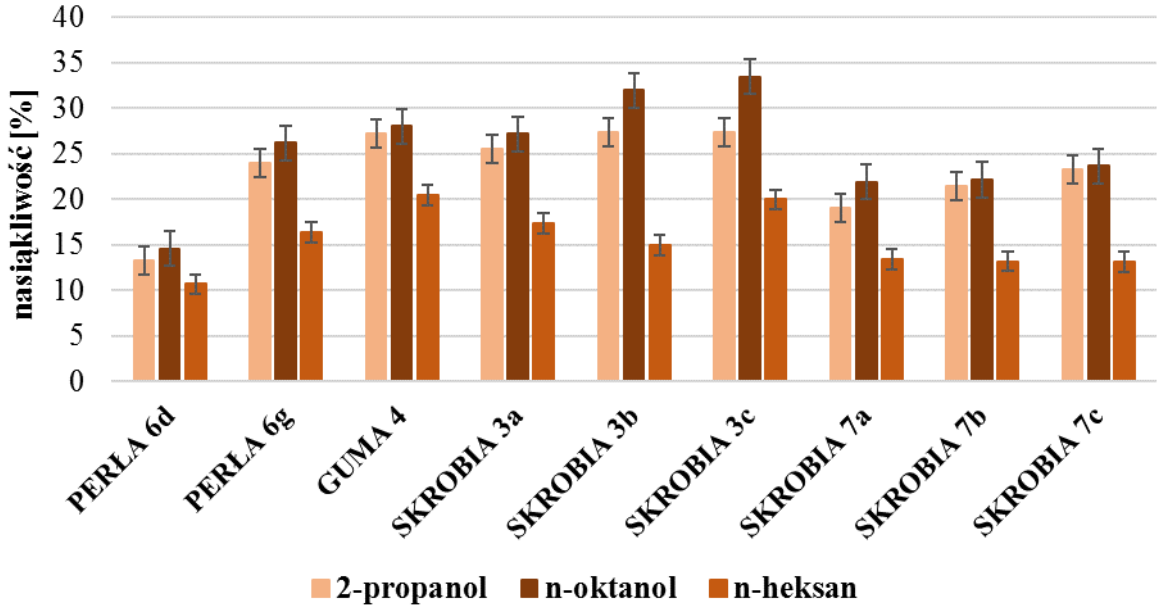


Rysunek 61. *Ocena właściwości aplikacyjnych wybranych próbek*
(1 – brak aplikacji, 2 – średnia, 3 – dobra, 4 – bardzo dobra)

17.2. Nasiąkliwość masowa próbek

Badania nasiąkliwości próbek w rozpuszczalnikach o różnej polarności (**Rysunek 62**) wskazują na ich polarny charakter. Wszystkie próbki charakteryzują się większą nasiąkliwością w 2-propanolu niż w *n*-heksanie. We wszystkich próbkach występuje zależność, w której właściwości lipofilowe są lepsze w próbkach suszonych w 50°C przez 72 h niż w 115°C przez 45 minut. Ponownie jest to związane z porowatością próbek. Warto przy tym zaznaczyć, że większą różnicę pomiędzy właściwościami lipofilowymi danej formulacji, suszonej w różnych temperaturach, zauważa się w próbkach zawierających w fazie zagęszczającej krzemian glinowo-magnezowy (PERŁA 6d oraz PERŁA 6g). Wzrost temperatury suszenia powoduje prawdopodobnie, że cząstki surowców w formulacjach

z krzemianem glinowo-magnezowym bez dodatku skrobi zbliżają się do siebie w większym stopniu. Przeprowadzone badanie pozwala również przypuszczać, że przewaga etanolu w fazie rozpuszczalnikowej wpływa na poprawę właściwości aplikacyjnych próbek. Wskazuje na to największa objętość wchłoniętego *n*-oktanolu przez próbki SKROBIA 3c (rozpatrując próbki SKROBIA 3a−c) oraz SKROBIA 7c (rozpatrując próbki SKROBIA 7a−c). Odnotowane różnice próbek o różnych stosunkach etanol:woda są jednak niewielkie.



Rysunek 62. *Nasiąkliwość masowa próbek wobec rozpuszczalników o różnej polarności*

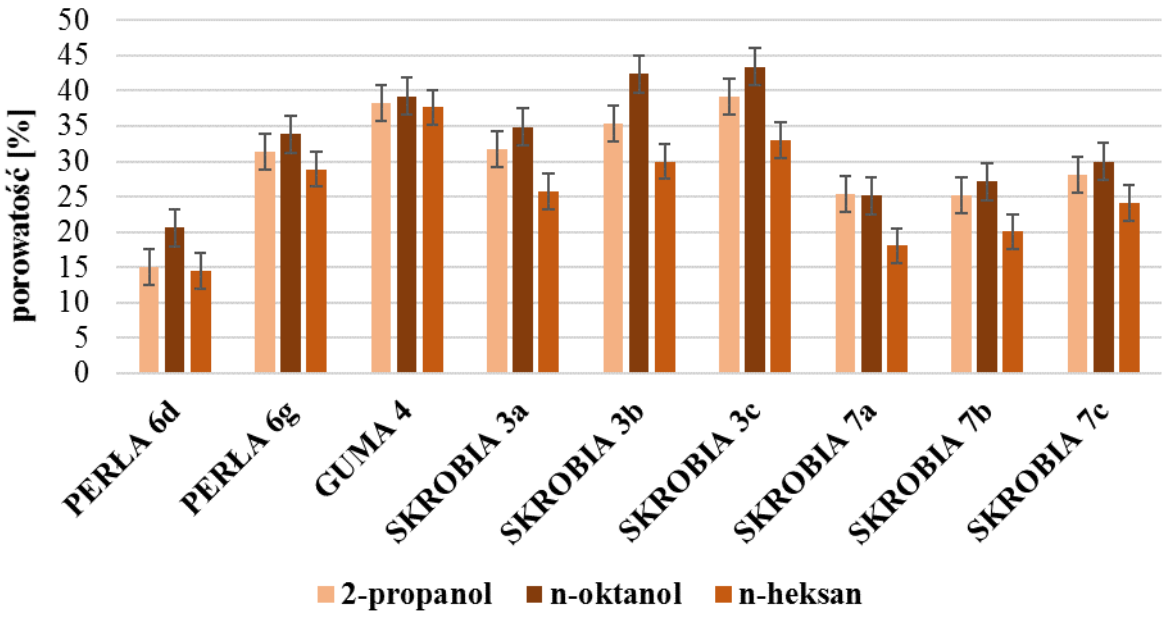
17.3. Porowatość próbek

Porowatość próbek jest istotnym parametrem w ocenie wyprasek, ponieważ można ją powiązać zarówno z aspektami aplikacyjno-sensorycznymi, jak i użytkowymi. Próbki o większej porowatości potencjalnie powinny charakteryzować się lepszym nabieraniem na pędzel kosmetyczny i przyjemniejszym odczuciem aplikacyjnym, jednocześnie posiadając gorszą wytrzymałość na wstrząsy. Mniej zwarta struktura próbek sprzyja powstawaniu pęknięć.

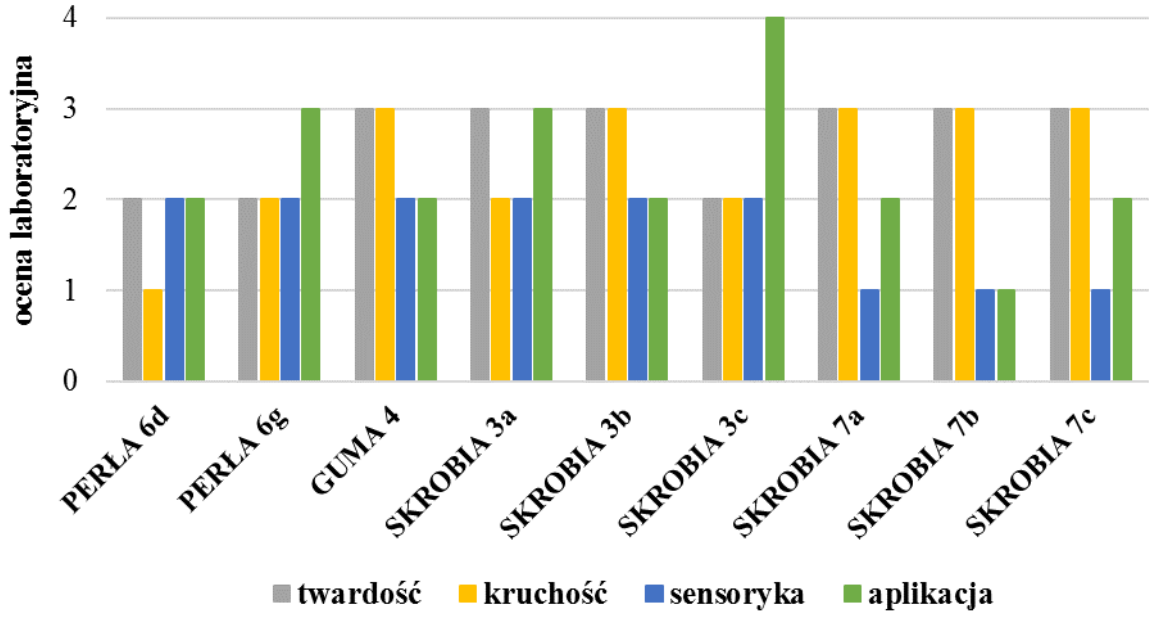
Wyniki badań (**Rysunek 63**) po pierwsze pokazują, że wymiana wody w fazie rozpuszczalnikowej na mieszaninę wody i etanolu w stosunku 50:50 (próbka PERŁA 6d→PERŁA 6g) wpływa na zwiększenie porowatości próbek. Cząsteczki wody wchodzą w przestrzenie pomiędzy cząsteczkami etanolu i po odparowaniu rozpuszczalników tworzą się pory o większej objętości. Zmiana zagęstnika z krzemianu glinowo-magnezowego na gumę ksantanową (PERŁA 6d→GUMA 4) w formulacjach z wodą w fazie rozpuszczalnikowej powoduje zwiększenie porowatości próbek. Hydrokoloidy powstałe po zastosowaniu w fazie zagęszczającej gumy ksantanowej także powodują, że mniej rozpuszczalnika jest odsączane

z kształtki na etapie wtryskiwania masy. Powstałe struktury są trwalsze dzięki tworzącym się wiązaniom wodorowym między zagęstnikiem a wodą. Na podstawie wyników otrzymanych próbek zawierających dodatkowo skrobię kukurydzianą o różnym stosunku etanol:woda w fazie rozpuszczalnikowej można stwierdzić, że porowatość próbek maleje wraz ze zmniejszeniem stężenia gumy ksantanowej w fazie zagęszczającej. Przy takiej samej zawartości fazy rozpuszczalnikowej mniejsza zawartość gumy ksantanowej wpływa na otrzymanie mniej zwartej struktury próbki. Może to być związane z łatwiejszym odsączaniem rozpuszczalnika na etapie otrzymywania wyprasek. Rozpatrując wpływ stosunku etanol:woda na porowatość próbek można stwierdzić, że zarówno przy większej ilości etanolu, jak i przy większej ilości wody porowatość zwiększa się w porównaniu do próbek z zawartością rozpuszczalników 50:50.

Porównując otrzymane wyniki porowatości z ocenami aplikacyjno-sensoryczno-użytkowymi badanych próbek (**Rysunek 64**) nie można określić uniwersalnej zależności pomiędzy tymi aspektami. Analizując wyniki próbek PERŁA 6d oraz GUMA 4 można stwierdzić, że mimo większej porowatości próbek z gumą ksantanową w porównaniu do tych z krzemianem glinowo-magnezowym próbki zostały ocenione na bardziej twarde oraz mniej kruche. Zależność wyników uzyskano w próbkach zawierających gumę ksantanową, skrobię kukurydzianą oraz wodę i etanol. Mniej porowate próbki SKROBIA 7a–c charakteryzują się gorszymi właściwościami aplikacyjno-sensorycznymi w porównaniu do bardziej porowatych próbek SKROBIA 3a–c.



Rysunek 63. *Porowatość wybranych próbek*



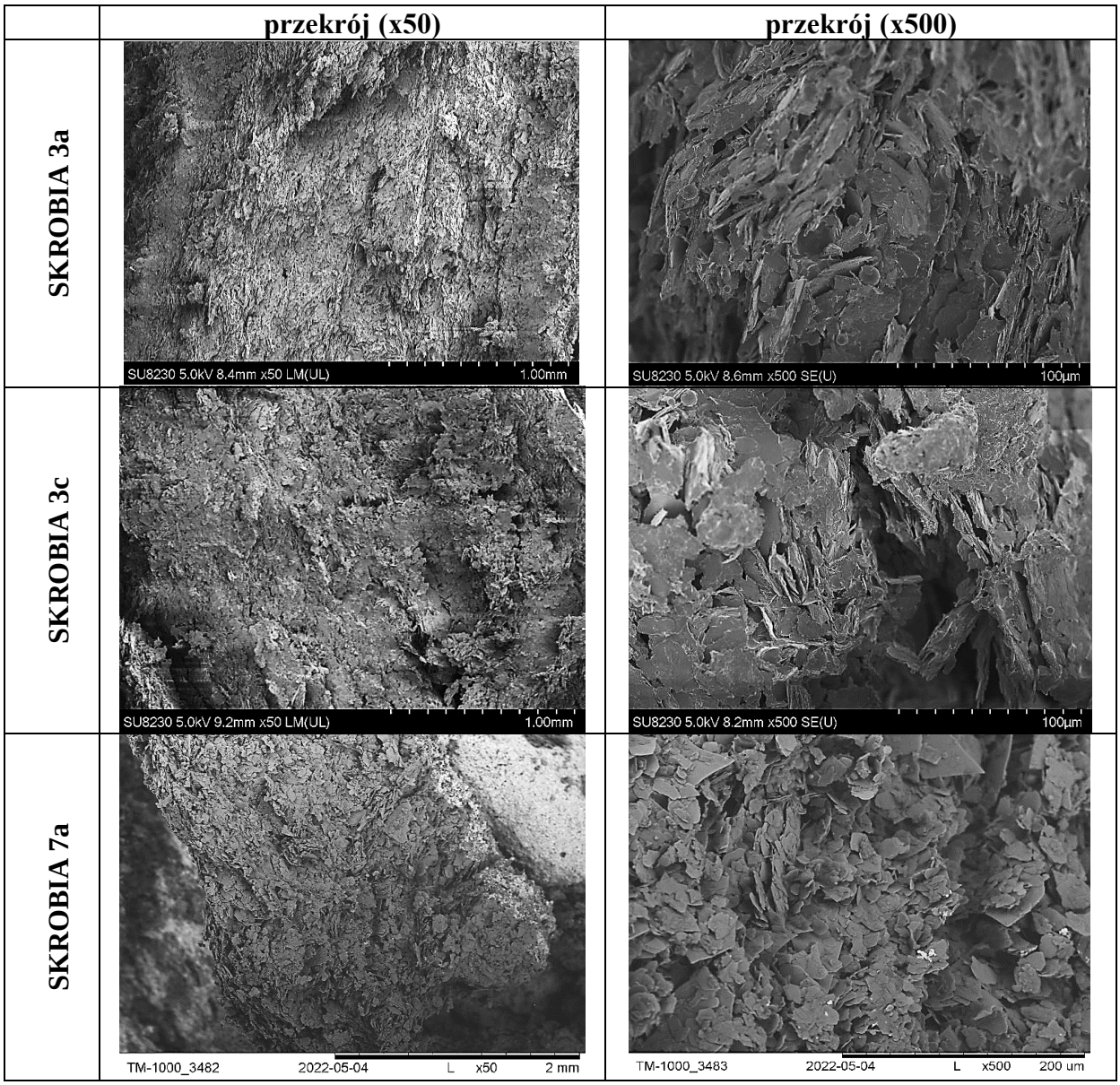
Rysunek 64. *Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa wybranych próbek*

17.4. Analiza ułożenia surowców

Na podstawie obrazów SEM próbek SKROBIA 3a, SKROBIA 3c oraz SKROBIA 7a (**Tabela 56)** stwierdzono, że w każdej z próbek widać warstwowe ułożenie surowców (**Rysunek 65**). W strukturze przeważają surowce płytkowe, ale obecne są również sferyczne cząstki krzemionki oraz skrobia o nieregularnym kształcie. Na obrazach w powiększeniu x500 można zaobserwować puste przestrzenie po odparowanym rozpuszczalniku. Widać na nich także, że surowce płytkowe układają się do siebie nie tylko na zasadzie oddziaływań powierzchnia do powierzchni, ale także krawędź do powierzchni. To drugie ułożenie można powiązać z budowaną przez gumę ksantanową strukturą przestrzenną. Na obrazach w powiększeniu x50 zauważalne są pęknięcia w strukturze próbek. Mogą one wynikać ze zbyt dużych naprężeń powstałych podczas suszenia. Na podstawie obrazu próbki SKROBIA 7a stwierdza się także, że wzrost zawartości gumy ksantanowej wpłynął na uzyskanie bardziej zwartej struktury.

Tabela 56. *Skład próbek SKROBIA 3a, SKROBIA 3b, SKROBIA 7a*

Próbka	faza rozpuszczalnikowa etanol:woda	guma ksantanowa [%wag]	skrobia kukurydziana [%wag]
SKROBIA 3a	50:50	0,15	8,82
SKROBIA 3c	54:46	0,15	8,82
SKROBIA 7a	50:50	0,30	8,83



Rysunek 65. *Obrazy SEM próbek o różnym stosunku etanol:woda w fazie rozpuszczalnikowej (SKROBIA 3a, SKROBIA 3b,) lub różnej zawartości gumy ksantanowej (SKROBIA 3a, SKROBIA 7a) (mikroskop Hitachi SU 8230 i Hitachi TM 1000)*

17.5. Twardość i moduł Younga

Kluczowym parametrem określającym właściwości otrzymanych próbek jest ich twardość. Określenie optymalnych warunków suszenia kształtek miało skutkować otrzymaniem wyprasek o wysokiej twardości przy zachowaniu właściwości aplikacyjnych. Próbką najlepiej spełniającą postawione warunki była próbka **SKROBIA 3a**. Poddano ją badaniom twardości (**Rysunek 66A**) i wyznaczono jej moduł Younga (**Rysunek 66B**). Pierwszy z parametrów informuje o odporności kosmetyku na odkształcenia plastyczne. Drugi zaś o zdolności do odkształceń sprężystych. Im większy moduł Younga tym mniejsze odkształcenie, co potencjalnie można powiązać z wynikami drop testu. Próbka o wyższej wartości modułu Younga może pochłonąć więcej energii skutkując mniejszym ukruszeniem przy kontakcie z podłożem.

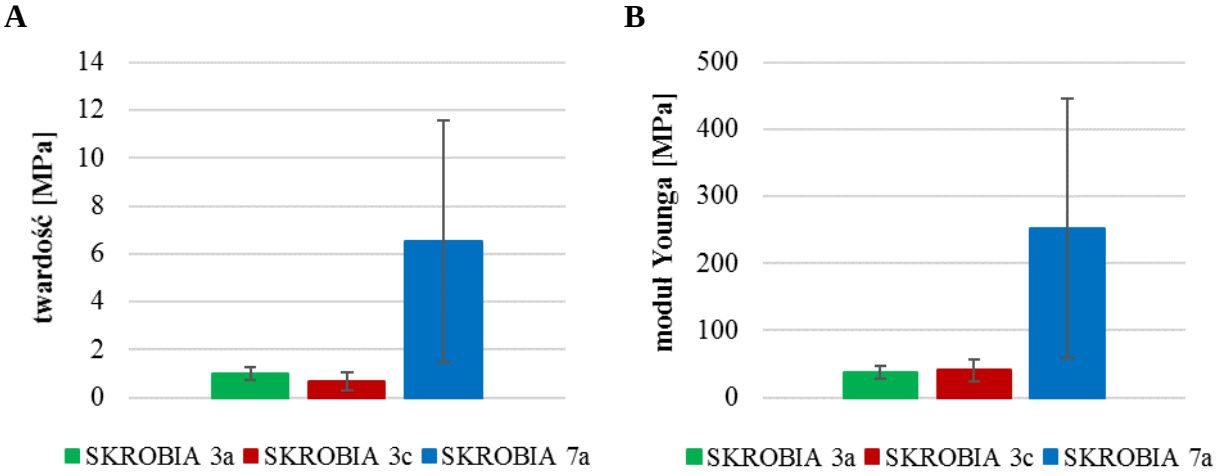
Przebadano także dwie inne próbki, aby sprawdzić czy na wyniki wpłynie:

- zmiana stosunku rozpuszczalników przy jednakowym stężeniu zagęstnika (SKROBIA 3c ze stosunkiem rozpuszczalników etanol:woda 54:46 oraz o najlepszej ocenie aplikacji z próbek SKROBIA 3a−c),
- zwiększenie ilości zagęstnika przy zachowanym stosunku rozpuszczalników (SKROBIA 7a ze stosunkiem rozpuszczalników 50:50 i ze zwiększoną ilością gumy ksantanowej).

Przeprowadzone badania pozwoliły na weryfikację przeprowadzanej laboratoryjnie oceny numerycznej określającej twardość i kruchość próbek. Próbki **SKROBIA 3a** (0,15%$_{wag}$ gumy ksantanowej) i **7a** (0,30%$_{wag}$ gumy ksantanowej) o takim samym stosunku rozpuszczalników (50:50) zostały ocenione jako twarde. Wyniki nanointendancji wskazują, że twardość próbki SKROBIA 3a, o mniejszej zawartości gumy ksantanowej, jest pięciokrotnie mniejsza niż próbki SKROBIA 7a i wynoszą odpowiednio 0,99 i 5,05 MPa. Brak zróżnicowania w ocenie numerycznej wynika z ograniczeń metody związanych z przyjętą skalą. Większą twardość próbki SKROBIA 7a można powiązać z jej mniejszą porowatością (**Rysunek 63**) i w konsekwencji negatywnym wpływem na właściwości aplikacyjno-sensoryczne (**Rysunek 64**). Próbka SKROBIA 7a charakteryzuje się również zdecydowanie większą odpornością na odkształcenia sprężyste. Wyznaczony jej moduł Younga przyjmuje wartość 252,59 MPa. Moduł Younga próbki SKROBIA 3a jest równy 37,62 MPa. Większy moduł Younga oznacza większą zdolność pochłaniania energii. Można przypuszczać, że powinno to skutkować mniejszym kruszeniem podczas wykonywania drop testu. Próbka SKROBIA 3a została oceniona jako średniokrucha, a SKROBIA 7a jako niekrucha (**Rysunek 64**), a więc koreluje to z wartością modułu Younga. Pomiar próbki SKROBIA 7a

charakteryzował się bardzo dużym odchyleniem standardowym. Jest to związane z występowaniem mikropęknięć w strukturze próbek.

