



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНО И СИСТЕМНО ИНЖЕНЕРСТВО

КАТЕДРА „ИНЖЕНЕРНА ХИМИЯ”

инж. Силвия Савова Георгиева

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

ИЗСЛЕДВАНЕ НА РЕОЛОГИЧНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА КОЗМЕТИЧНИ ПРОДУКТИ

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност

„Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология”

Научни ръководители:

проф. д-р инж. Иван Пенчев

доц. д-р инж. Мария Кършева

Научно жури:

1. Доц. д-р инж. А. Николова

2. Проф. д-р инж. С. Влаев

3. Проф. д-р инж. В. Бешков

4. Проф. д-р инж. Г. Ангелов

5. Доц. д-р инж. М. Кършева

София, 2011

Дисертационният труд е написан на 169 страници и съдържа 69 фигури и 36 таблици. Цитирани са 160 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на катедрения съвет на катедра „Инженерна химия”, състояло се на 23.12.2010 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 20.09.2011 г. от 12.30 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

ВЪВЕДЕНИЕ

Козметиката е наука за поддържане на човешката кожа в нормално, здраво и красиво състояние. Тя постига това чрез благотворно въздействие върху отделни участъци, структури и образувания на кожата. Масовият потребител полага грижи за кожата си, чрез използване на козметични препарати. Това прави необходимо реализирането на промишлено производство, и поради това козметичните препарати са предмет на промишлената козметика.

Козметичните препарати са колоидни системи от несмесващи се течни фази, съдържащи и твърди