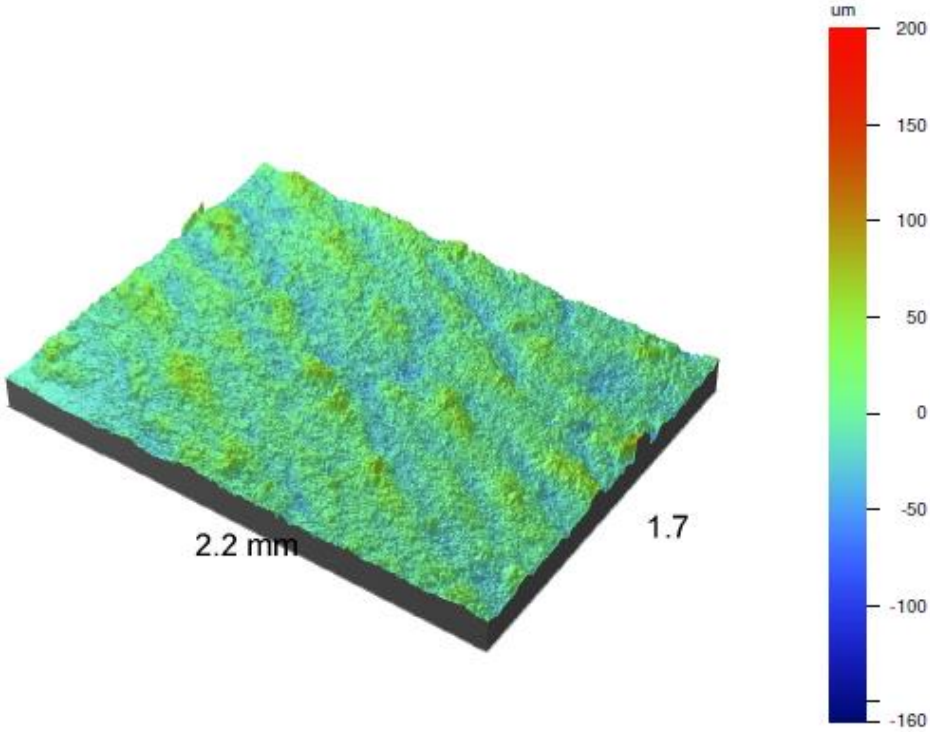
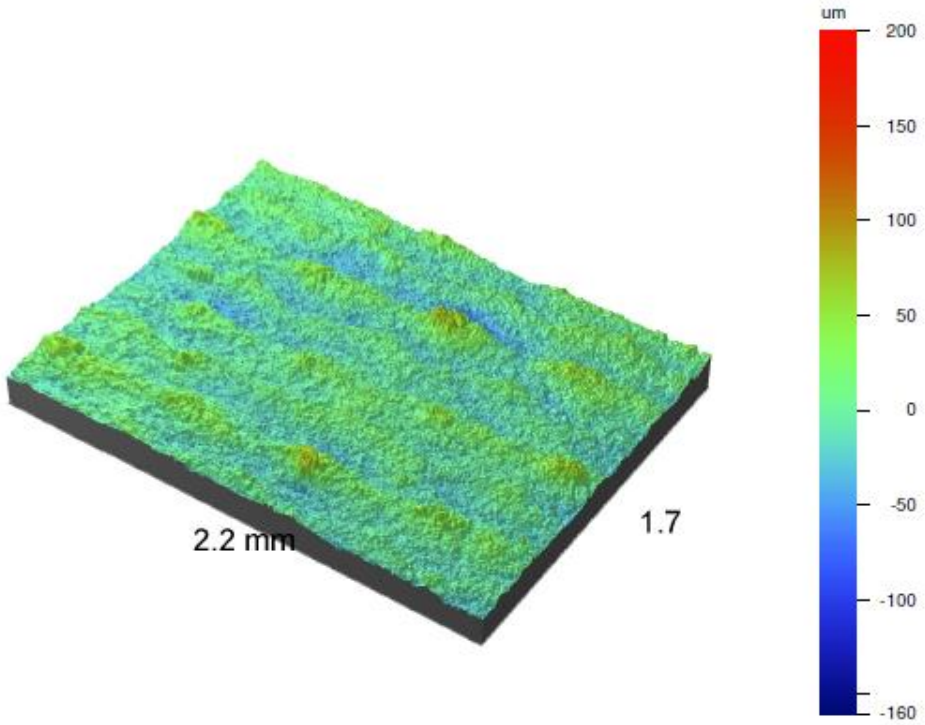
Wpływ stosunku etanol:woda sprawdzono na próbkach SKROBIA 3a (50:50) i SKROBIA 3c (54:46). Wyznaczone wartości twardości tych próbek wynoszą odpowiednio 0,99 i 0,69 MPa. Oznacza to, że wzrost zawartości etanolu w fazie rozpuszczalnikowej wpływa na zmniejszenie twardości, co jest zgodne z obserwacjami z oceny aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej (**Rysunek 64**). Wyznaczony moduł Younga próbki SKROBIA 3c jest równy 40,35 MPa i przewyższa moduł Younga próbki SKROBIA 3a o 2,72 MPa. Mniejsza wartość twardości próbki z większą zawartością etanolu w formulacji koreluje z oceną laboratoryjną, ale brak jest korelacji pomiędzy modułem Younga a kruchością próbek. Obie próbki zostały ocenione jako średniokruche (**Rysunek 64**). Nie występuje także związek z wynikami porowatości, np. próbka SKROBIA 3c była bardziej porowata (**Rysunek 63**). Różnice wartości modułu Younga w tym przypadku są jednak na tyle małe, że można określić je jako mało istotne.

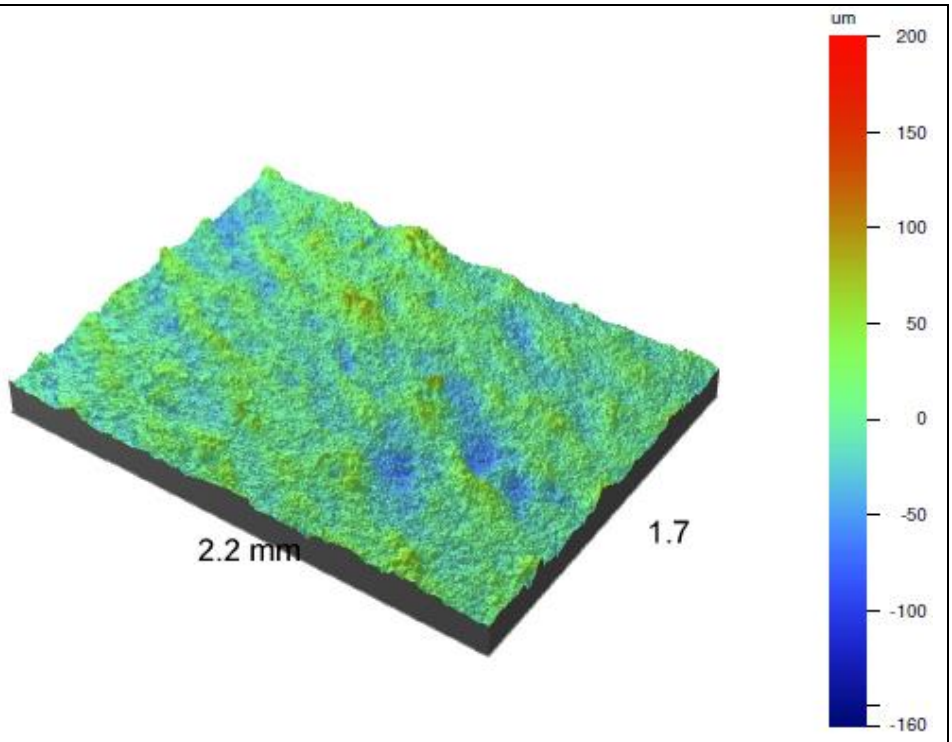


Rysunek 66. *Analiza właściwości mechanicznych próbek SKROBIA 3a, SKROBIA 3c, SKROBIA 7a*

Na podstawie otrzymanych wyników twardości i modułu Younga stwierdzono, że zastosowane różnice zawartości etanolu w formulacji w stosunku do zawartości wody nie mają znaczącego wpływu na wielkość tych parametrów. Najbardziej istotna jest zawartość zagęstnika w formulacji. W przypadku badanych próbek wraz ze wzrostem stężenia gumy ksantanowej twardość i moduł Younga próbek jest większy. Warto podkreślić, że badane próbki mają na tyle złożoną niejednorodną strukturę, że odczucia fizyczne nie zawsze będą korelować z danymi eksperymentalnymi. W zależności od zastosowanego obszaru powierzchni próbki odkształcenia plastyczne będą inne. Świadczą o tym otrzymane obrazy z profilometru (**Tabela 57**).

Tabela 57. *Obrazy próbek SKROBIA 3a, SKROBIA 3c, SKROBIA 7a otrzymane z profilometru*

Próbka	**Obraz otrzymany z profilometru** (obszar 640x480 mm, powiększenie 2,87)
SKROBIA 3a	
SKROBIA 3c	

SKROBIA 7a	

Na powierzchniach próbek widoczna jest struktura zastosowanej taśmy odsączającej. Próbki z mniejszym stężeniem gumy ksantanowej (SKROBIA 3a i SKROBIA 3c) mają strukturę mniej chropowatą. Wraz ze wzrostem zawartości gumy ksantanowej w formulacji (SKROBIA 7a) wzrasta zagęszczenie surowców skutkując bardziej sztywną strukturą i lepszym odbiciem faktury taśmy na powierzchni wyprasek. Można powiązać to z potencjalnie lepszym odwzorowaniem zastosowanych kształtów na stemplach prasujących.

18. Przeprowadzenie próby produkcyjnej

Efektem przeprowadzonych badań laboratoryjnych było określenie parametrów procesu suszenia wyprasek skutkującym otrzymaniem produktu o odpowiednich właściwościach: twardości, kruchości, aplikacji i sensoryki. Zadowalające rezultaty osiągnięte w formulacji SKROBIA 3a zadecydowały o wybraniu jej do przeprowadzenia próby produkcyjnej.

Celem przeprowadzenia próby produkcyjnej było:

1. Sprawdzenie czy próbki po etapie suszenia, otrzymane w skali produkcyjnej i w skali laboratoryjnej będą miały taką samą charakterystykę.
2. Porównanie charakterystyki reologicznej mas przygotowywanych w małej i dużej skali.
3. Doprecyzowanie parametrów przeprowadzania procesu otrzymywania wyprasek.
4. Określenie ewentualnych problemów produkcyjnych.
5. Ocena zasadności wdrożenia technologii do produkcji.

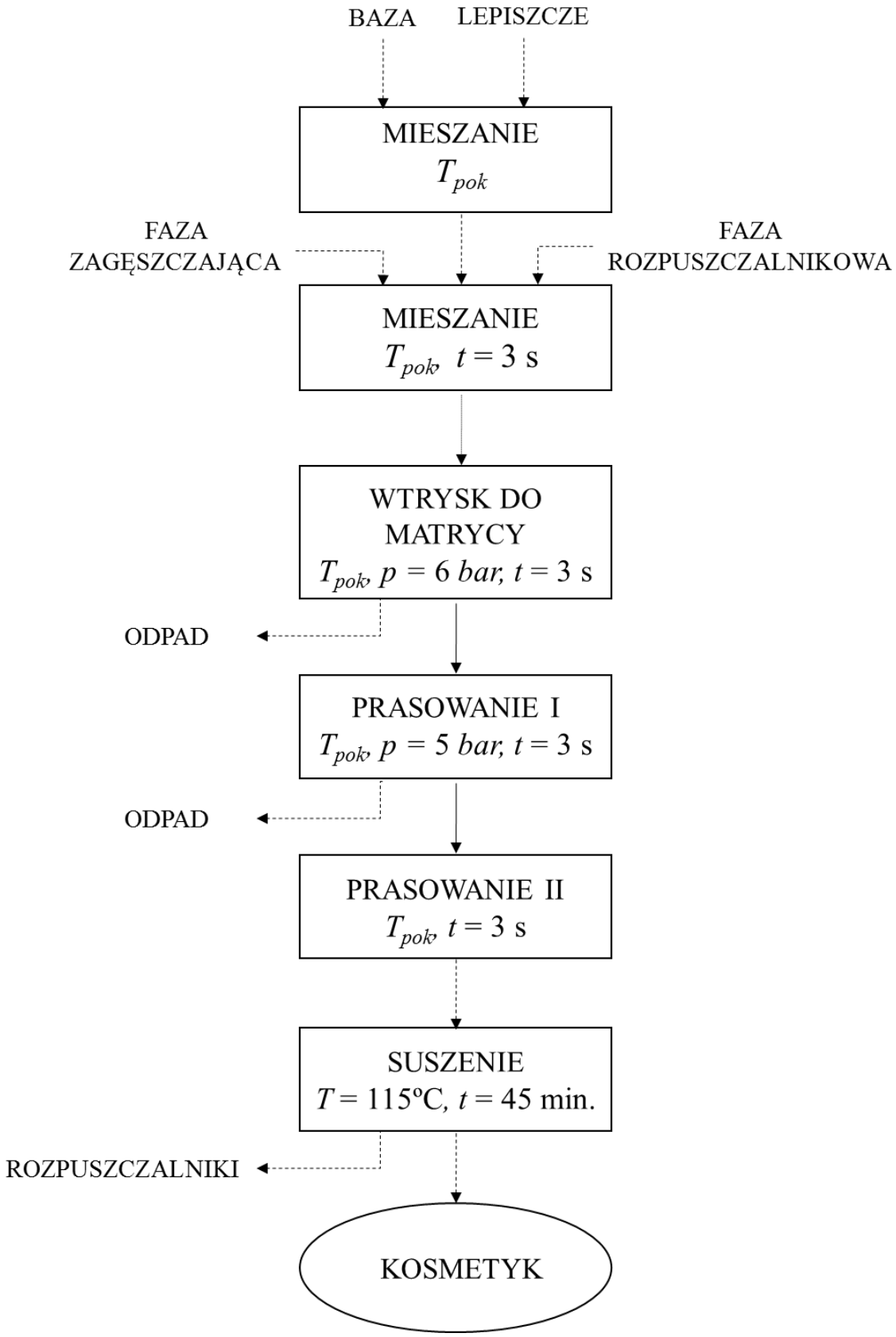
18.1. Formulacja masy produkcyjnej

Do próby technologicznej wykorzystano formulację SKROBIA 3a. Masa została przygotowana zgodnie z opracowanym w skali laboratoryjnej przepisem (**Tabela 58**). Wykorzystane surowce pochodziły z zasobów firmy Bell sp. z o. o.

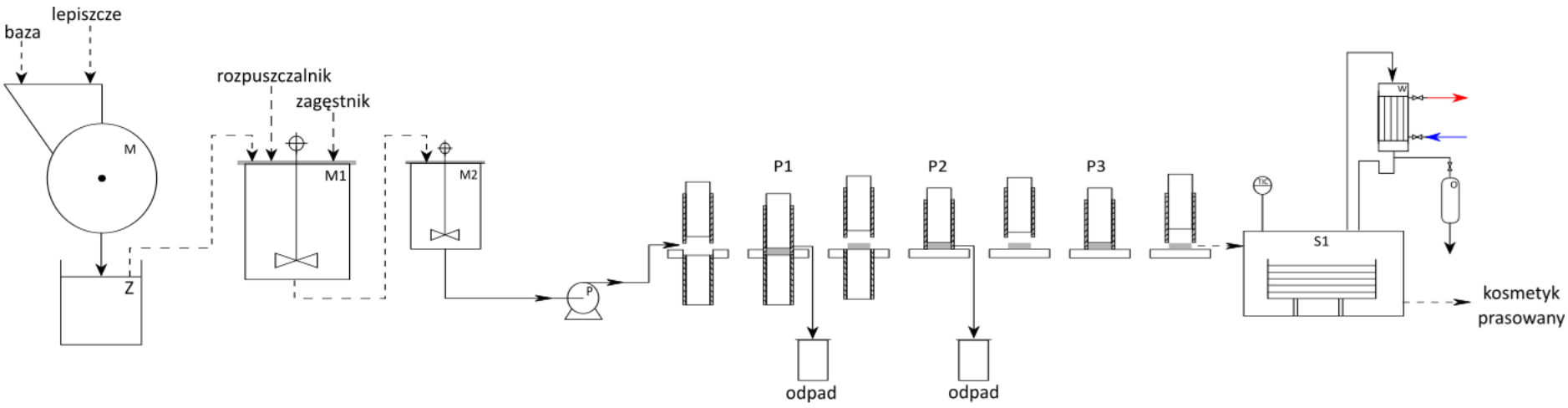
Tabela 58. *Skład formulacji, na której przeprowadzono próbę produkcyjną*

Nazwa handlowa surowca	Faza	SKROBIA 3a [g]
ImerCare 4T	A	421,88
C70L-E	A	20,86
Tapioca Natural 9096	A	20,86
Geopearl Silver	A	394,07
Ronastar Red Sparks (117472)	A	162,26
Cloisonne Monarch Gold 233X	A	46,36
Xiameter PMX-200 (350 CS)	B	46,36
Ercarel ISN	B	92,72
ALBERDINGK Pharmaceutical Refined Castor Oil DAB	B	92,72
Jeecide Cap-2	C	9,27
Glycerine pharma. veg. 99,5% 509622	C	46,36
Kotilen-0/1 VL	C	13,91
Woda demineralizowana	C	509,97
Jeecide Cap-2	C	5,56
MAISITA 9040	C1	264,72
Woda demineralizowana	D	3,71
Jeecide Cap-2	D	4,64
Guma Ksantanowa FN	D	333,80
Etanol	E	509,97
	Suma	3000,00

18.2. Schemat ideowy próby technologicznej



18.3. Schemat technologiczny aparatury użytej do próby technologicznej



18.4. Opis przebiegu procesu

Otrzymywanie kosmetyku prasowanego z formulacji SKROBIA 3a przeprowadzono wg schematu technologicznego przedstawionego w rozdziale 0.

18.4.1. Przygotowanie surowców

Masa wykorzystana do przeprowadzenia próby technologicznej została sporządzona przez Dział Ważenia w firmie Bell sp. z o. o. wg sporządzonego przepisu (**Tabela 58**). Najpierw do specjalnego worka zważono surowce proszkowe (faza A) oraz do plastikowej zlewki składniki lepiszcza (faza B). Następnie do plastikowego pojemnika z zamknięciem zważono płynne składniki fazy rozpuszczalnikowej (faza C), a sypki surowiec MAISITA 9040 (faza C1) do odpowiedniego worka. W kolejnym kroku zważono fazę zagęszczającą (faza D) do plastikowej zlewki. Ostatnim etapem było zważenie etanolu (faza E) do zlewki z pokrywą.

18.4.2. Przygotowanie masy proszkowej w mieszalni

Do mieszalnika **M** (Robot Coupe R.40B) zaopatrzonego w mieszadło nożowe oraz system chłodzący ręcznie wsypano fazę A, po czym włączono mieszanie. Po upływie 5 minut, ciągle mieszając, do zawartości młyna dodano automatycznie fazę B. Etap wtryskiwania lepiszcza i mieszania trwał kolejne 5 minut. Następnie masę zsypano do pojemnika **Z** i ręcznie przetransportowano ją do pomieszczenia, w którym znajdowała się maszyna wtryskująca.

18.4.3. Przygotowanie zawiesiny kosmetycznej

Pierwszym krokiem było przygotowanie fazy zagęszczającej. W tym celu fazę D dyspergowano mieszadłem produkcyjnym (firmy IKA) przez 15 minut. Przygotowaną w mieszalni masę ręcznie przesypano do pojemnika **M1**. Zawartość zlewki z fazą C wymieszano, po czym wsypano do niej fazę C1 (skrobię kukurydzianą) i ponownie wymieszano. Fazy C+C1 dodano do pojemnika **M1** z fazami A+B i wymieszano do połączenia faz. Następnie dodano fazę E (etanol) i ponownie mieszano do otrzymania jednorodnej zawiesiny. Ostatnim etapem było dodanie do pojemnika **M1** przygotowanej fazy D i wymieszanie zawartości przez 2 minuty.

18.4.4. Otrzymywanie próbki metodą wtryskową side-injection

Przygotowaną zawiesinę ręcznie przeniesiono do mieszalnika **M2** podłączonego przewodami do maszyny wtryskującej (Yu-Hao BB03-JK). Zawiesina w mieszalniku z pokrywą **M2** była mieszana w sposób ciągły z stałą szybkością ścinania przez cały czas trwania procesu. Transport zawiesiny przez przewody odbywał się dzięki sile wytworzonej

przez różnicę ciśnień na wlocie i wylocie pompy (6 bar). Wtrysk masy następował do matrycy **P1** o zadanym kształcie i trwał 6 sekund. Na tym etapie nastąpiło również wstępne prasowanie nadające kształt. W czasie wtrysku matryca ograniczona była od góry i od dołu stemplami z podwójną taśmą odsączającą o dużej chłonności (taśma poliestrowa IDEFIX firmy NastriTex o grubości 0,51 mm i zdolności absorpcji 344 g/m^2 – wg danych producenta). Zastosowanie dwóch warstw taśmy pozwala na możliwie jak największe odsączenie rozpuszczalnika, który następnie był odprowadzany przewodami jako odpad. Otrzymana **kształtka** automatycznie została przeniesiona i wypchana z matrycy do metalowej blaszki, po czym została przetransportowana do pierwszej stacji prasującej **P2**. Tam nastąpiło prasowanie przy zastosowaniu ciśnienia 5 bar, trwające 3 sekundy. Podczas prasowania ponownie odsączana jest część rozpuszczalnika odprowadzanego jako odpad. Następnie blaszka z wstępnie sprasowaną masą trafiła do stacji z prasowaniem końcowym **P3** nadającym finalny kształt **wypraski**. Sprasowane wypraski odkładane były ręcznie na specjalną perforowaną blachę. Otrzymano 70 wyprasek. Cztery z nich zostały zutylizowane ze względu na widoczne defekty w strukturze.

18.4.5. Suszenie wyprasek

Otrzymane wypraski podzielono na dwie partie. Pierwsza liczyła 10 sztuk, druga 50 sztuk. Każda z partii była przenoszona do szafy suszącej **S1** (BINDER MODEL MK 53(E2) o pojemności 53 l) z ustawioną temperaturą 115°C w celu odparowania pozostałości rozpuszczalnika. Proces suszenia trwał 45 minut i odbywał się pod ciśnieniem atmosferycznym.

19. Problemy w skali produkcyjnej

19.1. Rozmiar próbek

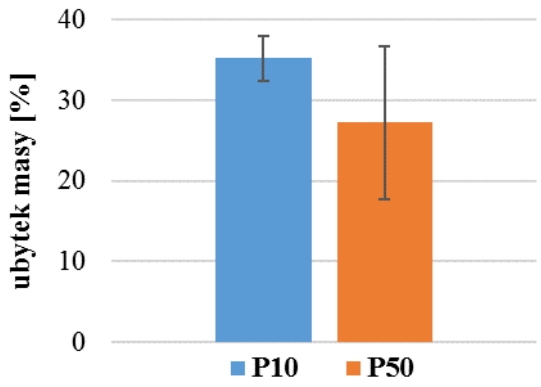
Otrzymane z próby technologicznej próbki charakteryzowały się stosunkowo niewielką wysokością 20 mm. W celu zachowania walorów wizualnych wypraska nie powinna być niższa niż 80% wysokości użytej blaszki. Ponadto przy powierzchniach wyprasek o złożonej strukturze zbyt niskie próbki będą łatwiej ulegać pęknięciom na łączeniach sprasowanych elementów. Mają na to wpływ dwa czynniki. Po pierwsze efektywność odsączania rozpuszczalnika przy zastosowaniu maszyny wtryskującej jest zdecydowanie lepsza niż w przypadku metody laboratoryjnej. Dzieje się tak przez inny sposób przykładania ciśnień możliwych do zastosowania podczas procesu. Już po wyjściu próbki z matrycy (**P1**) kształtki były niższe niż oczekiwano. Wysokość początkowa kształtki jest limitowana przez wysokość

matrycy. Po drugie, w procesie produkcyjnym pojawiają się dwie stacje prasowania, które dodatkowo przyczyniają się do obniżenia próbki. Jest kilka sposobów na próbę zoptymalizowania wysokości otrzymywanego produktu:

- przygotowanie nowej matrycy o wysokości uwzględniającej zaobserwowane podczas próby produkcyjnej zależności, co wiązałoby się z koniecznością zwiększenia ciśnienia prasowania na pokonanie tarcia,
- próba zwiększenia maksymalnego ciśnienia na pompie wtryskującej, co spowodowałoby wtrysk większej ilości masy do matrycy,
- próba zmniejszenia ilości rozpuszczalnika przy zachowaniu odpowiedniej gęstości masy nieutrudniającej mieszania i wtryskiwania. Mniej rozpuszczalnika w zawiesinie wiązałoby się z mniejszym odsączaniem rozpuszczalnika na etapie **P1**.

19.2. Efektywność suszenia

Po zakończeniu procesu suszenia każdą próbkę (z dwóch partii) zważono i określono ubytek masy po suszeniu (**Rysunek 67**). Zaobserwowano mniejszą efektywność odparowywania rozpuszczalnika w partii 50 sztuk wyprasek. W tej partii większy był rozrzut gramatur próbek po suszeniu. Oznacza to, że zastosowana szafa grzewcza nie umożliwiała efektywnego usuwania rozpuszczalnika. Przy optymalizacji procesu konieczne jest dostosowanie wielkości szafy grzewczej oraz przepływu powietrza do przeprowadzanego procesu suszenia i ilości suszonych próbek.



Rysunek 67. *Ubytek masy po suszeniu w 115°C przez 45 minut w partii 10 i 50 sztuk*

19.3. Skurcz wyprasek

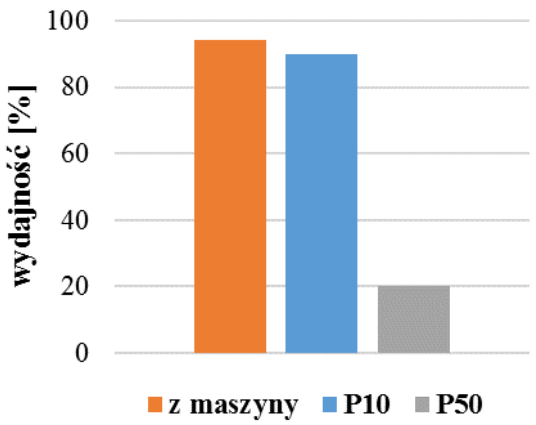
Przed wstawieniem do szafy grzewczej wypraski z próby produkcyjnej miały w swojej strukturze mniej wody i etanolu niż w próbach laboratoryjnych, więc odległości między cząsteczkami surowców były mniejsze. Skutkowało to otrzymaniem wyprasek o małej gramaturze i zastosowane parametry odparowania rozpuszczalnika spowodowały istotny

z punktu widzenia produkcyjnego skurcz wynoszący 1,7%. W wyniku powstałego skurczu część wyprasek straciła swoją przyczepność do blaszki.

19.4. Wydajność procesu

Wydajność procesu otrzymywania wyprasek wynosiła 94,3%. Pozostałe 5,7% to braki produkcyjne, czyli wypraski z defektami takimi, jak pęknięcia i ubytki. Są to standardowo występujące defekty wynikające ze specyfiki tego procesu.

Wydajność procesu suszenia wynosiła w partii 10 sztuk 90%, a w partii 50 sztuk jedyne 20% (**Rysunek 68**). Zastosowana szafa grzewcza nie była odpowiednio dostosowana do suszenia większej liczby wyprasek. Przyczyniło się to do otrzymania produktów o różnej gramaturze. Pęknięcia w próbkach mogą być powiązane są z ich wysokością oraz znaczącym odsączeniem rozpuszczalnika podczas wtrysku i prasowania. Mimo stałych parametrów procesu poszczególne kształtki po wyjściu z matrycy nie były jednakowe. Im niższa jest wypraska tym mniej w niej rozpuszczalnika. W kolejnych etapach wiąże się to z większym skurczem oraz wpływem na takie parametry jak twardość i kruchość. Skurcz produktu był większy niż przewidywano i wynikał z powstawania większych naprężeń w strukturze wyprasek.



Rysunek 68. *Wydajność procesu na etapie wyjścia wypraski z maszyny wtryskującej (z maszyny) oraz po suszeniu w partii 10 sztuk (P10) oraz 50 sztuk (P50)*

19.5. Kontrola jakości produktu produkcyjnego

19.5.1. Aktywność wody

Ze względu na to, że jednym ze składników formulacji była woda, próbkę poddano badaniom aktywności wody a_w. Od poziomu aktywności wody zależy wzrost mikroorganizmów decydujący o stabilności mikrobiologicznej kosmetyku. Określa względną wilgotność atmosfery w najbliższym otoczeniu badanej próbki. Przy $a_w < 0{,}6$ kosmetyk jest niskiego ryzyka

mikrobiologicznego. W próbkach otrzymanych z próby produkcyjnej a_w = 0,4464 (24,98°C). Badane próbki są mniej podatne na zakażenie dzięki obecności etanolu w formulacji wyjściowej, który hamuje rozwój drobnoustrojów, oraz temperaturze suszenia powyżej 60°C.

19.5.2. Badania mikrobiologiczne

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia (Dz. U. z 2003 r. Nr 9, poz. 107) każdy kosmetyk musi przejść badania mikrobiologiczne określające stopień czystości mikrobiologicznej. Na ich podstawie określa się ilość:

- ogólnej liczby drobnoustrojów tlenowych mezofilnych,
- *Pseudomonas aeruginosa,*
- *Staphylococcus aureus,*
- *Candida albicans,*
- *Escherichia coli*.

Testy te pozwalają stwierdzić, czy kosmetyk nie zagraża zdrowiu ludzkiemu. Wyniki badań mikrobiologicznych nie wykazały zakażenia mikrobiologicznego (**Tabela 59**).

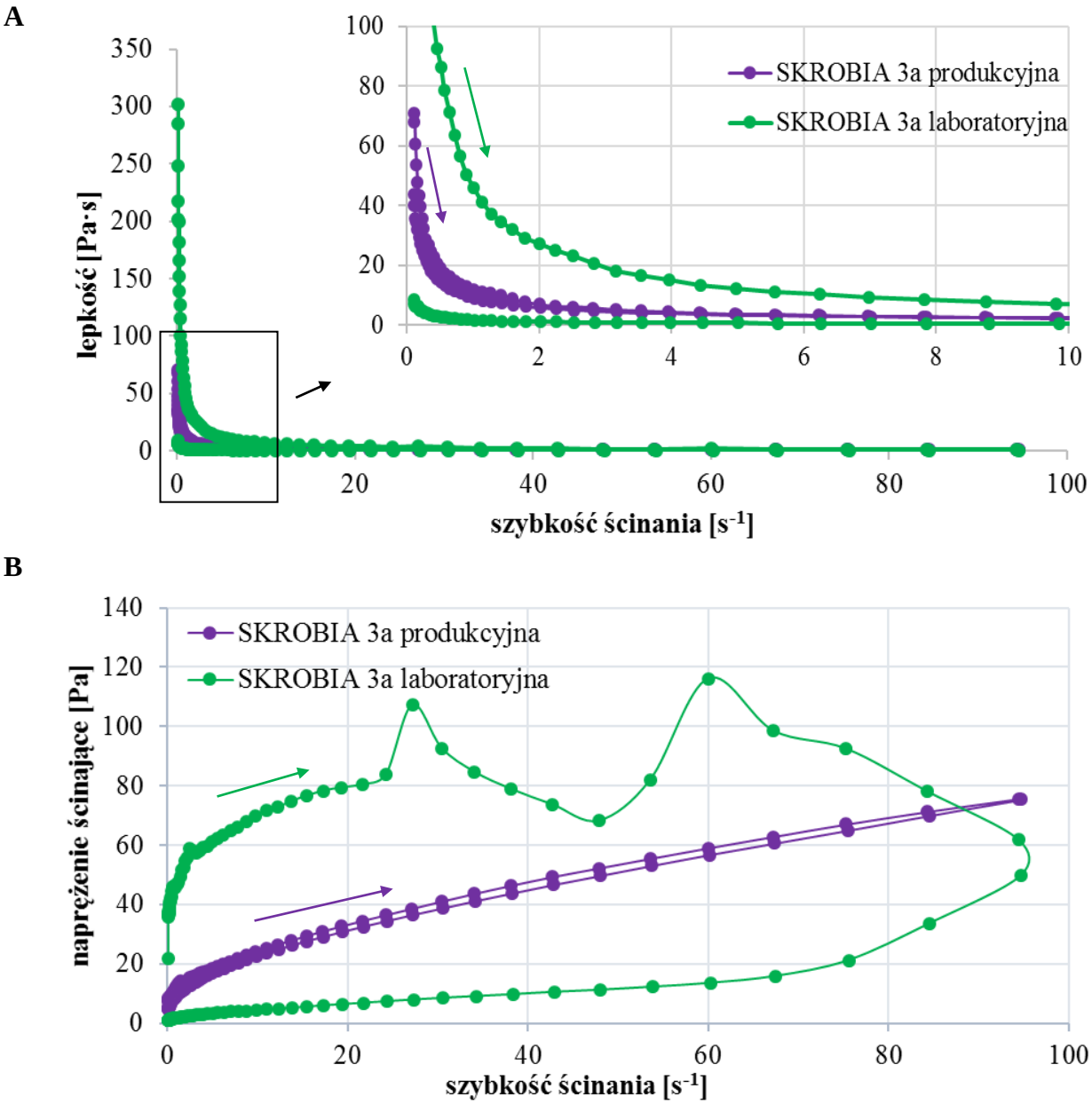
Tabela 59. *Wyniki badań mikrobiologicznych próbki z próby produkcyjnej*

Lp.	Własności	Wymagania	Wynik badania	Metody badań
	BADANIA MIKROBIOLOGICZNE			
1	Ogólna liczba drobnoustrojów tlenowych mezofilnych	max 100 CFU/ 1g	***< 10 jtk/ 1g***	Metody Bell oparte na: ISO 16212 ISO 21149
2	*P.aeruginosa* *S. aureus* *C.albicans* *E.coli*	nieobecne w 1 g	***nieobecne w 1 g***	Metody Bell oparte na: ISO 22717 ISO 22718 ISO 18416 ISO 21150

20. Porównanie mas produkcyjnych z laboratoryjnymi na bazie wody i izododekanu

20.1. Porównanie masy z próby produkcyjnej z masą laboratoryjną

Na podstawie przeprowadzonej charakterystyki reologicznej stwierdzono, że przygotowywanie masy w warunkach produkcyjnych pozwala na otrzymanie bardziej stabilnej zawiesiny. Jest to wynikiem bardziej efektywnego mieszania. Dzięki temu masa w mniejszym stopniu podlega procesom sedymentacji oraz agregacji.



*Rysunek **69.** Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) masy SKROBIA 3a w skali produkcyjnej i laboratoryjnej*

Obie mieszaniny to ciecze rozrzedzane ścinaniem (**Rysunek 69A**). Lepkość masy SKROBIA 3a produkcyjna jest równa 2,75 Pa·s, a masy SKROBIA 3a laboratoryjna 6,09 Pa·s (**Tabela 60**). Niska wartość lepkości masy produkcyjnej nie wpłynęła na zbyt intensywny przepływ przewodami i przelewanie się jej poza matrycę.

Na krzywych płynięcia (**Rysunek 69B**) obu mas widoczne są pętle histerezy świadczące o ich właściwościach tiksotropowych. Pętla histerezy na krzywej masy produkcyjnej jest niewielka i ma łagodny przebieg. Powinno to wpłynąć na dobrą powtarzalność pomiędzy otrzymywanymi kształtkami po wtrysku do matrycy. Granica płynięcia masy produkcyjnej wyznaczona za pomocą modelu Binghama jest równa 7,49 Pa. Jest prawie 3 razy niższa niż masy laboratoryjnej, co świadczy o jej łatwym przepływie przewodami w maszynie wtryskującej. Gęstość masy produkcyjnej jest nieznacznie wyższa od gęstości masy laboratoryjnej (**Tabela 60**).

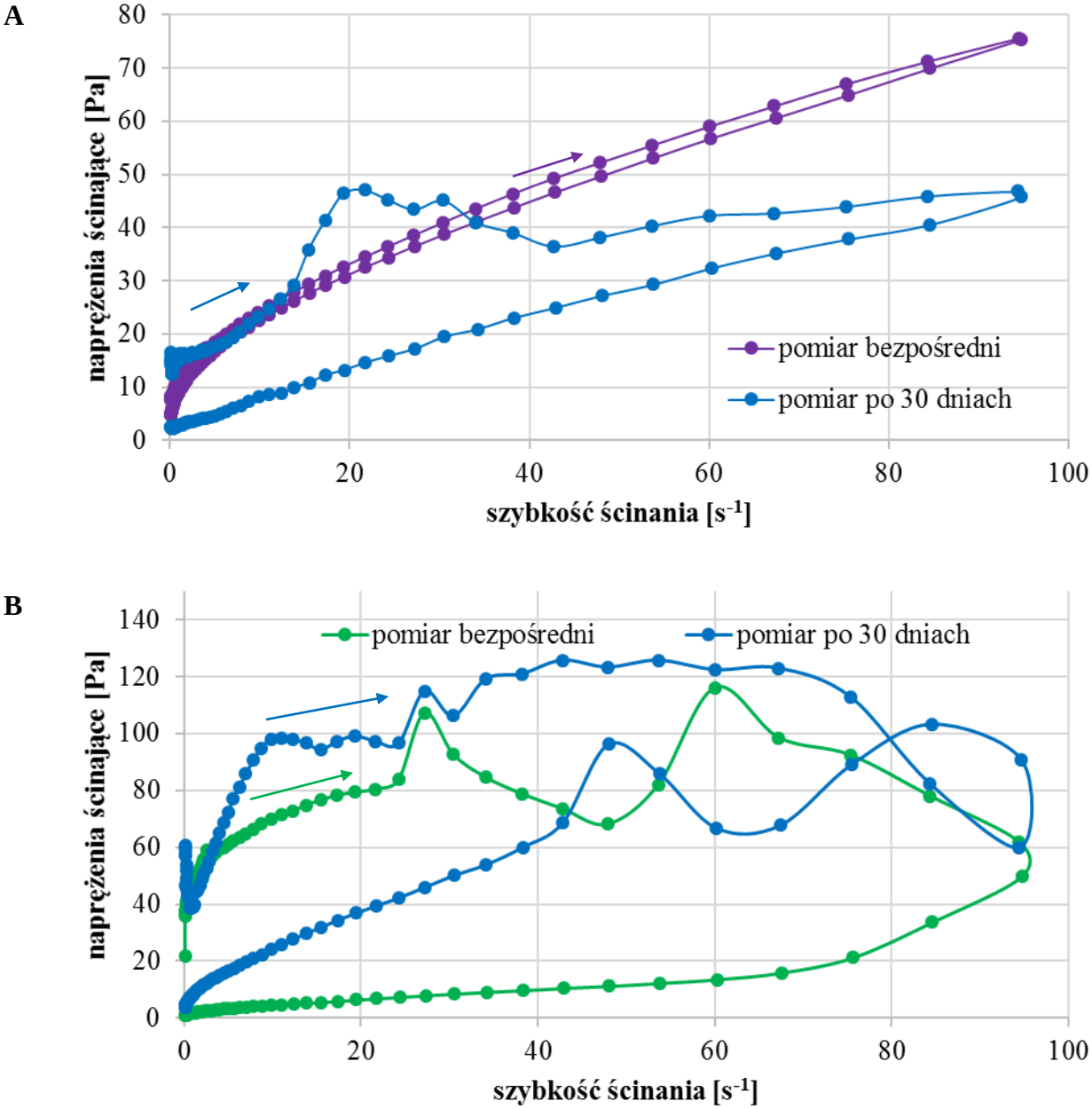
Tabela 60. *Parametry reologiczne mas SKROBIA 3a produkcyjna i laboratoryjna*

Masa	**SKROBIA 3a**	
	laboratoryjna	**produkcyjna**
współczynnik podatności na ścinanie	-0,90	-0,66
gęstość [g/cm^3]	1,23	1,24
lepkość przy 10 s^{-1} [Pa·s]	6,09	2,75
granica płynięcia [Pa]	21,96	7,49

20.1.1. Stabilność masy podczas magazynowania

Po upływie 30 dni masę poddano ponownemu badaniu reologicznemu w celu sprawdzenia jej stabilności podczas magazynowania. Jest to szczególnie istotne ze względu na charakter tiksotropowy badanych mas kosmetycznych. Krzywa płynięcia masy sporządzonej w warunkach produkcyjnych magazynowanej 30 dni (**Rysunek 70A**) charakteryzuje się większą pętlą histerezy. Zwiększeniu uległa granica płynięcia, z 7,49 Pa po pomiarze bezpośrednim do 17,58 Pa po 30 dniach (**Tabela 61**). Przy szybkościach ścinania 20 i 30 s^{-1} odnotowano ekstrema. Obserwacje te świadczą o zwiększonej sztywności struktury wewnętrznej magazynowanej masy, czego konsekwencją mogą być trudności z jej upłynnianiem podczas mieszania. Po pierwsze jest to spowodowane samoorganizacją cząstek zawiesiny na skutek równoległego ułożenia surowców płytkowych oraz aglomeracji cząstek sferycznych. Po drugie przyczyną może być rozpad granul skrobiowych. Analogicznie zostały przeprowadzone badania masy SKROBIA 3a laboratoryjna (**Rysunek 70B**). Zmiany

w otrzymanych krzywych płynięcia są bardziej złożone w porównaniu do krzywych płynięcia masy SKROBIA 3a produkcyjna. Magazynowana masa sporządzona w warunkach laboratoryjnych charakteryzuje się znacznie wyższymi naprężeniami ścinającymi podczas powrotu. Świadczy to o trudnościach z odbudowaniem struktury i powrotem do pierwotnej konsystencji. Potwierdza to także przebieg krzywych. Przy najwyższych szybkościach ścinania (powyżej 80 s^{-1}) krzywa rosnąca znajduje się pod krzywą malejącą.



Rysunek 70. Krzywa płynięcia masy SKROBIA 3a produkcyjna (A) i laboratoryjna (B) z pomiaru bezpośredniego i po 30 dniach

Granica płynięcia, podobnie jak w przypadku mas SKROBIA 3a produkcyjna, wzrosła po upływie 30 dni z 21,96 Pa do 38,39 Pa (**Tabela 61**). Przypuszcza się, że zaobserwowane

zjawiska są wynikiem parowania etanolu. Prowadzi to do wzrostu lepkości mas. Zmiana właściwości zawiesin powoduje trudności podczas przeprowadzania procesu produkcyjnego ze względu na brak powtarzalności, a tym samym niemożność ujednolicenia parametrów procesu spowalniającą produkcję.

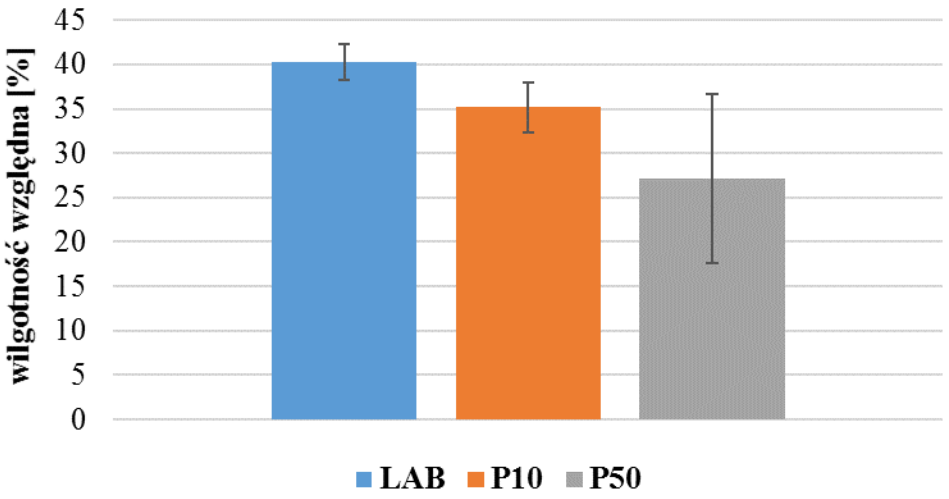
Tabela 61. *Granice płynięcia mas SKROBIA 3a produkcyjna i laboratoryjna po pomiarze bezpośrednim i po 30 dniowym magazynowaniu*

Masa	**SKROBIA 3a**			
	produkcyjna		**laboratoryjna**	
Pomiar	**bezpośredni**	**po 30 dniach**	**bezpośredni**	**po 30 dniach**
granica płynięcia [Pa]	7,49	17,58	21,96	38,39

20.2. Porównanie próbki z próby produkcyjnej z laboratoryjną odniesienia

20.2.1. Wilgotność względna wyprasek

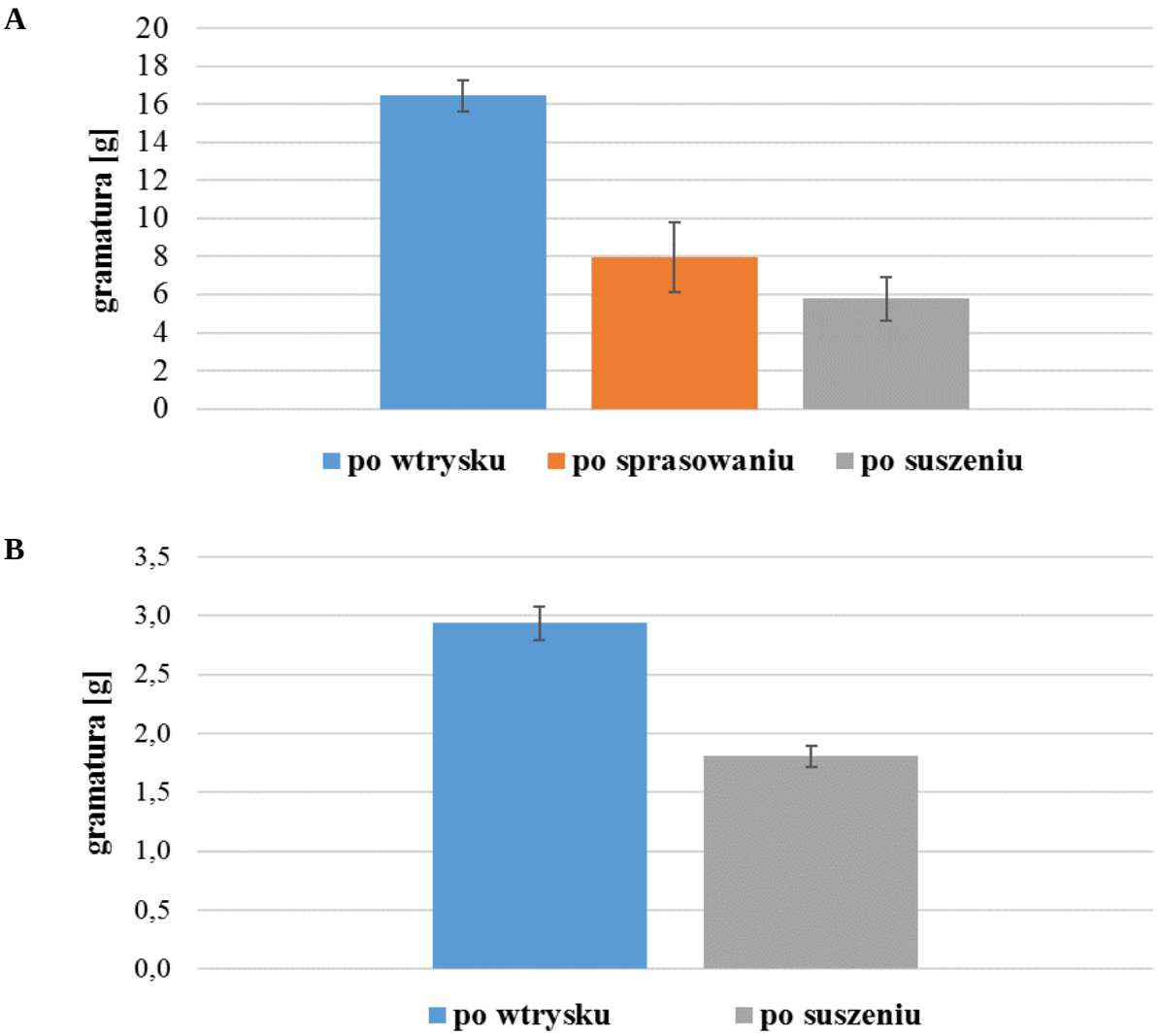
Najwyższą wilgotność względną odnotowano w próbkach otrzymanych w skali laboratoryjnej. Jest to spowodowane mniejszą efektywnością odsączania rozpuszczalnika metodą laboratoryjną przed wstawieniem wypraski do szafy grzewczej (**Rysunek 71**).



Rysunek 71. *Wilgotność względna po suszeniu próbek laboratoryjnych (LAB) oraz produkcyjnych z partii 10 (P10) i 50 sztuk (P50)*

Sprawdzono, jak zmienia się gramatura między kształtką (po wyjściu z matrycy) a wypraską (po prasowaniu końcowym) (**A**). W próbach laboratoryjnych różnica gramatur pomiędzy wypraską bezpośrednio po wtrysku, a próbką po suszeniu wynosi 38% (**Rysunek 72**).

W przypadku wyprasek produkcyjnych jest to różnica na poziomie 65%. Ponadto rozrzut gramatur próbek po prasowaniu produkcyjnym wynosił nawet 4 g. Przy takich rozbieżnościach produkt końcowy może się od siebie znacząco różnic przy zastosowanych parametrach suszenia. Jedną z przyczyn braku powtarzalności pomiędzy gramaturami poszczególnych próbek jest możliwość występowania ubytków w strukturze wyprasek. W takim przypadku najprawdopodobniej masa wykazuje zbyt dużą przyczepność do taśmy lub etap odsączania rozpuszczalnika jest nieefektywny i konieczne jest sprawdzenie sprawności pomp lub systemów odsączających. Istnieje także możliwość, że przyczyna związana jest z procesami zachodzącymi na poziomie oddziaływań między surowcami w formulacji. Granule skrobi w obrębie jednego surowca mogą różnić się między sobą krystalicznością struktury i w różny sposób wiązać wodę. Zmienia to ich wilgotność i kinetykę przemian.[85–87]

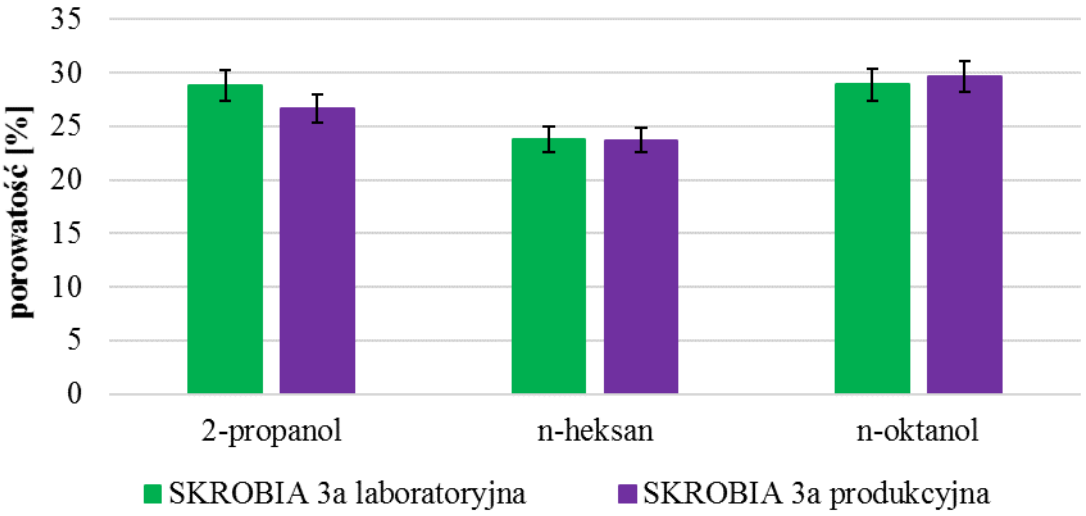


Rysunek 72. *Gramatura kształtek, wyprasek i próbek (na różnych etapach procesu technologicznego) (A) oraz gramatura wyprasek laboratoryjnych po wtrysku oraz próbek po odparowaniu rozpuszczalnika (B)*

Dodatkowo, etanol zwiększa zdolność wchłaniania wody przez skrobię powodując przejście z krystalicznej struktury podwójnej helisy amylopektyny w strukturę amorficzną, która zapewnia więcej wolnych przestrzeni.[88,99] W efekcie wypraski mogą różnić się między sobą ze względu na różną zawartość wody, wpływając na proces suszenia i skutkując otrzymaniem próbek o różnych właściwościach.

20.2.2. Porowatość próbek

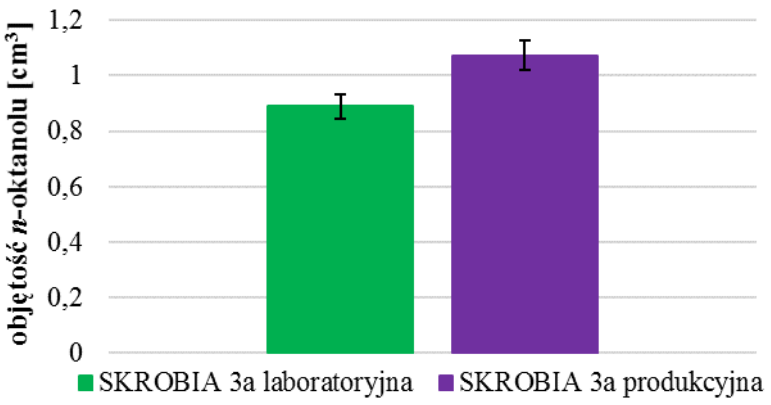
Porowatość wyprasek wyznaczona metodą laboratoryjną była zbliżona w próbkach produkcyjnych, jak i laboratoryjnych. Zaobserwowano taką samą zależność we wszystkich próbkach niezależnie od sposobu ich wytworzenia. Największą porowatość próbek w *n*-oktanolu i najmniejszą w *n*-heksanie. Próbki produkcyjne mają średnia porowatość w trzech zastosowanych rozpuszczalnikach 26,68%, a próbki laboratoryjne 27,15%.



***Rysunek 73**. Porowatość próbek SKROBIA 3a w różnych rozpuszczalnikach otrzymanych w skali laboratoryjnej i produkcyjnej*

20.2.3. Określenie właściwości lipofilowych próbek przez zwilżanie *n*-oktanolem

Lepszą ocenę właściwości lipofilowych próbek poprzez sprawdzenie nasiąkliwości w *n*-oktanolu uzyskała próbka produkcyjna (**Rysunek 74**). Może to być związane z większą porowatością próbki produkcyjnej.



Rysunek 74. *Objętość n-oktanolu pochłonięta przez próbki z formulacji SKROBIA 3a w skali laboratoryjnej i produkcyjnej*

20.2.4. Analiza porowatości próbek z wykorzystaniem mikrotomografii komputerowej

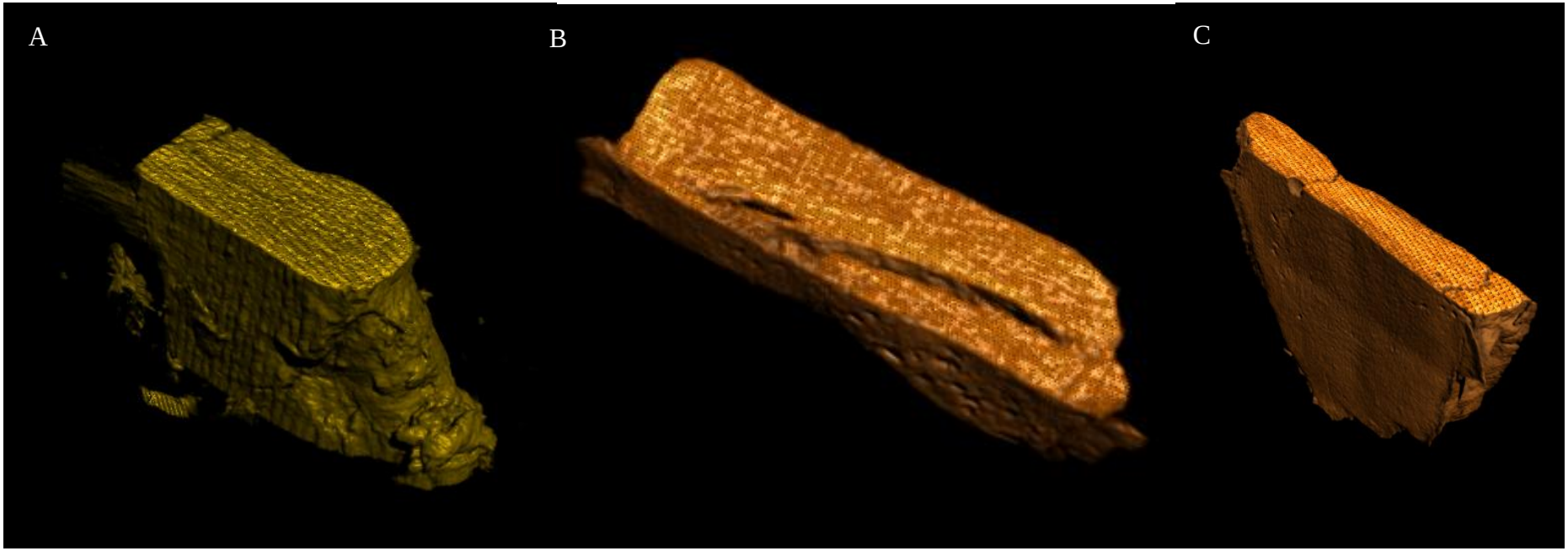
Analizę parametrów mikrostrukturalnych wyprasek (CtAn, Bruker, Belgia) opisujących porowatość (**Tabela 62**) przeprowadzono z wykorzystaniem trójwymiarowych parametrów takich jak: Po(tot), Po.V(tot), Po.N(cl), Po.V(cl), Po(cl), Po(op), Po.V(op), TMD, gdzie:

- **Po(tot)** całkowita porowatość [%],
- **Po.V(tot)** objętość wszystkich porów [mm^3],
- **Po.N(cl)** to liczba porów zamkniętych [-],
- **Po.V(cl)** objętość porów zamkniętych [mm^3],
- **Po(cl)** procent porowatości zamkniętej w całkowitej porowatości [%],
- **Po(op)** procent porowatości otwartej w całkowitej porowatości [%],
- **Po.V(op)** objętość porów otwartych [mm^3],
- **TMD** mineralna gęstość [g/cm^2].

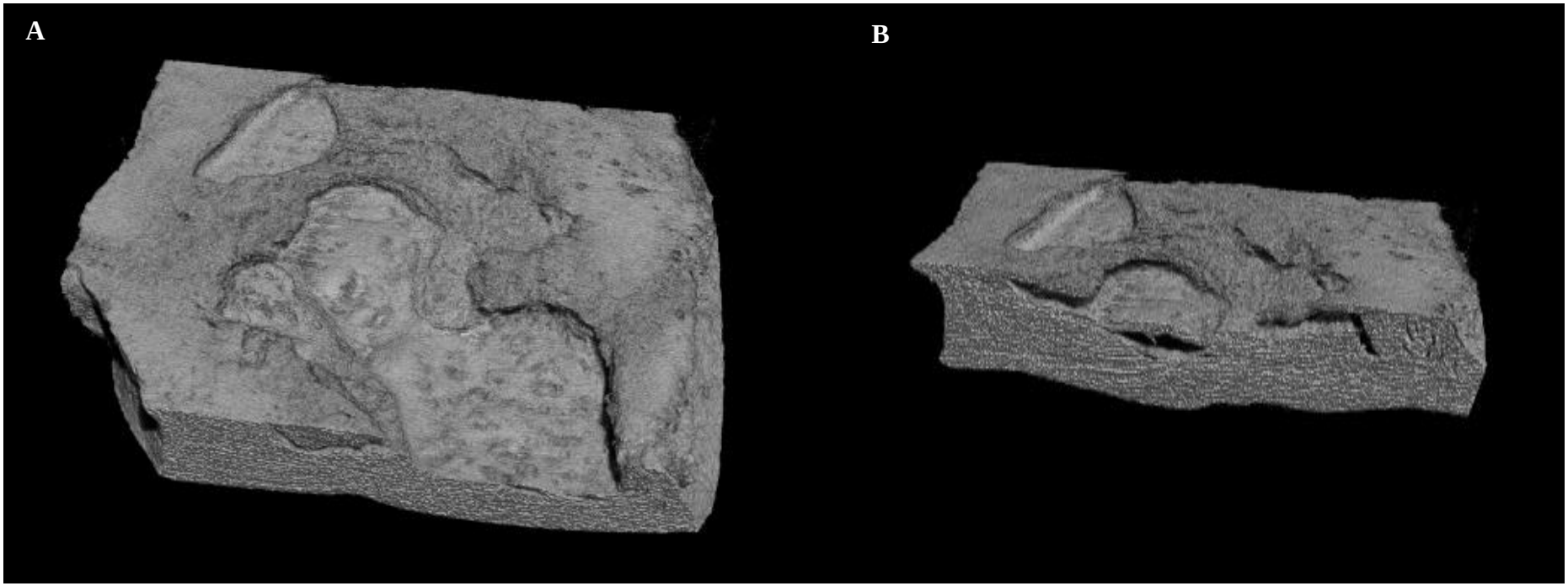
Badania przeprowadzono na dwóch próbkach otrzymanych w próbie produkcyjnej oraz jednej próbce otrzymanej w laboratorium. Największą porowatością całkowitą charakteryzuje się próbka SKROBIA 3a produkcyjna (1) i znacząco różni się od porowatości całkowitej próbki SKROBIA 3a produkcyjna (2). Jest to spowodowane otrzymaniem wyprasek o różnej gramaturze po etapie prasowania. W próbce SKROBIA 3a produkcyjna (1) najprawdopodobniej ze względu na zbyt duże ciśnienie prasowania w stosunku do rozmiarów kształtki powstały rozprężenia w strukturze skutkujące rozwarstwieniem poziomym wewnątrz próbek. Różnice w strukturze wewnętrznej można zaobserwować na obrazach przekrojów (**Rysunek 75**).

Tabela 62. *Parametry mikrostrukturalne próbek z formulacji SKROBIA 3a otrzymanych w skali laboratoryjnej i produkcyjnej*

SKROBIA 3a	**Po(tot) [%]**	**Po.V(tot) [mm^3]**	**Po.N(cl) [-]**	**Po.V(cl) [mm^3]**	**Po(cl) [%]**	**Po(op) [%]**	**Po.V(op) [mm^3]**	**TMD [g/cm^2]**
produkcyjna (1)	4,64	11,04	16	1,14	0,500	4,16	9,90	0,7022
produkcyjna (2)	1,58	4,10	3	0,01	0,005	1,58	4,11	0,7293
laboratoryjna (1)	5,49	10,84	3	0,027	0,026	5,48	10,83	0,6947



Rysunek 75. *Obrazy z mikrotomografii komputerowej przedstawiające przekrój wyprasek otrzymanych z formulacji SKROBIA 3a w skali laboratoryjnej i produkcyjnej: A) SKROBIA 3a laboratoryjna, B) SKROBIA 3a produkcyjna (1), C) SKROBIA 3a produkcyjna (2)*



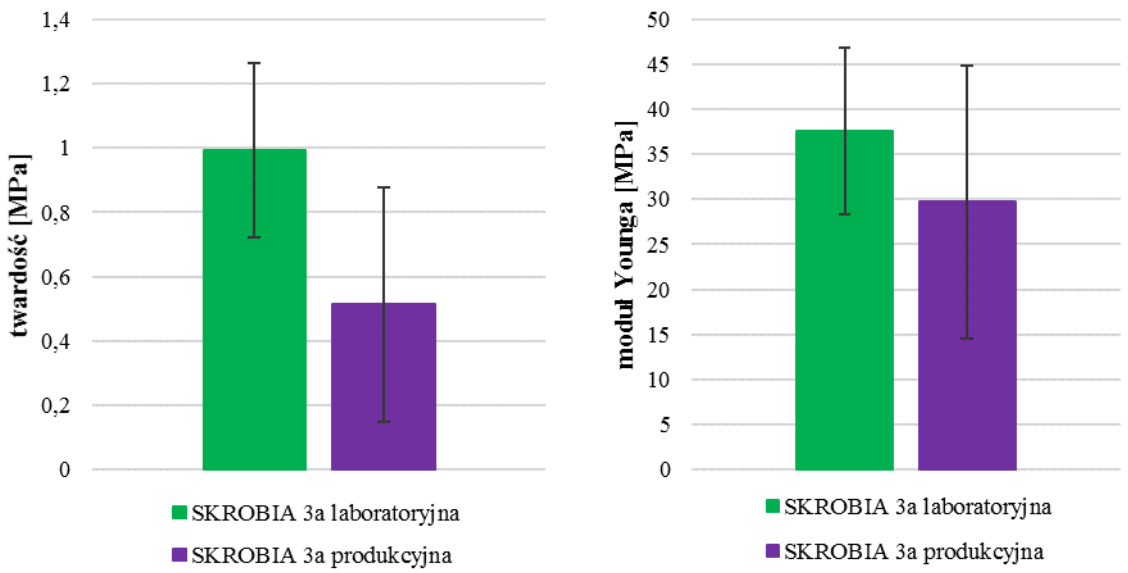
Rysunek 76. *Obrazy z mikrotomografii komputerowej przedstawiające ubytki w próbce SKROBIA 3a produkcyjna (2) od spodu (A) i w przekroju (B)*

Wyraźnie widoczne są pęknięcia w strukturze próbki (**Rysunek 75B**). Duże ubytki znajdujące się na spodzie próbki (**Rysunek 76A**) są prawdopodobnie związane z odrywaniem fragmentów masy podczas procesu przenoszenia kształtki z matrycy do blaszki. Tłumaczy to także duży udział porów zamkniętych w stosunku do próbki laboratoryjnej, której porowatość całkowita jest wyższa o 0,85%. W przypadku występowania nierówności czy rozwarstwień porowatość jest większa niż w jednorodnej próbce. Zmierzono także gęstość próbek. Wyniki są do siebie zbliżone. W próbce laboratoryjnej wynosi ona 0,6947 g/cm^2, a w próbce produkcyjnej [uśredniony wynik próbek SKROBIA 3a produkcyjna (1) i SKROBIA 3a produkcyjna (2)] 0,7158 g/cm^2.

Porównując wyniki porowatości otrzymane metodą mikrotomografii komputerowej oraz metodą laboratoryjną poprzez nasiąkliwość w rozpuszczalnikach przyjmują one zupełnie inne wartości. Porowatość wyznaczona komputerowo nie przekracza 6%, natomiast w metodzie laboratoryjnej oscyluje wokół wartości 30%. Ponadto w metodzie laboratoryjnej porowatość całkowita próbki SKROBIA 3a produkcyjna jest o 1,7% niższa niż próbki SKROBIA 3a laboratoryjna (**Rysunek 73**), a przy zastosowaniu mikrotomografii o 15,5% (porównując próbki SKROBIA 3a produkcyjna (2) i SKROBIA 3a laboratoryjna (1)). Obie metody wskazały na wyższą porowatość próbki laboratoryjnej w stosunku do produkcyjnej.

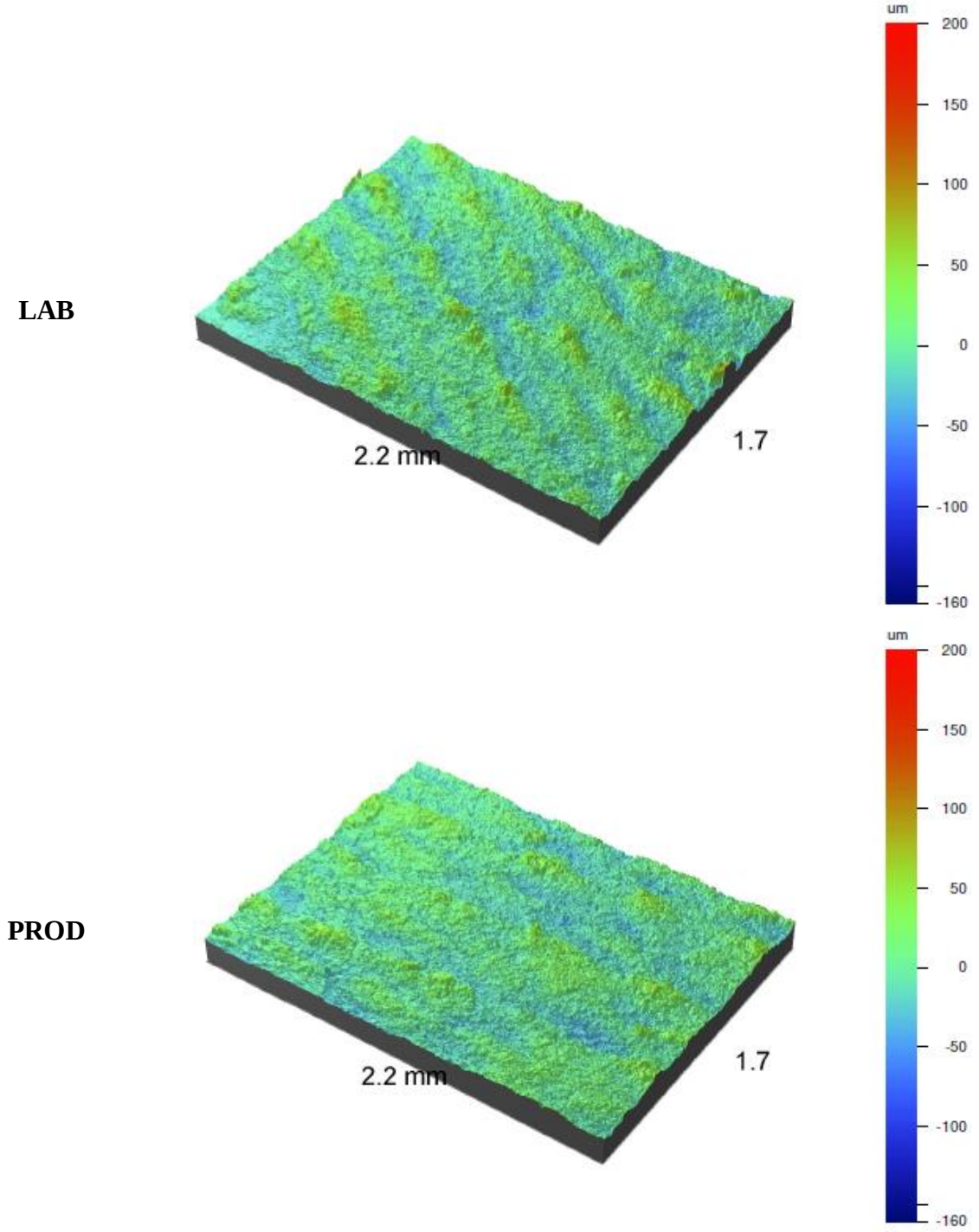
20.2.5. Twardość i moduł Younga próbek produkcyjnych i laboratoryjnych

Wyniki otrzymane z pomiarów nanointendancji wskazują, że próbki otrzymane z próby produkcyjnej charakteryzują się mniejsza twardością i mniejszym modułem Younga niż próbki otrzymane w warunkach laboratoryjnych. W próbce produkcyjnej wartości te przyjmują odpowiednio 0,51 i 29,70 MPa, a dla próbki laboratoryjnej 0,99 MPa i 37,62 MPa (**Rysunek 77**).



Rysunek 77. *Twardość i moduł Younga próbek z formulacji SKROBIA 3a otrzymanych w skali laboratoryjnej i produkcyjnej*

Zważywszy na rozbudowany etap prasowania w procesie produkcyjnym jest to nieoczekiwany rezultat. Jednakże zaobserwowane różnice w gramaturze końcowej wyprasek (rozdział 20.2.1) i pojawianie się ubytków (**Rysunek 76**) mogą znacząco wpływać na charakterystykę produktu. Prawdopodobnie próbka poddana badaniom miała niejednorodną strukturę o zwiększonej porowatości. To też wpłynęło na uzyskanie zaniżonych wartości twardości i modułu Younga przez próbkę produkcyjną.

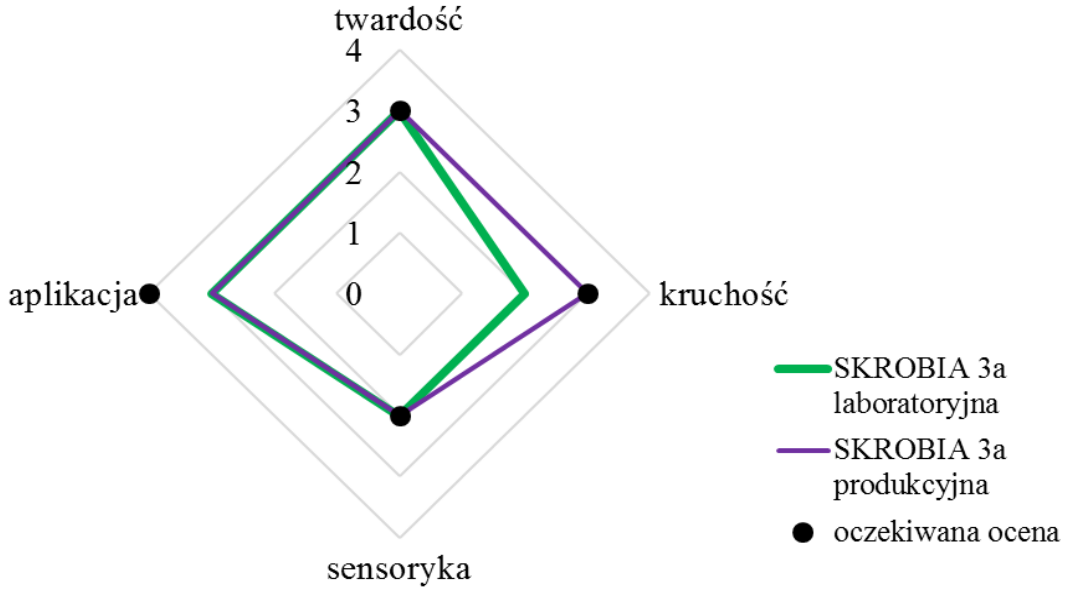


Rysunek 78. *Obrazy z profilometru wyprasek otrzymanych z formulacji SKROBIA 3a w skali laboratoryjnej (LAB) i produkcyjnej (PROD)*

Na podstawie obrazów otrzymanych z profilometru (**Rysunek 78**) stwierdzono mniejszą chropowatość próbki otrzymanej w próbie produkcyjnej. Bardziej efektywny etap mieszania masy w skali produkcyjnej skutkuje lepszym zwilżaniem bazy proszkowej przez fazę rozpuszczalnikową oraz lepszym budowaniem struktury przez fazę zagęszczającą (rozdział 20.1.). W procesie produkcyjnym ubytek masy pomiędzy wypraską po wtrysku a próbką po suszeniu wynosi średnio 65%, a w metodzie laboratoryjnej 38%. W związku z tym więcej rozpuszczalnika zostaje odciągnięte, a odległości pomiędzy surowcami proszkowymi zmniejszają się. Skutkuje to bardziej zwartą strukturą wypraski. Różnica wysokości pomiędzy najwyższym a najniższym punktem powierzchni próbki jest zbliżona do próbki otrzymanej w laboratorium.

20.2.6. Analiza aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa

Porównano analizę aplikacyjno-sensoryczno-użytkową próbki produkcyjnej oraz laboratoryjnej (**Rysunek 79**). Według przyjętej metodyki oceny (**Tabela 22**) otrzymane próbki określono jako posiadające zbliżone cechy. Próbki uzyskały takie same oceny twardości, sensoryki i aplikacji. Poprawie uległa ocena kruchości z średniokruchej na niekruchą w próbce z próby produkcyjnej. Oceny te nie są jednak całkowicie zgodne z wynikami badań analitycznych. Nie można powiązać ze sobą wyników twardości i modułu Younga (**Rysunek 77**) z ocenami przedstawionymi na wykresie radarowym.



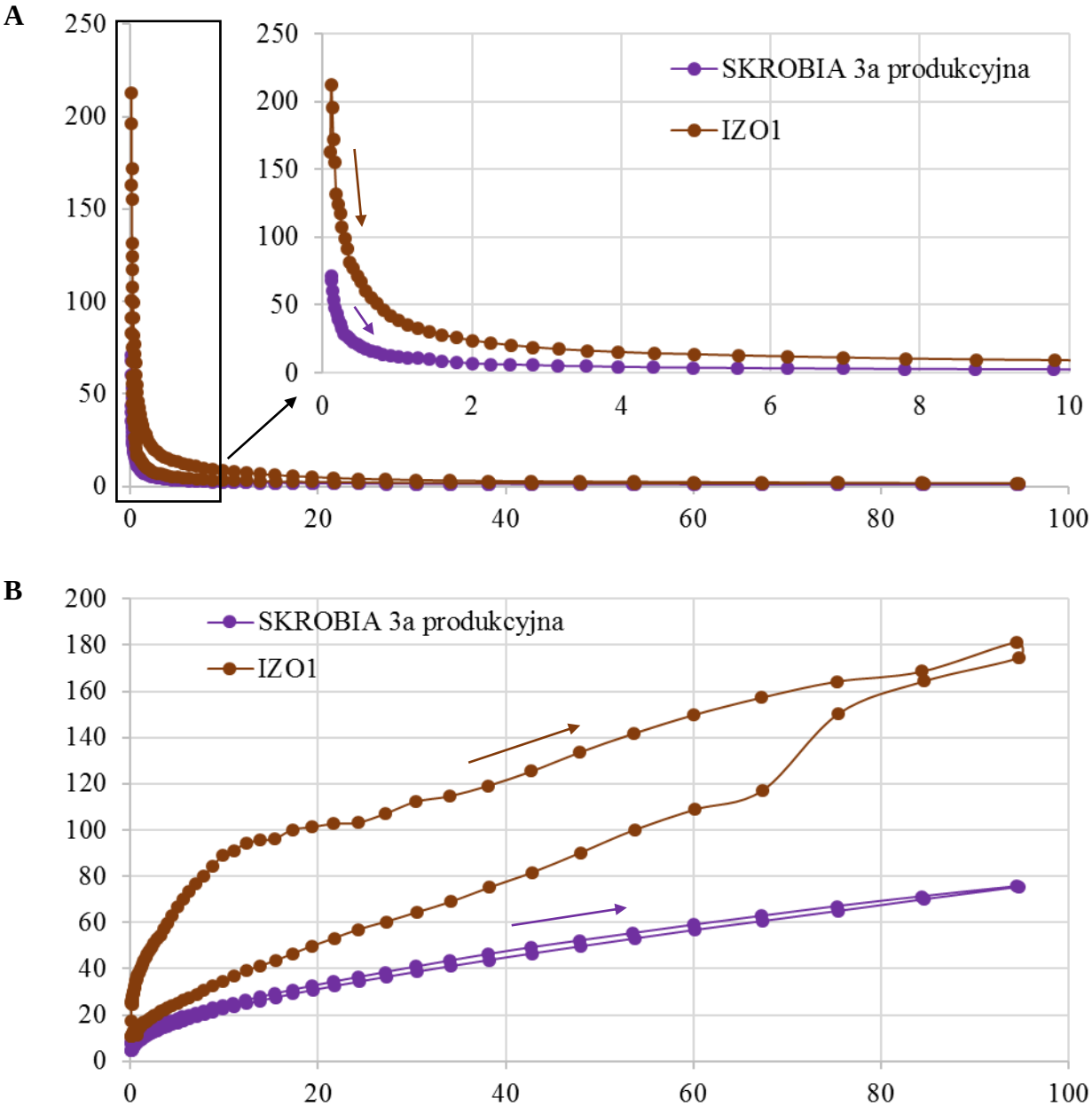
Rysunek 79. *Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek otrzymanych z formulacji SKROBIA 3a w skali laboratoryjnej i produkcyjnej*

Wyniki z nanotwardościomierza wskazały na większą twardość i mniejszą kruchość próbek laboratoryjnych. Wytłumaczono to brakiem powtarzalności pomiędzy poszczególnymi

wypraskami otrzymanymi w próbie produkcyjnej (rozdział 20.2.4). Próbka wybrana do analizy aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej była pozbawiona defektów w strukturze.

20.3. Porównawnanie właściwości reologicznych masy z próby produkcyjnej z masą produkcyjną na bazie izododekanu

Na podstawie analizy krzywych lepkości (**Rysunek 80A**) można stwierdzić, że masa otrzymana z opracowanej w pracy doktorskiej formulacji charakteryzuje się znacznie niższą lepkością początkową w porównaniu do produkcyjnej masy IZO1 z izododekanem w roli rozpuszczalnika.



Rysunek 80. *Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas SKROBIA 3a i IZO1 sporządzonych w skali produkcyjnej*

Wartość lepkości przy szybkości ścinania 10 s-1 masy SKROBIA 3a wynosi 2,72 Pa, co jest wartością 3 razy mniejszą niż uzyskana w masie IZO1 (8,32 Pa). Nie spowodowało to jednak zbyt intensywnego transportu masy przewodami. Obie masy są płynami tiksotropowymi. Na krzywych płynięcia pętla histerezy masy IZO1 (Rysunek 80B) jest wyraźnie widoczna i charakteryzuje się nieregularnym przebiegiem. Może to skutkować trudnościami z transportem masy przewodami i brakiem jednorodności przepływu. Granica płynięcia dla masy SKROBIA 3a jest równa 7,49 Pa i jest 2,3 razy niższa od granicy płynięcia masy IZO1 (17,44 Pa). Potwierdza się tym samym, że masa, w której zastosowano mieszaninę wody i etanolu w fazie rozpuszczalnikowej, będzie łatwiej przepływać przez przewody w trakcie wtrysku do matrycy w porównaniu do masy z izododekanem.

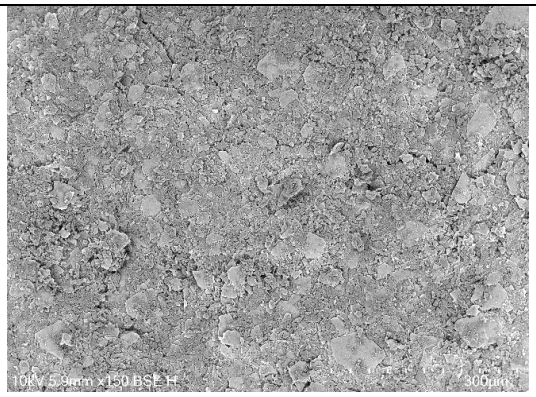
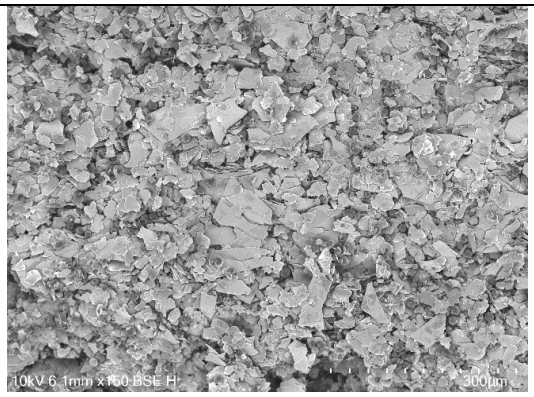
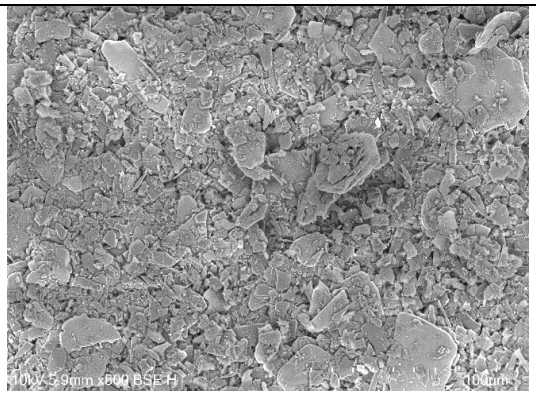
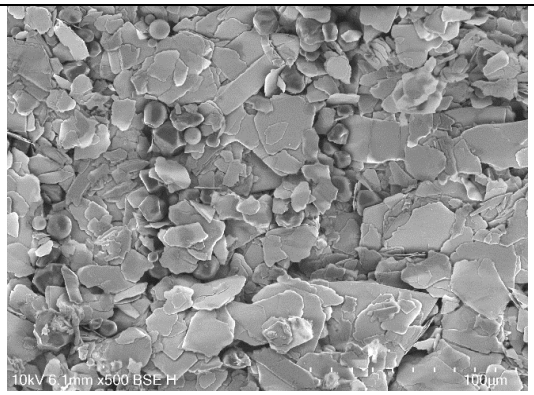
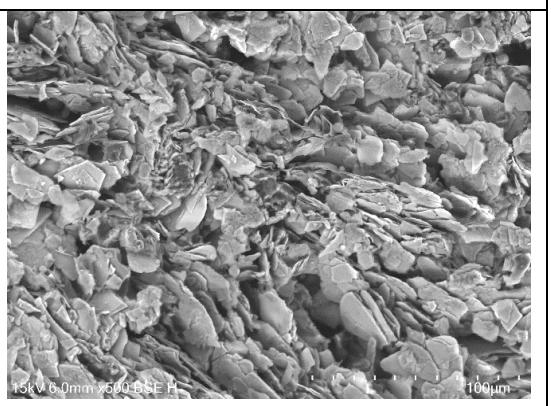
Tabela 63. *Parametry reologiczne mas SKROBIA3a i IZO1 sporządzonych w skali produkcyjnej*

Masa	SKROBIA 3a	IZO1
rozpuszczalnik [$\%_{wag}$]	woda:etanol [17,00:17,00]	izododekan [37,49]
zagęstnik [$\%_{wag}$]	guma ksantanowa [0,18]	Brak
współczynnik podatności na ścinanie	-0,67	-0,70
lepkość przy 10 s^{-1} [Pa·s]	2,72	8,32
granica płynięcia [Pa]	7,49	17,44

20.4. Porównawnanie próbek produkcyjnych z masy SKROBIAIIa otrzymanych opracowaną technologią z próbką produkcyjną z izododekanem

20.4.1. Analiza ułożenia surowców w próbkach z izododekanem

Na obrazach SEM (**Rysunek 81**) zaobserwowano, że próbki IZO1 z formulacji z izododekanem charakteryzują się zwartą strukturą powierzchni górnej bez wyraźnie widocznych porów otwartych, które natomiast można zaobserwować na powierzchni górnej próbki SKROBIA 3a. Jest to spowodowane większą różnorodnością surowców znajdujących się w opracowanej formulacji. Zbyt duża zawartość surowców o budowie płytkowej skutkuje mniej chropowatą powierzchnią kosmetyku, co wpływa na mniejszy poślizg podczas aplikacji i mniej przyjemne odczucie sensoryczne. Na powierzchni górnej próbki IZO1 nie zaobserwowano obecności surowców sferycznych znajdujących się w formulacji. Prawdopodobnie obserwowany obszar był fragmentem próbki o niskiej porowatości. Na powierzchni próbki SKROBIA 3a natomiast można zauważyć zarówno surowce sferyczne, jak i o nieregularnym kształcie. Bardzo duża kruchość próbki IZO1 uniemożliwiła przygotowanie odpowiedniego fragmentu do obserwacji SEM w przekroju.

	IZO1	**SKROBIA 3a**
powierzchnia górna (x150)		
powierzchnia górna (x500)		
przekrój (x500)	**brak możliwości wykonania obrazu ze względu na zbyt dużą kruchość próbki**	

Rysunek 81. *Obrazy SEM próbek IZO1 i SKROBIA 3a (Hitachi TM4000 Plus)*

Obrazy przekroju próbki SKROBIA 3a pozwoliły zaobserwować, że surowce układają się do siebie pod różnymi kątami (zarówno powierzchnia do powierzchni, jak i krawędź do powierzchni). Przypuszcza się, że jest to związane z budowaniem struktury przestrzennej przez gumę ksantanową i możliwym występowaniem sił odpychających pomiędzy cząstkami krzemianów. Na obrazach widoczne są surowce o różnych kształtach – płytkowych, sferycznych i nieregularnych.

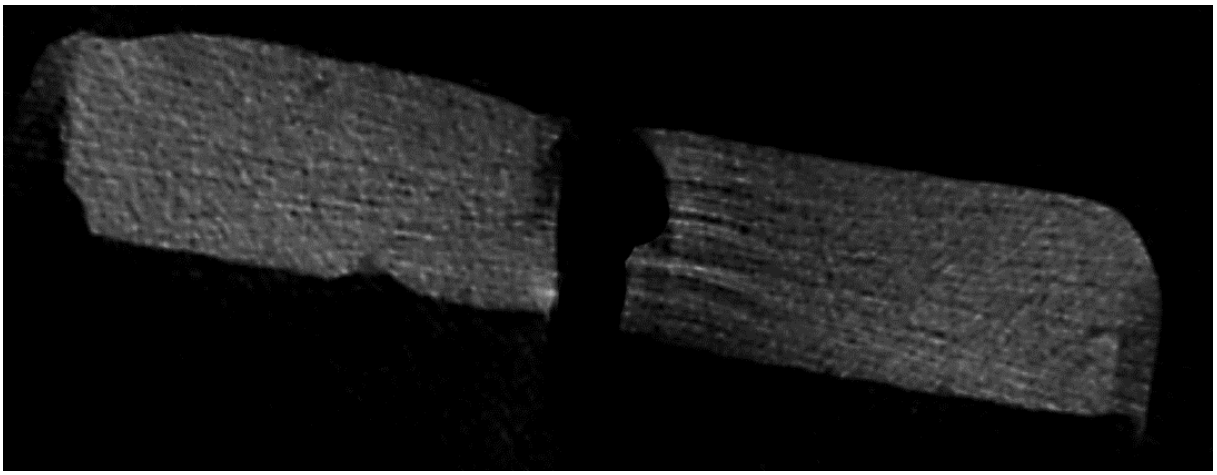
20.4.2. Analiza porowatości próbek z formulacji z izododekanem przeprowadzona z wykorzystaniem mikrotomografii komputerowej

Zbadano, czy i jak zmieniła się porowatość próbki otrzymanej z opracowanej formulacji (SKROBIA 3a) w porównaniu do próbek otrzymanych z produkcyjnych mas z izododekanem (IZO1) (**Tabela 64**). W przypadku próbek IZO1 porównano ze sobą wyniki z dwóch obszarów jednej próbki. Wykazały one, że próbki te są bardzo niejednorodne. Porowatość całkowita w zależności od badanego fragmentu wynosiła 2,89% i 0,14%, a objętość wszystkich porów odpowiednio 5,61 mm^3 oraz 0,45 mm^3. Nie zaobserwowano przy tym defektów w strukturze próbek (**Rysunek 82**). We fragmencie, w którym odnotowano niższą porowatość procent porowatości zamkniętej oraz otwartej jest taki sam i wynosi 0,07%. W przypadku fragmentu z większą porowatością w przewadze znajdują się pory otwarte (2,09% do 0,81%). Takie zróżnicowanie struktury próbki negatywnie wpływa na właściwości aplikacyjne kosmetyku ze względu na nierównomierne pobieranie masy np. na pędzel. Porównując te wyniki z wynikami analizy próbki SKROBIA 3a produkcyjna (2) stwierdzono, że jej porowatość całkowita jest mniejsza niż próbki IZO1, gdyż najwyższa odnotowana porowatość całkowita próbki z izododekanem jest 1,8 razy większa. Próbka SKROBIA 3a charakteryzuje się także większą przewagą porów otwartych w stosunku do zamkniętych (odpowiednio 1,58% i 0,005%) w porównaniu do próbki IZO1 (1), co może mieć wpływ na wytrzymałość mechaniczną kosmetyku.

Tabela 64. *Parametry mikrostrukturalne próbek z formulacji IZO1 i SKROBIA 3a otrzymanych w skali produkcyjnej*

próbka	Po(tot) [%]	Po.V(tot) [mm^3]	Po.V(cl) [mm^3]	Po(cl) [%]	Po.V(op) [mm^3]	Po(op) [%]
IZO1 (1)	2,89	5,61	0,002	0,810	5,59	2,09
IZO1 (2)	0,14	0,45	0,220	0,070	0,23	0,07
SKROBIA 3a produkcyjna (2)	1,58	4,10	0,010	0,005	4,11	1,58

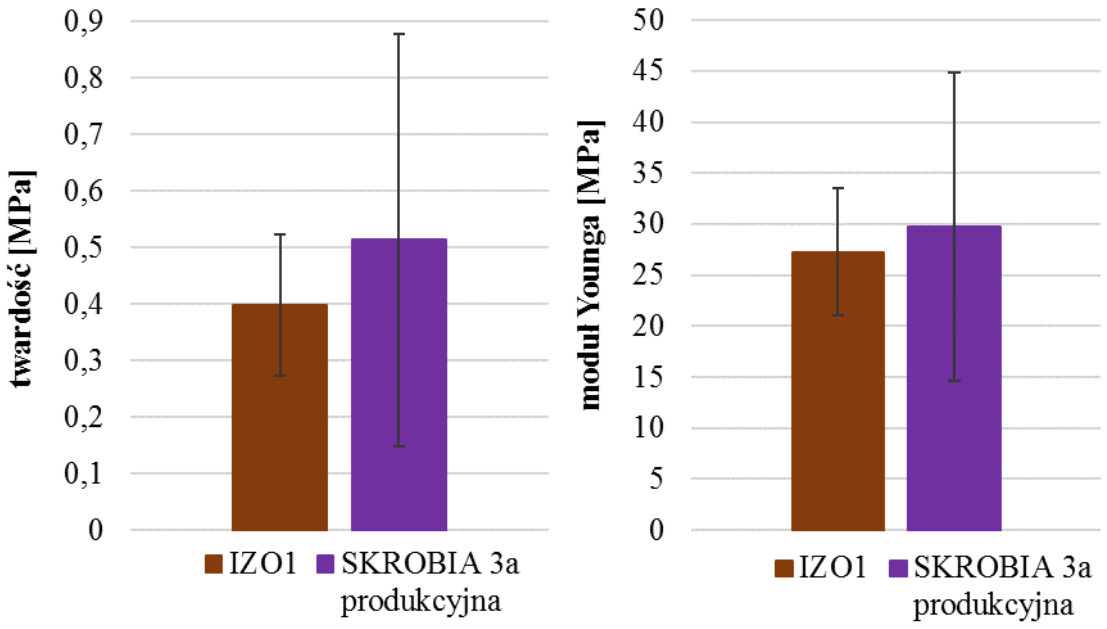
Po(tot) - całkowita porowatość, Po.V(tot) - objętość wszystkich porów, Po.V(cl) - objętość porów zamkniętych, Po(cl) - procent porowatości zamkniętej w całkowitej porowatości, Po(op) - procent porowatości otwartej w całkowitej porowatości, Po.V(op) - objętość porów otwartych



Rysunek 82. *Obrazy z mikrotomografii komputerowej przedstawiające przekroje próbek otrzymanych z mas z izododekanem (IZO1)*

20.4.3. Twardość i moduł Younga

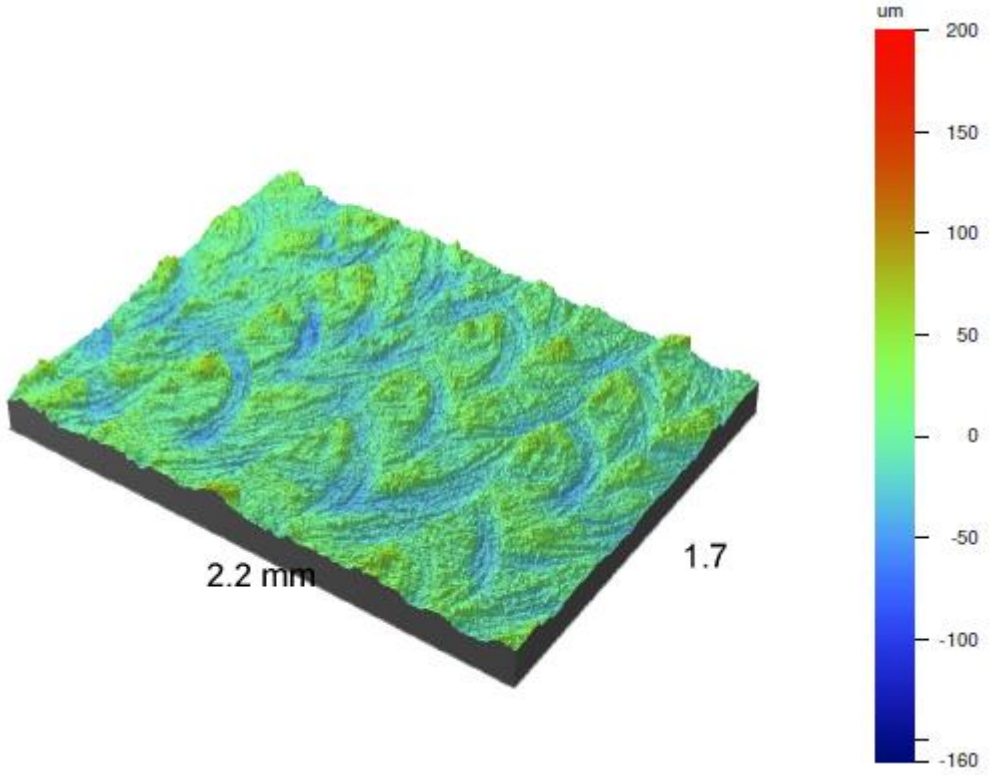
Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono (**Rysunek 83**), że próbki otrzymane z mas z izododekanem charakteryzują się mniejsza twardością i mniejszym modułem Younga niż próbki otrzymane w próbie produkcyjnej z opracowanej formulacji SKROBIA 3a. Twardość próbki IZO1 jest o ok. 20% niższa niż twardość próbki SKROBIA 3a i wynosi 0,40 MPa. Moduł Younga przyjmuje wartość 27,26 MPa, o ok. 8% niższą niż próbki SKROBIA 3a (29,70 MPa). Mniejszą twardość próbki IZO1 można powiązać z jej większą porowatością w stosunku do próbki SKROBIA 3a zaobserwowaną w analizie mikrotomograficznej (**Tabela 64**). Wyższy moduł Younga próbki SKROBIA 3a (29,7 MPa) wskazuje na większą sztywność próbki. W wyniku opracowanej technologii otrzymane próbki charakteryzują się większą twardością.



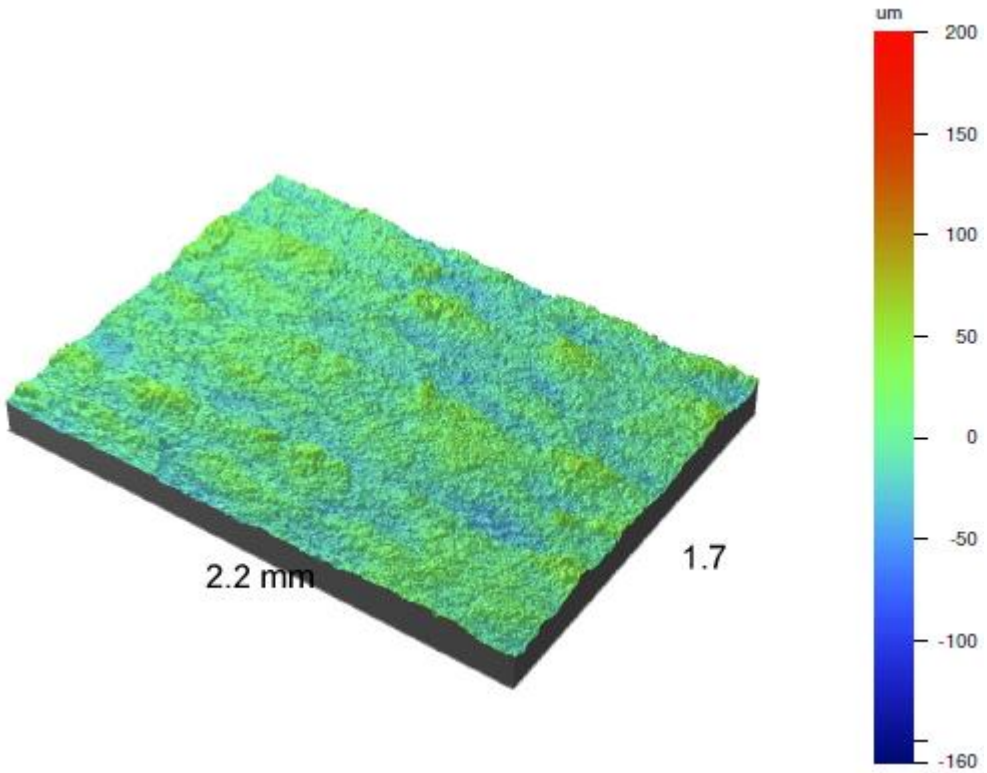
Rysunek 83. *Twardość i moduł Younga próbek IZO1 i SKROBIA 3a otrzymanych w skali produkcyjnej*

Obrazy otrzymane z profilometru pokazują, że powierzchnia próbek otrzymanych z mas z izododekanem charakteryzują się większym odwzorowaniem taśmy odsączającej (**Rysunek 84A**). W efekcie na powierzchni górnej próbek w przewadze występują wgłębienia w strukturze. Próbka SKROBIA 3a produkcyjna (**Rysunek 84B**) ma mniej chropowatą powierzchnię. Znaczenie tutaj może mieć zdolność skrobi do odkształceń elastycznych. Mimo zupełnie różnych formulacji, z których otrzymano próbki zaobserwowane różnice nie są znaczące. Oznacza to, że w przypadku odwzorowania wzoru stempla bardziej kluczowe niż zastosowany rozpuszczalnik są parametry przeprowadzania procesu oraz zastosowane komponenty. Inny wzór na obrazach z profilometru próbki IZO1 w stosunku do SKROBIA 3a wynika z zastosowania rożnego rodzaju taśm odsączających. Komponenty stosowane w technologii otrzymywania próbki IZO1 nie były zmieniane pod kątem badań podjętych w pracy doktorskiej. Próbka IZO1 została pobrana z zasobów magazynowych.

A



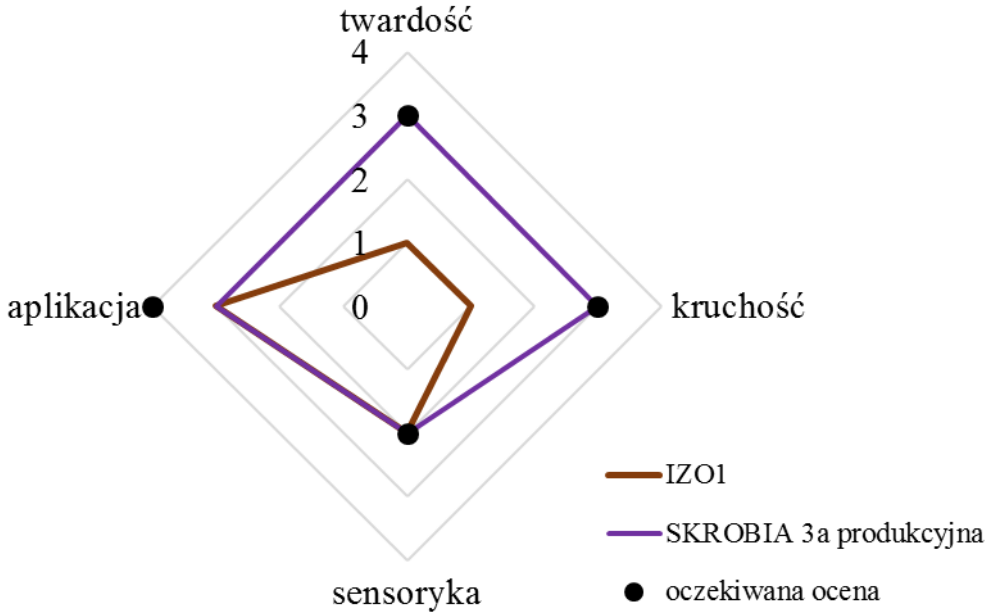
B



Rysunek 84. *Obrazy otrzymane z profilometru dla próbek otrzymanych z formulacji IZO1 (A) i SKROBIA 3a (B) w skali produkcyjnej*

20.4.4. Analiza aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa

Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa pokazuje (**Rysunek 85**), że opracowana technologia otrzymywania kosmetyków prasowanych z zawiesin mas proszkowych umożliwiła otrzymanie próbek o zwiększonej twardości i zmniejszonej kruchości bez utraty właściwości aplikacyjno-sensorycznych w stosunku do produkowanych dotychczas kosmetyków z użyciem izododekanu w roli rozpuszczalnika.



Rysunek 85. *Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek otrzymanych z formulacji IZO1 i SKROBIA 3a w skali produkcyjnej*

21. Wdrożenie zawiesin wodnych do produkcji przemysłowej

Zgodnie z początkowymi założeniami niniejszej rozprawy rozpoczęto wprowadzanie zawiesin wodnych do produkcji przemysłowej. Dotychczasowe wdrożenia dotyczyły otrzymywania kosmetyków prasowanych z zastosowaniem metod wtryskowych i suszonych w 50ºC. Formulacje zawierały wodę w roli rozpuszczalnika oraz zastosowano w nich krzemian glinowo-magnezowy jako zagęstnik. W latach 2018-2023 odbyło się sześć takich wdrożeń, w wyniku których wyprodukowano ponad 100 000 kosmetyków. Prace nad wdrożeniem produkcyjnym nowej technologii zostaną rozpoczęte po otrzymaniu nowej szafy grzewczej.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W wyniku zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej badań opracowano innowacyjną w przedsiębiorstwie technologię otrzymywania kosmetyków prasowanych. W technologii tej połączono metodę wtryskową z suszeniem wyprasek w 115ºC przez 45 minut. Sporządzono formulację wodną o potencjale produkcyjnym do wykorzystania w tej technologii. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że w wyniku nowej technologii otrzymuje się produkty o zwiększonej twardości i zmniejszonej kruchości oraz zachowanych właściwościach aplikacyjno-sensorycznych w porównaniu do produktów, w których stosowano izododekan.

Skład próbki a charakterystyka reologiczna zawiesin kosmetycznych

Zbadano wpływ poszczególnych grup surowców na charakterystykę reologiczną tworzonych zawiesin kosmetycznych. Stwierdzono, że kluczową rolę odgrywają zagęstnik oraz rozpuszczalnik. Zastosowanie krzemianu glinowo-magnezowego i gumy ksantanowej doprowadziło do zawiesin rozrzedzanych ścinaniem, których lepkość wzrastała wraz ze zwiększającą się zawartością zagęstnika. Obie substancje wpływają na tiksotropowy charakter zawiesin, ale krzemian glinowo-magnezowy tworzy struktury mniej stabilne reologicznie. Opracowane zawiesiny charakteryzują się występowaniem granic płynięcia, które przyjmują wyższe wartości w masach z krzemianem glinowo-magnezowym. Jest to problematyczne podczas ustawiania parametrów wtrysku masy do matrycy w skali produkcyjnej.

Wprowadzenie do formulacji etanolu wzmacnia efekt tiksotropowy, co jest zjawiskiem korzystnym z punktu widzenia magazynowania mas. Skrobia kukurydziana, również będąca składnikiem zagęszczającym, w połączeniu z gumą ksantanową działa na zasadzie synergii zwiększając lepkość. Jest to związane z tworzeniem układów żelowych przez te składniki. Ze względu na niejonowy charakter skrobi zwiększanie jej zawartości znacząco zwiększa lepkość mas. W obecności etanolu może również wpływać na zaburzenie zjawiska tiksotropii, co jest związane z tworzeniem agregatów i uwalnianiem cząsteczek rozpuszczalnika.

Wpływ surowców na właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowe

Zbadano składniki tworzące formulację kosmetyków prasowanych wpływające na właściwości aplikacyjno-sensoryczne oraz użytkowe produktu końcowego. Stwierdzono, że modyfikacje bazy proszkowej i lepiszcza są kluczowe przy osiąganiu określonych właściwości kosmetyku. Najlepszą aplikację osiągnięto przy zastosowaniu wypełniaczy o różnych kształtach (płytkowych talku i miki, sferycznych krzemionek oraz nylonu, a także skrobi z tapioki

o kształcie półkolistym lub podkówkowatym). Zaobserwowano, że zastosowanie olejów o różnych współczynnikach podziału (olej rycynowy i izononanonian izononatylu) wpływa na poprawę poziomu krycia kosmetyku. Wynika to z lepszej zwilżalności surowców proszkowych o różnej porowatości powierzchni, które mają zarówno charakter hydrofilowy i hydrofobowy.

Struktura wewnętrzna produktu i jego twardość

Analizę ułożenia surowców przeprowadzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej i mikrotomografii komputerowej, którą porównano z wynikami otrzymanymi z pomiarów nanointendancji i profilometrii. Zastosowanie gumy ksantanowej w formulacjach wodnych zawiesin powoduje zwiększenie porowatości próbek w stosunku do tych zawierających krzemian glinowo-magnezowy. Po zastosowaniu w fazie zagęszczającej gumy ksantanowej powstają hydrokoloidy powodujące, że mniej efektywnie odsączany jest rozpuszczalnik na etapie wtryskiwania masy. Powstałe struktury są trwalsze dzięki tworzącym się wiązaniom wodorowym między zagęstnikiem a wodą. Zaobserwowano wzrost twardości próbek po wprowadzeniu do formulacji z gumą ksantanową skrobi kukurydzianej. Wiązania pomiędzy gumą ksantanową i skrobią zwiększają wytrzymałość produktu na pękanie i rozciąganie. W środowisku wodnym guma ksantanowa ze skrobią tworzą aglomeraty podatne na odkształcenia plastyczne przezwyciężając niską ściśliwość ksantanu.

Wprowadzenie do układu etanolu znacząco wpływa na siłę wiązań wodorowych. Przy stosunku rozpuszczalników woda:etanol 50:50 wiązania ulegają osłabieniu, zmniejszają się opory cząstek przed deformacjami podczas prasowania ciśnieniowego i zwiększa się powierzchnia styku między składnikami. Skutkuje to zwiększoną twardością produktu. Dodatkowo porowatość próbek maleje wraz ze spadkiem zawartości gumy ksantanowej w formulacji. Przy stałej zawartości fazy rozpuszczalnikowej większa zawartość gumy ksantanowej umożliwia otrzymanie zwartej struktury próbki z mniejszymi odległościami pomiędzy warstwami surowców.

Parametry suszenia a właściwości produktu końcowego

Na podstawie przeprowadzonych badań określono, optymalne parametry suszenia wyprasek na 115ºC i czas 45 minut. Zbyt wysoka temperatura bądź zbyt długi czas procesu prowadzi do otrzymania bardzo zwartej struktury na skutek zbliżania się środków cząstek surowców do siebie powodując zbyt duży skurcz. W takich przypadkach próbki charakteryzują się brakiem właściwości aplikacyjnych. W odwrotnej sytuacji, gdy temperatura i/lub czas suszenia są zbyt krótkie, otrzymane próbki są kruche. Nie zostaje usunięty całkowity rozpuszczalnik spomiędzy ziaren i odległości między cząsteczkami surowców są zbyt duże.

Na temperaturę procesu suszenia wpływają składniki wiążące wodę i środowisko, w którym się znajdują. Etanol destabilizuje hydrokoloidy gumy ksantanowej i wody w wyniku zmniejszenia oddziaływań międzycząsteczkowych między nimi. Powoduje to przesunięcie temperatury odparowania rozpuszczalników w kierunku mniejszych wartości. Dodatek skrobi kukurydzianej także obniża temperaturę procesu suszenia ze względu na tworzenie układów żelowych.

Próba produkcyjna i wdrożenie technologii

Na podstawie przeprowadzonej próby produkcyjnej stwierdzono, że podczas przygotowywania próbek do wdrożeń opracowaną technologią bądź samą metodą wtryskową należy uwzględnić zaobserwowane różnice w metodyce. Masa otrzymana w warunkach produkcyjnych jest bardziej stabilna reologicznie, co wskazuje na bardziej efektywne mieszanie wpływające na poprawę zwilżalności bazy proszkowej. Wpływa to na ocenę aplikacyjno-sensoryczno-użytkową produktu końcowego.

Próbki otrzymane w skali laboratoryjnej charakteryzują się większą porowatością, co wynika z różnicy pomiędzy zastosowanymi parametrami prasowania. Wskazano pojawiający się w trakcie procesu produkcyjnego problem związany z pojawianiem się ubytków w wypraskach. Zmniejsza to powtarzalność właściwości w produkcie końcowym. Stwierdzono konieczność dalszej optymalizacji procesu związaną z dostosowaniem pojemności szafy suszącej do liczby wyprasek.

Zmiana rozpuszczalnika w produktach komercyjnych

Otrzymany z próby produkcyjnej produkt porównano z produktem powstałym na bazie izododekanu (produkt komercyjny). Badania reologiczne potwierdziły, że masa z izododekanem charakteryzuje się wyższymi wartościami lepkości i naprężeń ścinających utrudniającymi przebieg procesu produkcyjnego. Próbki otrzymane z opracowanej formulacji charakteryzują się większą twardością i mniejszą kruchością. Zmiana rozpuszczalnika nie wpłynęła negatywnie na właściwości aplikacyjno-sensoryczne próbek. Dzięki nowej technologii czas przeprowadzania procesu produkcyjnego został znacząco skrócony. Największym sukcesem pracy jest możliwość wdrożenia opracowanych w ramach doktoratu formulacji oraz całej nowej technologii w firmie Bell sp. z o. o. Dzięki tej pracy możliwe jest znaczące rozszerzenie gamy produktów oferowanych przez firmę.

LITERATURA

1. Prognozy dla przemysłu kosmetycznego, Świat przemysłu kosmetycznego, 35, 2021.
2. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych, Dz.U. 2018 poz. 2227, 2018: 8–17.
3. Mitsui T., New Cosmetic Science, Elsevier, 1997.
4. Poucher W.A., Cosmetics, w: Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps, Ninth Edition, vol. 3, Springer-Science+Business Media, B.V., 1993.
5. Barel A.O., Paye M., Maibach H.I., Handbook of Cosmetic Science and Technology, Fourth Edition, CRC Press, 2014.
6. Gagnebien D., Defossez B., L'Oreal S.A., Cosmetic composition in the form of a compacted powder containing hollow microspheres of a thermoplastic synthetic material, Australia, AU636202B2, 1993-04-22.
7. Lafleur, P.A., Vadaketh L., Leppla J.K., The Procter & Gamble Company, Cosmetic powder compositions having improved skin coverage, World Intellectual Property Organization, WO1997004737A1, 1997-02-13.
8. Kashimoto A., Kao Corporation, Pressed powder cosmetic composition, United States Patent, US 6524597B2, 2003-02-25.
9. Claverie M. i in., Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications, Chemistry - A European Journal, 24, 2018, 519–542.
10. Hildick-Smith G.Y., The biology of talc, Occupational Environmental Medicine, 33, 1976, 217–229.
11. Ajayi O.M., Amin S., Flow and performance effects of talc alternatives on powder cosmetic formulations, International Journal of Cosmetic Science, 43, 2021, 588–600.
12. Fiume M.M. i in., Safety Assessment of Talc as Used in Cosmetics, International Journal of Toxicology, 34, 2015, 66–129.
13. Lopezgalindo A., Viseras C., Cerezo P., Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products, Apply Clay Science, 36, 2007, 51–63.
14. Fytianos G., Rahdar A., Kyzas G.Z., Nanomaterials in Cosmetics: Recent Updates, Nanomaterials, 10, 2020, 979
15. Jin R., Understanding Silica from the Viewpoint of Asymmetry, Chemistry – A European Journal, 25, 2019, 6270–6283.

16. Singh I., Kaur B., Juneja P., Preparation and Characterization of Starch - Metal Silicate Co-Precipitates – Evaluation as Tablet Superdisintegrant, Polymers in Medicine, 44, 2014, 157–166.
17. Kolawole S.A., Igwemmar N.C., Bello H.A., Comparison of the Physicochemical Properties of Starch from Ginger (Zingiber officinale) and Maize (Zea mays), International Journal of Science and Reasearch, 2, 2013, 71–75.
18. Praznik W., Mundigler N., Kogler A., Pelzl B., Huber A., Wollendorfer M., Molecular Background of Technological Properties of Selected Starches, Starch - Stärke, 51, 1999, 197–211.
19. Wang S., Copeland L., Effect of acid hydrolysis on starch structure and functionality: a review, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 55, 2015, 1081–1097.
20. Wang S., Li C., Copeland L., Niu Q., Wang S., Starch Retrogradation: A Comprehensive Review, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 14, 2015, 568–585.
21. Whistler R.L., BeMiller J.N., Starch: chemistry and technology, Academic Press, 2009.
22. Vieira G.S., Lavarde M., Fréville V., Rocha-Filho P.A., Pensé-Lhéritier A.-M., Combining sensory and texturometer parameters to characterize different type of cosmetic ingredients, International Journal of Cosmetic Science, 42, 2020, 156–166.
23. Alcázar-Alay S.C., Meireles M.A.A., Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources, Food Science and Technology (Campinas), 35, 2015, 215–236.
24. Santana Á.L., Meireles M.A.A., New Starches are the Trend for Industry Applications: A Review, Food Public Health, 4, 2014, 229–241.
25. Wang S., Blazek J., Gilbert E., Copeland L., New insights on the mechanism of acid degradation of pea starch, Carbohydrate Polymers, 87, 2012, 1941–1949.
26. Burnett C. i in., Safety Assessment of Nylon as Used in Cosmetics, International Journal of Toxicology, 33, 2014, 47–60.
27. Mohiuddin A.K., An Extensive Review of Face Powder Formulation Considerations, Journal of Dermatology and Dermatitis, 4(3), 2019, 1-18.
28. Glausch R., Kieser M., Maisch R., Pfaff, G., Weitzel J., Special Effect Pigments, Vincentz Verlag, 1998, 11-60.
29. Koleske J.V., Paint and Coating Testing Manual, ASTM International, 1995, 229-232.
30. Pfaff G., Reynders P., Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments, Chemical Reviews, 99, 1999, 1963–1982.

31. Maile F.J., Pfaff G., Reynders P., Effect pigments – past, present and future, Progress in Organic Coatings, 54, 2005, 150–163.
32. Sarkodie B., Acheampong C., Asinyo B., Zhang X., Tawiah B., Characteristics of pigments, modification and their functionalities, Color Research and Application, 44, 2019, 396–410.
33. Nalepa M., Laudańska-Maj A., Gadomska-Gajadhur A., Otrzymywanie kosmetyków prasowanych, Polish Journal of Cosmetology, 23, 2020, 77–82.
34. Nalepa M., Laudańska-Maj A., Gadomska-Gajadhur A., Kosmetyki proszkowe – rutyna czy wyzwanie? Polish Journal of Cosmetology, 22, 2019, 98–102.
35. Lin S.T., German R.M., Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina, Journal of Material Science 29, 1994, 5207–5212.
36. O'Lenick A., Altering polarity to improve formulation stability, HPC Today, 15(5), 2020, 16–19.
37. Finjan T., Rizvi S., Castro J.R., ELC Management LLC, Slurry Powder Cosmetic Compositions and Methods, United States, US 20140154294A1, 2014-06-05.
38. Finjan T., Rizvi S., Castro J.R., ELC Management LLC, Slurry Powder Cosmetic Compositions and Methods, United States, US 9370471B2, 2016-06-21.
39. Finjan T., Rizvi S., Castro J.R., ELC Management LLC, Slurry Powder Cosmetic Compositions and Methods, United States, US 9597267B2, 2017-03-21.
40. Finjan T., Rizvi S., Castro J.R., ELC Management LLC, Slurry Powder Cosmetic Compositions and Methods, United States, US 9597267B2, 2017-07-11.
41. Goossens A., Verbruggen K., Cattaert N., Boey L., New cosmetic allergens: isononyl isononanoate and trioleyl phosphate, Contact Dermatitis, 59, 2008, 320–321.
42. Final Amended Report on the Safety Assessment of Octyldodecyl Stearoyl Stearate, International Journal of Toxicology, 24, 2005, 65–74.
43. Biniek K. i in., Measurement of the biomechanical function and structure of ex vivo drying skin using raman spectral analysis and its modulation with emollient mixtures, Experimental Dermatology, 27, 2018, 901–908.
44. Final Report of the Cosmetic Ingredient Review Expert Panel on the Safety Assessment of Polyisobutene and Hydrogenated Polyisobutene as Used in Cosmetics, International Journal of Toxicology, 27, 2008, 83–106.
45. Semnani A., Langeroodi H.S., An Investigation on the Behavior of Solvent Neutral 500: Polyisobutene Blends, Petroleum Science and Technology, 31, 2013, 2089–2097.

46. Juncan A.M., Morgovan C., Rus L.L., Selection and Application of Synthetic versus Natural Emollients in the Formulation of Skin Care Products, Revista de Chimie, 70, 2019, 2764-2768.
47. Rawlings A. V., Lombard K.J., A review on the extensive skin benefits of mineral oil, International Journal of Cosmetic Science, 34, 2012, 511–518.
48. Arroyo Negrete M.A., Wrobel K., Acevedo Aguilar F.J., Yanez Barrientos E., Corrales Escobosa A.R., Determination of fatty acid methyl esters in cosmetic castor oils by flow injection–electrospray ionization–high–resolution mass spectrometry, International Journal of Cosmetic Science, 40, 2018, 295–302.
49. Verheyden M., Rombouts S., Lambert J., Aerts O., Contact Allergy to Castor Oil, but Not to Castor Wax, Cosmetics, 4, 2017, 1–4.
50. Rwahwire S., Tomkova B., Periyasamy A.P., Kale B.M., Green thermoset reinforced biocomposites, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2019, 61-80.
51. Walker E.B., Naisbitt C.S., Direct Analysis of Dimethicone in Aqueous Emulsions by Infrared Spectroscopy, Journal of Cosmetic Science, 70, 2019, 209–216.
52. O'Lenick A.J., Silicones for personal care, 2nd edition, Allured Pub, 2008.
53. Kishida S., Kalriess W., Wright T., Kobayashi M., LePage M., Imai I., US Cosmetics Corporation, United States, Composition for hydrophobic cosmetic products, US6251411B1, 2001.
54. Pothoczki S., Pusztai L., Bakó I., Temperature dependent dynamics in water-ethanol liquid mixtures, Journal of Molecular Liquids, 271, 2018, 571–579.
55. Lide D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition, CRC Press, 2004.
56. Johnson W. i in., Safety Assessment of Isoparaffins as Used in Cosmetics, International Journal of Toxicology, 31, 2012, 269–295.
57. Sikora M., Modyfikatory reologii istotny parametr wyrobów kosmetycznych, Przemysł Kosmetyczny, 1, 2010, 26–31.
58. Karsheva M., Georgieva S., Thickener choice – A way to improve cosmetics sensory properties, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 42, 2007, 187–194.
59. Zheng Y., Fu Z., Li D., Wu M., Effects of Ball Milling Processes on the Microstructure and Rheological Properties of Microcrystalline Cellulose as a Sustainable Polymer Additive, Materials, 11, 2018, 1057.

60. Zhong L., Oostrom M., Truex M.J., Vermeul V R., Szecsody J.E., Rheological behavior of xanthan gum solution related to shear thinning fluid delivery for subsurface remediation, Journal of Hazardous Materials, 244–245, 2013, 160–170.
61. Brunchi C.-E., Bercea M., Morariu S., Dascalu M., Some properties of xanthan gum in aqueous solutions: effect of temperature and pH, Journal of Polymer Research, 23, 2016, 1–8.
62. Wang K., Jiang G., Liu F., Yang L., Ni X., Wang J., Magnesium aluminum silicate nanoparticles as a high-performance rheological modifier in water-based drilling fluids. Applied Clay Science, 161, 2018, 427–435.
63. Chu C., Groman J., Sieber H., Miller J., Okamoto R., Katz J., Hysteresis and Lubrication in Shear Thickening of Cornstarch Suspensions, Soft Condensed Matter, 2014, 1-13.
64. Bahrani S.A., Loisel C., Maache-Rezzoug Z., Della Valle D., Rheological and viscoelastic properties of corn starch suspension modified by hydrothermal process: Impacts of process intensification, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 64, 2013, 10–16.
65. Bernard E., Lothenbach B., Cau-dit-Coumes C., Pochard I., Rentsch D., Aluminum incorporation into magnesium silicate hydrate (M-S-H), Cement and Concrete Research, 2020, 2280–2287.
66. Pongjanyakul T., Priprem A., Investigation of novel alginate-magnesium aluminum silicate microcomposite films for modified-release tablets, Journal of controlled release: official journal of the Controlled Release Society, 107, 2005, 343–56.
67. Puttipipatkhachorn S., Pongjanyakul T., Priprem A., Molecular interaction in alginate beads reinforced with sodium starch glycolate or magnesium aluminum silicate, and their physical characteristics. International Journal of Pharmaceutics, 293, 2005, 51–62.
68. Brunchi C.-E., Morariu S., Bercea M., Impact of ethanol addition on the behaviour of xanthan gum in aqueous media, Food Hydrocolloids, 120, 2021, 118681.
69. Bercea M., Morariu S., Real-time monitoring the order-disorder conformational transition of xanthan gum, Journal of Molecular Liquids, 309, 2020, 113168.
70. Brunchi C.-E., Avadanei M., Bercea M., Morariu S., Chain conformation of xanthan in solution as influenced by temperature and salt addition. Journal of Molecular Liquids, 287, 2019, 111008.
71. Meng Y. i in., Triple-Helix Conformation of a Polysaccharide Determined with Light Scattering, AFM, and Molecular Dynamics Simulation, Macromolecules, 51, 2018, 10150–10159.

72. Teckentrup J., Al-Hammood O., Steffens T., Bednarz H., Walhorn V., Niehaus K., Anselmetti D., Comparative analysis of different xanthan samples by atomic force microscopy, Journal of Biotechnology, 257, 2017, 2–8.
73. Wu M. i in., Gel properties of xanthan containing a single repeating unit with saturated pyruvate produced by an engineered Xanthomonas campestris CGMCC 15155, Food Hydrocolloids, 87, 2019, 747–757.
74. Shalviri A., Liu Q., Abdekhodaie M.J., Wu X.Y., Novel modified starch–xanthan gum hydrogels for controlled drug delivery: Synthesis and characterization, Carbohydrate Polymers, 79, 2010, 898–907.
75. Achayuthakan P., Suphantharika M., Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum, Carbohydrate Polymers, 71, 2008, 9–17.
76. Wang F., Sun Z., Wang Y.-J., Study of xanthan gum/waxy corn starch interaction in solution by viscometry, Food Hydrocolloids, 15, 2001, 575–581.
77. Choppe E., Puaud F., Nicolai T., Benyahia L., Rheology of xanthan solutions as a function of temperature, concentration and ionic strength, Carbohydrate Polymers, 82, 2010, 1228–1235.
78. Dintzis F.R., Babcock G.E., Tobin R., Studies on dilute solutions and dispersion of the polysaccharide from Xanthomonas campestris NRRL B-1459, Carbohydrate Research, 13, 1970, 257–267.
79. Zatz J.L., Applications of gums in pharmaceutical and cosmetic suspensions, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 23, 1984, 12–16.
80. Tkalec G., Knez Ž., Novak Z., Formation of polysaccharide aerogels in ethanol, RSC Advances, 5, 2015, 77362–77371.
81. Flahive J.J., Foufopoulos A., Etzel M.R., Alcohol Precipitation of Xanthan Gum from Pure Solutions and Fermentation Broths, Separation Science and Technology, 29, 1994, 1673–1687.
82. Waigh T.A., Kato K.L., Donald A.M., Gidley M.J., Clarke C.J., Riekel C., Side-Chain Liquid-Crystalline Model for Starch, Starch - Stärke, 52, 2000, 450–460.
83. Jin N., Kong D., Wang H., Effects of temperature and time on gelatinization of corn starch employing gradient isothermal heating program of rapid visco analyzer, Journal of Food Process Engineering, 42, 2019, e13264.
84. Slade L., Levine H., Water and the glass transition - dependence of the glass transition on composition and chemical structure: special implications for flour functionality in cookie baking, Journal of Food Engineering, 1994, 143–188.

85. Tester R.F., Debon S.J.J., Sommerville M.D., Annealing of maize starch, Carbohydrate Polymers, 42, 2000, 287–299.
86. Jayakody L., Hoover R., Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins – A review, Carbohydrate Polymers, 74, 2008, 691–703.
87. Tester R.F., Debon S.J.J., Annealing of starch — a review, International Journal of Biological Macromolecules, 27, 2000, 1–12.
88. Hedayati S., Shahidi F., Koocheki A., Farahnaky A., Majzoobi M., Physical properties of pregelatinized and granular cold water swelling maize starches at different pH values, International Journal of Biological Macromolecules, 91, 2016, 730–735.
89. Donmez D., Pinho L., Patel B., Desam P., Campanella O.H., Characterization of starch–water interactions and their effects on two key functional properties: starch gelatinization and retrogradation, Current Opinion in Food Science, 39, 2021, 103–109.
90. Saunders J., Izydorczyk M., Levin D., Limitations and Challenges for Wheat-Based Bioethanol Production, Economic Effects of Biofuel Production, IntechOpen, 2011.
91. Wang L., Weller C.L., Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, Trends in Food Science & Technology, 17, 2006, 300–312.
92. Hoover R., Acid-Treated Starches, Food Reviews International, 16, 2000, 369–392.
93. Singh N., Singh J., Kaur L., Sodhi S.N., Gill B.S., Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, Food Chemistry, 81, 2003, 219–231.
94. Leszczyński W., Resistant Starch – Classification, Structure, Production, Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 54, 2004, 37-50.
95. Wang H., LV J., Jiang S., Niu B., Pang M., Jiang S., Preparation and characterization of porous corn starch and its adsorption toward grape seed proanthocyanidins, Starch - Stärke, 68, 2016, 1254–1263.
96. WeiRong Y., HuiYuan Y., Adsorbent Characteristics of Porous Starch, Starch - Stärke, 54, 2002, 260–263.
97. Juszczak L., Fortuna T., Wodnicka, K., Characteristic of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption, Journal of Food Engineering, 54, 2002, 103–110.
98. Sujka M., Jamroz J., Characteristics of pores in native and hydrolyzed starch granules, Starch - Stärke, 62, 2010, 229–235.

99. Majzoobi M., Kaveh Z., Blanchard C.L., Farahnaky A., Physical properties of pregelatinized and granular cold water swelling maize starches in presence of acetic acid, Food Hydrocolloids, 51, 2015, 375–382.
100. Sarifudin A., Keeratiburana T., Soontaranon S., Tangsathitkulchai C., Tongta S., Pore characteristics and structural properties of ethanol-treated starch in relation to water absorption capacity, LWT - Food Science and Technology, 129, 2020, 109555.
101. Saibene D., Seetharaman K., Amylose involvement in the amylopectin clusters of potato starch granules, Carbohydrate Polymers, 82, 2010, 376–383.
102. Christa F.-B., Thomas B., Sorption of alkaline earth metal ions Ca^{2+} and Mg^{2+} on lyocell fibres, Carbohydrate Polymers, 76, 2009, 123–128.
103. Bechtold T. i in., Ion-interactions as driving force in polysaccharide assembly, Carbohydrate Polymers, 93, 2013, 316–323.
104. Beck M., Jekle M., Becker T., Starch re-crystallization kinetics as a function of various cations, Starch - Stärke, 63, 2011, 792–800.
105. Thirathumthavorn D., Trisuth T., Gelatinization and Retrogradation Properties of Native and Hydroxypropylated Crosslinked Tapioca Starches with Added Sucrose and Sodium Chloride, International Journal of Food Properties, 11, 2008, 858–864.
106. Christianson D.D., Hodge J.E., Osborne D., Detroy R.W., Gelatinization of Wheat Starch as Modified by Xanthan Gum, Guar Gum, and Cellulose Gum, 58, 1981, 513–517.
107. Abdulmola N.A., Hember M.W.N., Richardson R.K., Morris E.R., Effect of xanthan on the small-deformation rheology of crosslinked and uncrosslinked waxy maize starch, Carbohydrate Polymers, 31, 1996, 65–78.
108. Kim C., Yoo B., Rheological properties of rice starch–xanthan gum mixtures, Journal of Food Engineering, 75, 2006, 120–128.
109. Gudmundsson M., Retrogradation of starch and the role of its components, Thermochimica Acta, 246, 1994, 329–344.
110. Miles M.J., Morris V.J., Orford P.D., Ring S.G., The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch, Carbohydrate Research, 135, 1985, 271–281.
111. Totea A.M., Dorin I., Laity P.R., Conway B.R., Waters L., Asare-Addo K., Use of thermodynamics in understanding drug release from xanthan gum matrices: The influence of clay-drug complexes, Carbohydrate Polymer Technologies and Application, 1, 2020, 3104–3110.

112. Eftaiha A.F., El-Barghouthi M.I., Rashid I.S., Al-Remawi M.M., Saleh A.I., Badwan A.A., Compressibility and compactibility studies of chitosan, xanthan gum, and their mixtures, Journal of Materials Science, 44, 2009, 1054–1062.
113. Wu C.-Y., Seville J.P.K., A comparative study of compaction properties of binary and bilayer tablets, Powder Technology, 189, 2009, 285–294.
114. Lachman L., Lieberman H.A., Kanig J.L., The Theory And Practice Of Industrial Pharmacy, 3rd Edition, Lea & Febiger, 1987.
115. Mohan S., Compression physics of pharmaceutical powders: A review, International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 3, 2012, 1580–1592.
116. Liu X., Drakontis C., Amin S., Designing High Performance Color Cosmetics Through Optimization of Powder Flow Characteristics, International Journal of Cosmetics Science, 42, 2020, 208–216.
117. Garekani H.A., Ford J.L., Rubinstein M.H., Rajabi-Siahboomi A.R., Effect of Compression Force, Compression Speed, and Particle Size on the Compression Properties of Paracetamol, Drug Development and Industrial Pharmacy, 27, 2001, 935–942.
118. Antikainen O., Determining the compression behaviour of pharmaceutical powders from the force–distance compression profile, International Journal of Pharmaceutics, 252, 2003, 253–261.
119. Tye C.K., Sun (Calvin) C., Amidon G.E., Evaluation of the effects of tableting speed on the relationships between compaction pressure, tablet tensile strength, and tablet solid fraction, Journal of Pharmaceutical Sciences, 94, 2005, 465–472.
120. Aydin I., Briscoe B.J., Ozkan N., Modeling of Powder Compaction: A Review, MRS Bulletin, 22, 1997, 45–51.
121. Fichtner F., Mahlin D., Welch K., Gaisford S., Alderborn G., Effect of Surface Energy on Powder Compactibility, Pharmaceutical Research, 25, 2008, 2750–2759.
122. Malucelli L.C. i in., Porous waxy maize starch: Thermal, structural and viscographic properties of modified granules obtained by enzyme treatment, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 120, 2015, 525–532.
123. Sabalingam S., Aspara Dharmawansha G.H.G.U., Wijayabandara, M.D.J., Siriwardhene M.A., Pathirana W., Dextrinized Maize Starch-Maize Starch Combination as Exclusive Fillers in Tablet Manufacture, Indian Journal of Pharmaceutical Science, 81, 2019, 960–966.
124. Rojas J., Zuluaga A., Uribe Y., Powder and compaction characteristics of pregelatinized starches, Pharmazie, 2012, 513–517.

125. Hauschild K., Picker K.M., Evaluation of a new coprocessed compound based on lactose and maize starch for tablet formulation, Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists, 6, 2004, 27–38.
126. Sarifudin A., Soontaranon S., Peerapattana J., Tongta S., Mechanical strength, structural and hydration properties of ethanol-treated starch tablets and their impact on the release of active ingredients, International Journal of Biological Macromolecules, 149, 2020, 541–55.
127. Krivokapić J. i in., Tableting properties of microcrystalline cellulose obtained from wheat straw measured with a single punch bench top tablet press, Saudi Pharmaceutical Journal, 28, 2020, 710–718.
128. Nwajiobi C.C., Otaigbe J.O.E., Oriji O., Physicochemical, spectroscopic and tableting properties of microcrystalline cellulose obtained from the African breadfruit seed hulls, African Journal of Biotechnology, 18, 2019, 371–382.
129. Bawuah P. i in., A structure parameter for porous pharmaceutical tablets obtained with the aid of Wiener bounds for effective permittivity and terahertz time-delay measurement, International Journal of Pharmaceutics, 506, 2016, 87–92.
130. Inghelbrecht S., Remon J.P., Roller compaction and tableting of microcrystalline cellulose/drug mixtures, International Journal of Pharmaceutics, 161, 1998, 215–224.
131. Abushammala H., Hashaikeh R., Cooney C., Microcrystalline cellulose powder tableting via networked cellulose-based gel material, Powder Technology, 217, 2012, 16–20.
132. Ciolacu D., Cazacu M., Synthesis of new hydrogels based on xanthan and cellulose allomorphs, Cellulose Chemistry and Technology, 45, 2011, 163–169.
133. Reier G.E., Shangraw R.F., Microcrystalline Cellulose, a direct compression binder in a quality by design environment - A review, International Journal of Pharmaceutics, 473, 2014, 64−72.
134. Lerk C.F., Bolhuis G.K., de Boer A.H., Effect of microcrystalline cellulose on liquid penetration in and disintegration of directly compressed tablets, Journal of Pharmaceutical Sciences, 68, 1979, 205–211.
135. Khlibsuwan R., Pongjanyakul T., Particle agglomeration of chitosan–magnesium aluminum silicate nanocomposites for direct compression tablets, International Journal of Pharmaceutics, 535, 2018, 410–419.
136. Khunawattanakul W., Puttipipatkhachorn S., Rades T., Pongjanyakul T., Chitosan–magnesium aluminum silicate nanocomposite films: Physicochemical characterization and drug permeability, International Journal of Pharmaceutics, 393, 2010, 220–230.

137. Abu Fara D. i in., A Direct Compression Matrix Made from Xanthan Gum and Low Molecular Weight Chitosan Designed to Improve Compressibility in Controlled Release Tablets, Pharmaceutics, 11, 2019, 603.
138. Nasuno T., Otoi K., Kanebo Ltd., Makeup compositions in cake form including fibroin-coated and oily material-coated pigments, United States, US06242803, 1983-06-28.
139. Kaneko K., Sonoyama Y., Kurahashi T., Kusaba K., Shirao S., Shiseido Co Ltd, Solid Powder Cosmetic And Method For Producing The Same, United States, US 2012/0039971 A1, 2012-02-16.
140. Ono A., Oki,Y., Okumura J., JO Cosmetics Co Ltd, Process for producing solid cosmetics, United States, US07964023, 1994-05-31.
141. Seagren G.W., Avon Products, Inc., Back injection molding process, World Intellectual Property Organization , PCTUS1998000497, 1998-07-16.
142. Banaszak J., Kowalski S., Theoretical and experimental analysis of stresses and fractures in clay like materials during drying, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 44, 2005, 497–503.
143. Banaszak J., Kowalski S., Drying induced stresses estimated on the base of elastic and viscoelastic models, Chemical Engineering Journal, 86, 2002, 139–143.
144. Kowalski S.J., Pawłowski A., Suszenie wyrobów ceramicznych w warunkach niestacjonarnych, Fizyka Budowli W Teorii i Praktyce, 4, 2009, 113–118.
145. Kowalski S., Thermomechanics of drying processes, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003.
146. Itaya Y., Okouchi K., Mori, S., Effect of heating modes oninternal strain-stress formation drying of molded ceramics, Drying Technology, 2007, 1491–1504.
147. Musielak G., Possibility of Clay Damage During Drying, Drying Technology, 19, 2001, 1645–1659.
148. Kingery W., Francl J., Fundamental Study of Clay: XIII, Drying Behavior and Plastic Properties. Journal of the American Ceramic Society, 37, 2006, 596–602.
149. Castro R., Benthem K., Sintering: Mechanisms of Convention Nanodensification and Field Assisted Processes, Springer-Verlag, 2013.
150. Goodall R., Despois J.-F., Mortensen A., Sintering of NaCl powder: Mechanisms and first stage kinetics, Journal of European Ceramic Society, 26, 2006, 3487–3497.
151. Riyadi S., Nugroho W., Mechanism Bond Formation of Powder Multi Material Sintering, 6, 2014, 81–85.

152. Hartmann M., Palzer S., Caking of amorphous powders – material aspects, modelling and applications, materiały konferencyjne 9th International Symposium on Agglomeration and 4th International Granulation Workshop, 2009.
153. Al-Qudsi A., Kammler M., Bouguech, A., Bonk C., Behrens B.-A., Comparison between different numerical models of densification during solid-state sintering of pure aluminium powder. Production Engineering, 9, 2015, 11–24.
154. Andrews J., Button D., Reaney I.M., Advances in Cold Sintering: Improving energy consumption and unlocking new potential in component manufacturing. Johnson Matthey Technology Review, 64, 2020, 219–232.
155. Biesuz M. i in., A theoretical analysis of cold sintering, Advances in Applied Ceramics, 2019, 1–15.
156. Grasso S. i in., A review of cold sintering processes, Advances in Applied Ceramics, 119, 2020, 115–143.
157. Guo J. i in., Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities, Annual Review of Materials Research, 49, 2019, 275–295.
158. Maria J.-P. i in., Cold sintering: Current status and prospects, Journal of Materials Research, 32, 2017, 3205–3218.
159. Gołaszewski J., Cygan G., Drewniok M., Właściwości reologiczne mieszanek betonu samozagęszczalnego a parcie na deskowanie, Materiały Budowalne, 1, 2016, 81–82.
160. Gołaszewski J., Kostrzanowska A., Wpływ właściwości i ilości zaczynu na reologię betonów samozagęszczalnych wysokowartościowych, Czasopismo Techniczne Budownictwo, 107, 2010, 99–109.
161. Rubio-Hernández F., Velázquez-Navarro J., Ordonez L.M., Rheology of concrete: A study case based upon the use of the concrete equivalent mortar, Materials and Structures, 46, 2013, 587-605.
162. Roussel N., Rheology of fresh concrete: From measurements to predictions of casting processes. Materials and Structures, 40, 2007, 1001–1012.
163. Gołaszewski J., Wpływ superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanek na spoiwach cementowych w układzie zmiennych czynników technologicznych, Zeszyty Naukowe. Budownictwo / Politechnika Śląska, 2006.
164. He M., Wang Y., Forssberg E., Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review, Powder Technology, 147, 2004, 94–112.
165. Vitali S., Giorgini L., Overview of the rheological behaviour of ceramic slurries FME Transactions, 47, 2019, 42–47.

166. Teixeira M.T. i in., The influence of porosity on tablet subdivision, Particuology, 53, 2020, 192–196.
167. Bawuah P. i in., Terahertz-Based Porosity Measurement of Pharmaceutical Tablets: a Tutorial, Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 41, 2020, 450–469.
168. Donoso M., Kildsig D.O., Ghaly E.S., Prediction of tablet hardness and porosity using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy as a nondestructive method, Pharmaceutical Development and Technology, 8, 203, 357–366.
169. Nippolainen E., Ervasti T., Ketolainen J., Kamshilin A., Measuring tablet porosity using multispectral imaging system, Optical Review, 17, 2010, 323–326.
170. Sabri A., Hallam C.H., Baker N.A., Murphy D.S., Gabbot I.P., Understanding tablet defects in commercial manufacture and transfer, Journal of Drug Delivery Science Technology, 46, 2018, 1–6.
171. Zafar U., Hare C., Hassanpour A., Ghadiri M., Drop Test: A New Method to Measure the Particle Adhesion Force, Powder Technology, 264, 2014, 236–241.
172. Pitt K.G., Heasley M.G., Determination of the tensile strength of elongated tablets, Powder Technology, 238, 2013, 169–175.
173. Hare C., Bonakdar T., Ghadiri M., Strong J., Impact breakage of pharmaceutical tablets, International Journal of Pharmaceutics, 536, 2018, 370–376.
174. Procopio A.T., Zavaliangos A., Cunningham J.C., Analysis of the diametrical compression test and the applicability to plastically deforming materials, Journal of Matererial Science, 38, 2003, 3629–3639.
175. Razavi M., Callegari S., Draze G., Cuitiño A., Toward predicting tensile strength of pharmaceutical tablets by ultrasound measurement in continuous manufacturing, International Journal of Pharmaceutics, 507, 2016, 1–15.
176. Peiponen K.-E. i in., Estimation of Young's modulus of pharmaceutical tablet obtained by terahertz time-delay measurement, International Journal of Pharmaceutics, 489, 2015, 100–105.
177. Sun W.-J., Kothari S., Sun C.C., The relationship among tensile strength, Young's modulus, and indentation hardness of pharmaceutical compacts, Powder Technology, 331, 2018, 1–6.
178. Krok A., Peciar M., Fekete R., Numerical investigation into the influence of the punch shape on the mechanical behavior of pharmaceutical powders during compaction, Particuology, 16, 2014, 116–131.

179. Srivatsan T.S., Woods R., Petraroli M., Sudarshan T.S., An investigation of the influence of powder particle size on microstructure and hardness of bulk samples of tungsten carbide, Powder Technology, 122, 2002, 54–60.
180. Patel S., Sun C.C., Macroindentation hardness measurement – Modernization and applications, International Journal of Pharmaceutics, 506, 2016, 262–267.
181. Cao X., Morganti M., Hancock B.C., Masterson V.M., Correlating particle hardness with powder compaction performance, Journal of Pharmaceutical Sciences, 2010, 4307–4316.
182. Ågren H., Björneholm O., Öhrwall G., Carravetta V., de Brito A. N., Ethanol in Aqueous Solution Studied by Microjet Photoelectron Spectroscopy and Theory, Accounts of Chemical Research, 55, 2022, 3080–3087.
183. Burikov S., Dolenko T., Patsaeva S., Starokurov Y., Yuzhakov V., Raman and IR spectroscopy research on hydrogen bonding in water–ethanol systems, Molecular Physics, 108, 2010, 2427–2436.
184. Pigłowska M., Kurc B., Rymaniak Ł., Lijewski P., Fuć P., Kinetics and Thermodynamics of Thermal Degradation of Different Starches and Estimation the OH Group and H2O Content on the Surface by TG/DTG-DTA, Polymers, 12, 2020, 357.
185. Srivastava A., Mishra V., Singh P., Srivastava A., Kumar R., Comparative study of thermal degradation behavior of graft copolymers of polysaccharides and vinyl monomers, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 107, 2012, 211–223.

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Główne fazy formulacji kosmetyków prasowanych z wyszczególnieniem stosowanych grup surowców[27] 23
Rysunek 2. Hierarchiczna struktura skrobi na przykładzie skrobi z grochu: a) granule, b) pierścienie wzrostu, c) struktury blokowe, d) super-helisa, e) lamela, f) podwójna helisa, g) cząsteczka amylopektyny, h) cząsteczka amylozy[25] 26
Rysunek 3. Powstawanie efektu optycznego w pigmentach perłowych[27] 28
Rysunek 4. Różne efekty świetlne pigmentów perłowych w zależności od rozmiaru cząstek: A) do 25 µm, B) 10−60 µm, C) 10−125 µm, D) 20–200 µm [materiały firmy Merck] 30
Rysunek 5. Zawartość procentowa faz w produktach sypkich i prasowanych (matowych i perłowych) z uwzględnieniem maksymalnej zawartości fazy olejowej 31
Rysunek 6. Izononanian izononylu 32
Rysunek 7. Stearynian oktyldodecylu 33
Rysunek 8. Stearynian stearoilowego izocetylu 33
Rysunek 9. Triglicerydy, mieszane dekanoilu i oktanoilu (trójgliceryd kaprylowo-kaprynowy) 34
Rysunek 10. Olej rycynowy[50] 34
Rysunek 11. Krzemian glinowo-magnezowy[65] 39
Rysunek 12. Guma ksantanowa[74] 40
Rysunek 13. Dwa główne składniki skrobi: a) amyloza, b) amylopektyna 42
Rysunek 14. Technologia produkcji prasowanych kosmetyków proszkowych 45
Rysunek 15. Proces prasowania proszkowych mas kosmetycznych[33] 45
Rysunek 16. Porównanie procesów kompresji i konsolidacji[114] 46
Rysunek 17. Przemiany występujące podczas prasowania proszkowych mas kosmetycznych[115] 48
Rysunek 18. Analiza technologii produkcji prasowanych kosmetyków kolorowych z zawiesin 54
Rysunek 19. Mechanizmy występujące podczas procesu spiekania: 1. dyfuzja powierzchniowa, 2. dyfuzja przez objętość ziarna, 3. parowanie i kondensacja, 4. dyfuzja wzdłuż granic ziaren, 5. dyfuzja przez objętość od granic ziaren, 6. dyfuzja od dyslokacji wewnątrz ziarna[150] 57
Rysunek 20. Etapy procesu spiekania na zimno[154] 59
Rysunek 21. Schemat postępowania w pracy badawczej 96
Rysunek 23. Zmiana właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych produktów otrzymanych z formulacji IZO1 i „0" różniących się rozpuszczalnikiem 98
Rysunek 24. Chromatogram GC-MS masy produkcyjnej IZO1 z izododekanem 99
Rysunek 25. Krzywe lepkości (A) i krzywe płynięcia (B) mas IZO1 (z izododekanem) i „0" (z wodą) 100
Rysunek 26. Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas KRZEMIAN 4 i 6 o różnej zawartości krzemianu glinowo-magnezowego 103
Rysunek 27. Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas KRZEMIAN 1−3 oraz „0" w zależności od zawartości krzemianu glinowo-magnezowego (zagęstnika) 105
Rysunek 28. Zmiana właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych wyprasek po zastosowaniu wypełniaczy sferycznych, płytkowych oraz o nieregularnym kształcie 107
Rysunek 29. Najlepiej ocenione formulację po modyfikacji składników bazy proszkowej (BAZA 1−4) 109
Rysunek 30. Wpływ wybranych wypełniaczy na profil aplikacyjno-sensoryczno-użytkowy próbek 110
Rysunek 31. Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas po modyfikacji bazy proszkowej 111
Rysunek 32. 116
Rysunek 33. Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas „0", BAZA 11+LEPISZCZE 3 oraz PERŁA 1 120
Rysunek 34. Wpływ czasu suszenia w 150°C na ocenę aplikacyjno-sensoryczno-użytkową próbek PERŁA 1122
Rysunek 35. Średni ubytek masy po suszeniu w 150ºC w zależności od czasu suszenia próbek PERŁA1 123
Rysunek 36. Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek PERŁA 1 w zależności od parametrów suszenia 124
Rysunek 37. Średni ubytek masy próbek po suszeniu w różnych parametrach procesu 125
Rysunek 38. Termogram surowców: A. Ronastar Red Sparks, B. Cloisonne Monarch Gold, C. Geoparl Silver, D. Aerosil R972, E. Nylonpoly WL 10 Pur 126
Rysunek 39. Termogram surowca SH 219AS (A – I grzanie, B – chłodzenie, C – II grzanie) 127
Rysunek 40. Obrazy SEM próbek z formulacji PERŁA 1 suszone w 100°C przez 60 minut oraz 150°C przez180 minut (mikroskop JSM-6010PLUS/LV InTouchScope™ Jeol) 129
Rysunek 41. Ubytki mas po suszeniu próbki PERŁA 6 w 110, 115 i 120°C 131
Rysunek 42. Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas PERŁA 6, PERŁA 6a oraz PERŁA 6d w zależności od udziału fazy proszkowej, rozpuszczalnika i zagęstnika 132

Rysunek 43. Ubytek masy wyprasek po suszeniu w 110, 115 i 120°C przez 40−60 minut w zależności od ilości rozpuszczalnika. Ilość wody zmniejszano w stosunku do masy PERŁA 6 o A) 10%, B) 15%, C) 20%, D) 25% 134
Rysunek 44. Ubytek masy w zależności od czasu i temperatury suszenia oraz stosunku woda:etanol w fazie rozpuszczalnikowej (modyfikacje formulacji PERŁA 6d)..... 136
Rysunek 45. Numeryczna ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek otrzymanych z formulacji GUMA 1−4 po modyfikacjach zawartości gumy ksantanowej 138
Rysunek 46. Krzywa lepkości (A) i płynięcia (B) mas GUMA 1−4 w zależności od zawartości gumy ksantanowej 139
Rysunek 47. Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek po suszeniu w 50°C w zależności od zawartości celulozy mikrokrystalicznej..... 141
Rysunek 48. Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek o różnej zawartości skrobi kukurydzianej po suszeniu w 50°C..... 142
Rysunek 49. Wpływ czasu suszenia w 115°C próbek PERŁA 6d i SKROBIA 3 na: A) ocenę aplikacyjno-sensoryczno-użytkową, B) ubytek masy próbek..... 143
Rysunek 50. Obrazy SEM powierzchni górnej próbki SKROBIA 3 w zależności od czasu i temperatury suszenia (mikroskop JSM-6010PLUS/LV InTouchScope™ Jeol)..... 145
Rysunek 51. Obrazy SEM przekroju próbki SKROBIA 3 w zależności od czasu i temperatury suszenia (mikroskop JSM-6010PLUS/LV InTouchScope™ Jeol)..... 146
Rysunek 52. Profil aplikacyjno-sensoryczno-użytkowy próbek SKROBIA 3 w zależności od temperatury suszenia wyprasek i zawartości etanolu w fazie rozpuszczalnikowej: A) 50°C, 72 h, B) 115°C, 45 min 147
Rysunek 53. Ubytek masy po suszeniu w 115°C przez 45 min w zależności od stosunku zawartości etanol:woda w fazie rozpuszczalnikowej (SKROBIA 3)..... 148
Rysunek 54. Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas PERŁA 6d i PERŁA 6g o różnym składzie fazy rozpuszczalnikowej 149
Rysunek 55. Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas PERŁA 6d, GUMA 4 i SKROBIA 3..... 151
Rysunek 56. Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas SKROBIA 3a−c z dodatkiem skrobi kukurydzianej o różnym składzie fazy rozpuszczalnikowej (etanol:woda)..... 153
Rysunek 57. Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas SKROBIA 7a−c z dodatkiem skrobi kukurydzianej o różnym składzie fazy rozpuszczalnikowej (etanol:woda)..... 155
Rysunek 58. Termogramy DSC-TGA próbek SKROBIA 3, SKROBIA 3a−c, SKROBIA 7a..... 158
Rysunek 59. Krzywe termograwimetryczne badanych układów hydrokoloidowych gumy ksantanowej A−D: A - guma ksantanowa+woda, B - guma ksantanowa+woda+etanol, C - guma ksantanowa+woda+skrobia, D - guma ksantanowa+woda+etanol+skrobia..... 159
Rysunek 60. Objętość n-oktanolu wchłonięta przez próbki podczas badania właściwości lipofilowych ich wnętrza 160
Rysunek 61. Ocena właściwości aplikacyjnych wybranych próbek (1 – brak aplikacji, 2 – średnia, 3 – dobra, 4 – bardzo dobra)..... 161
Rysunek 62. Nasiąkliwość masowa próbek wobec rozpuszczalników o różnej polarności..... 162
Rysunek 63. Porowatość wybranych próbek..... 163
Rysunek 64. Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa wybranych próbek..... 164
Rysunek 65. Obrazy SEM próbek o różnym stosunku etanol:woda w fazie rozpuszczalnikowej (SKROBIA 3a, SKROBIA 3b,) lub różnej zawartości gumy ksantanowej (SKROBIA 3a, SKROBIA 7a) (mikroskop Hitachi SU 8230 i Hitachi TM 1000)..... 165
Rysunek 66. Analiza właściwości mechanicznych próbek SKROBIA 3a, SKROBIA 3c, SKROBIA 7a 167
Rysunek 67. Ubytek masy po suszeniu w 115°C przez 45 minut w partii 10 i 50 sztuk..... 175
Rysunek 68. Wydajność procesu na etapie wyjścia wypraski z maszyny wtryskującej (z maszyny) oraz po suszeniu w partii 10 sztuk (P10) oraz 50 sztuk (P50)..... 176
Rysunek **69.** Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) masy SKROBIA 3a w skali produkcyjnej i laboratoryjnej... 178
Rysunek 70. Krzywa płynięcia masy SKROBIA 3a produkcyjna (A) i laboratoryjna (B) z pomiaru bezpośredniego i po 30 dniach..... 180
Rysunek 71. Wilgotność względna po suszeniu próbek laboratoryjnych (LAB) oraz produkcyjnych z partii 10 (P10) i 50 sztuk (P50) 181
Rysunek 72. Gramatura kształtek, wyprasek i próbek (na różnych etapach procesu technologicznego) (A) oraz gramatura wyprasek laboratoryjnych po wtrysku oraz próbek po odparowaniu rozpuszczalnika (B)..... 182
Rysunek 73. Porowatość próbek SKROBIA 3a w różnych rozpuszczalnikach otrzymanych w skali laboratoryjnej i produkcyjnej..... 183
Rysunek 74. Objętość n-oktanolu pochłonięta przez próbki z formulacji SKROBIA 3a w skali laboratoryjnej i produkcyjnej..... 184

Rysunek 75. Obrazy z mikrotomografii komputerowej przedstawiające przekrój wyprasek otrzymanych z formulacji SKROBIA 3a w skali laboratoryjnej i produkcyjnej: A) SKROBIA 3a laboratoryjna, B) SKROBIA 3a produkcyjna (1), C) SKROBIA 3a produkcyjna (2) 185
Rysunek 76. Obrazy z mikrotomografii komputerowej przedstawiające ubytki w próbce SKROBIA 3a produkcyjna (2) od spodu (A) i w przekroju (B) 186
Rysunek 77. Twardość i moduł Younga próbek z formulacji SKROBIA 3a otrzymanych w skali laboratoryjnej i produkcyjnej 187
Rysunek 78. Obrazy z profilometru wyprasek otrzymanych z formulacji SKROBIA 3a w skali laboratoryjnej (LAB) i produkcyjnej (PROD) 188
Rysunek 79. Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek otrzymanych z formulacji SKROBIA 3a w skali laboratoryjnej i produkcyjnej 189
Rysunek 80. Krzywe lepkości (A) i płynięcia (B) mas SKROBIA 3a i IZO1 sporządzonych w skali produkcyjnej 190
Tabela 63. Parametry reologiczne mas SKROBIA3a i IZO1 sporządzonych w skali produkcyjnej 191
Rysunek 81. Obrazy SEM próbek IZO1 i SKROBIA 3a (Hitachi TM4000 Plus) 192
Rysunek 82. Obrazy z mikrotomografii komputerowej przedstawiające przekroje próbek otrzymanych z mas z izododekanem (IZO1) 194
Rysunek 83. Twardość i moduł Younga próbek IZO1 i SKROBIA 3a otrzymanych w skali produkcyjnej 195
Rysunek 84. Obrazy otrzymane z profilometru dla próbek otrzymanych z formulacji IZO1 (A) i SKROBIA 3a (B) w skali produkcyjnej 196
Rysunek 85. Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek otrzymanych z formulacji IZO1 i SKROBIA 3a w skali produkcyjnejWdrożenie zawiesin wodnych do produkcji przemysłowej 197

SPIS TABEL

Tabela 1. Podział surowców występujących w formulacjach kosmetyków proszkowych w zależności od typu kosmetyku („+” oznacza, że grupa surowców może występować w danym typie produktu)[5] 24
Tabela 2. Charakterystyka wybranych surowców proszkowych używanych sw produktach prasowanych. Oznaczenia: „+” - tak, „-” – nie, „+/-” w niewielkim stopniu[5,27] 27
Tabela 3. Charakterystyka rozpuszczalników używanych do wytwarzania zawiesin do produkcji kosmetyków proszkowych[55,56] 36
Tabela 4. Charakterystyka wybranych zagęstników 37
Tabela 5. Mechanizmy przenoszenia masy podczas procesu spiekania[149] 57
Tabela 6. Zestawienie zastosowanych materiałów i odczynników 67
Tabela 7. Sposób przygotowania wypraski w warunkach laboratoryjnych 72
Tabela 8. Skład formulacji produkcyjnej z izododekanem IZO1 75
Tabela 9. Skład formulacji wyjściowej do optymalizacji („0”) 76
Tabela 10. Skład formulacji z modyfikacjami zagęstnika KRZEMIAN 1-6 76
Tabela 11. Skład formulacji z modyfikacjami składników bazy 77
Tabela 12. Skład formulacji z modyfikacjami składników lepiszcza 77
Tabela 13. Skład formulacji z modyfikacjami pigmentów perłowych 78
Tabela 14. Skład formulacji z modyfikacjami ilości wody 78
Tabela 15. Skład formulacji z gumą ksantanową 79
Tabela 16. Skład formulacji z dodatkiem celulozy mikrokrystalicznej 80
Tabela 17. Skład formulacji z dodatkiem skrobi kukurydzianej 81
Tabela 18. Skład zmodyfikowanej formulacji PERŁA 6d z dodatkiem etanolu 83
Tabela 19. Skład zmodyfikowanej formulacji SKROBIA3 z dodatkiem etanolu (SKROBIA 3a-c) 84
Tabela 20. Skład zmodyfikowanych formulacji SKROBIA 3a-c z dodatkiem etanolu poprzez zwiększenie zawartości gumy ksantanowej (SKROBIA 7a-c) 85
Tabela 21. Skala oceny aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej wyprasek po suszeniu w 50°C 86
Tabela 22. Skala oceny aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej wyprasek po suszeniu powyżej 100°C 87
Rysunek 22. Zawartość procentowa faz tworzących formulacje zawiesin z izododekanem (IZO1) oraz wodą („0”) z gamy formulacji firmy Bell sp. z o. o. 97
Tabela 23. Zmiana właściwości aplikacyjno-sensoryczno-użytkowych produktów otrzymanych z mas IZO1 oraz „0” różniących się rozpuszczalnikiem 98
Tabela 24. Parametry reologiczne mas IZO1 (z izododekanem) i „0” (z wodą) 101
Tabela 25. Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek w zależności od stężenia krzemianu glinowo-magnezowego. „-” oznacza brak możliwości oceny 102
Tabela 26. Parametry reologiczne mas KRZEMIAN 4 i 6 o różnej zawartości krzemianu glinowo-magnezowego 104
Tabela 27. Parametry reologiczne i gęstość mas KRZEMIAN 1−3 i „0” o różnej zawartości krzemianu glinowo-magnezowego 106
Tabela 28. Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek otrzymanych z mas BAZA 1−10 z różnymi dodatkami wypełniaczy funkcjonalnych w zależności od zawartości zastosowanego surowca 108
Tabela 29. Sprawdzane połączenia surowców (efekt synergii) będących składnikami bazy proszkowej 109
Tabela 30. Numeryczna ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek otrzymanych z modyfikacji bazy formulacji KRZEMIAN 3 110
Tabela 31. Parametry reologiczne mas BAZA 6, 11, 12, 13 w zależności od zastosowanych proszkowych wypełniaczy funkcjnalnych 112
Tabela 32. Charakterystyka olejów zastosowanych do modyfikacji lepiszcza na podstawie kart charakterystyki udostępnionych przez producentów [dokumenty firmy Bell sp. z o. o.] 113
Tabela 33. Zawartość olejów zastosowanych w modyfikacji lepiszcza formulacji BAZA 11, 13 i 14 114
Tabela 34. Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek z modyfikacjami lepiszcza 115
Tabela 36. Zawartość pigmentów perłowych w formulacjach PERŁA 1−4; rozmiar cząstek i gęstość surowców z kart charakterystyki surowców od producentów 118
Tabela 37. Ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek PERŁA 1-PERŁA 4; efekt perłowy oceniony wg skali: 1 - mały, 2 - średni, 3 - duży 119
Tabela 38. Parametry reologiczne mas „0", BAZA 11+LEPISZCZE 3 oraz PERŁA 1 z uwzględnieniem zawartości wody w zawiesinie 121
Tabela 39. Numeryczna ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa wyprasek po suszeniu w zależności od parametrów przeprowadzania suszenia 122
Tabela 40. Numeryczna ocena aplikacyjno-sensoryczno-użytkowa próbek PERŁA 1 w zależności od parametrów suszenia 123

Tabela 41. Plan eksperymentów suszenia wyprasek wraz z oceną aplikacyjno-sensoryczno-użytkową 130
Tabela 42. Parametry reologiczne mas PERŁA 6, 6a, 6d w zależności od udziału fazy proszkowej, rozpuszczalnika i zagęstnika 133
Tabela 43. Opis parametrów eksperymentów suszenia wyprasek wraz z numeryczną oceną aplikacyjno-sensoryczno-użytkową 135
Tabela 44. Modyfikacje zawartości gumy ksantanowej w formulacji PERŁA 6d i ich wpływ na profil aplikacyjno-sensoryczno-użytkowy 137
Tabela 45. Parametry reologiczne i gęstość mas GUMA 1−4 w zależności od zawartości gumy ksantanowej. 140
Tabela 46. Zawartość celulozy mikrokrystalicznej (Vivapur CS Sensory 20) w formulacjach CELULOZA 1-4 wraz z numeryczną oceną aplikacyjno-sensoryczno-użytkową próbek 140
Tabela 47. Zawartość skrobi kukurydzianej i zagęstnika w formulacjach SKROBIA 1-4 wraz z numeryczną oceną aplikacyjno-sensoryczno-użytkową próbek 142
Tabela 48. Zawartość zagęstnika, rozpuszczalnika i skrobi kukurydzianej w formulacjach PERŁA 6d i SKROBIA 3 143
Tabela 49. Parametry reologiczne masy PERŁA 6d i PERŁA 6g w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika 150
Tabela 50. Udział procentowy bazy proszkowej, rozpuszczalnika, zagęstnika i skrobi kukurydzianej w formualcjach PERŁA 6d, GUMA 4, SKROBIA 3 150
Tabela 51. Parametry reologiczne mas PERŁA 6d, GUMA 4 i SKROBIA 3 152
Tabela 52. Parametry reologiczne mas SKROBIA 3a−c 154
Tabela 53. Parametry reologiczne mas SKROBIA 7a−c 156
Tabela 54. Udział rozpuszczalnika i substancji zagęszczających w formulacjach poddanych analizie DSC-TGA 157
Tabela 55. Skład układów hydrokolidowych gumy ksantanowej poddanych analizie TGA 158
Tabela 56. Skład próbek SKROBIA 3a, SKROBIA 3b, SKROBIA 7a 164
Tabela 57. Obrazy próbek SKROBIA 3a, SKROBIA 3c, SKROBIA 7a otrzymane z profilometru 168
Tabela 58. Skład formulacji, na której przeprowadzono próbę produkcyjną 170
Tabela 59. Wyniki badań mikrobiologicznych próbki z próby produkcyjnej 177
Tabela 60. Parametry reologiczne mas SKROBIA 3a produkcyjna i laboratoryjna 179
Tabela 61. Granice płynięcia mas SKROBIA 3a produkcyjna i laboratoryjna po pomiarze bezpośrednim i po 30 dniowym magazynowaniu 181
Tabela 62. Parametry mikrostrukturalne próbek z formulacji SKROBIA 3a otrzymanych w skali laboratoryjnej i produkcyjnej 185
Tabela 64. Parametry mikrostrukturalne próbek z formulacji IZO1 i SKROBIA 3a otrzymanych w skali produkcyjnej 193

SPIS DOROBKU NAUKOWEGO

Artykuły:

1) Howis J., Nalepa M., Gołofit T., Spychalski M., Laudańska-Maj A., Gadomska-Gajadhur A., *„Pseudo-gel ternary systems of xanthan gum in water-ethanol solutions for industrial applications”*, Ceramics International, 2023. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.03.004.
2) Nalepa M., Laudańska-Maj A., Gadomska-Gajadhur A., *„Otrzymywanie kosmetyków prasowanych”*, Polish Journal of Cosmetology, 2020, 23(2), 77-82.
3) Nalepa M., Laudańska-Maj A., Gadomska-Gajadhur A., *„Kosmetyki proszkowe – rutyna czy wyzwanie?”*, Polish Journal of Cosmetology, 2019, 22(2), 98-102.

Konferencje:

1) Nalepa M., Mróz N., Kolec W., Laudańska-Maj A., Gadomska-Gajadhur A., *Wpływ zagęstników na twardość i właściwości użytkowe kosmetyków prasowanych*, HPCI (Home and Personal Care Ingredients) Central and Eastern Europe 2022, Warszawa, 21-22.09.2022 (sesja posterowa).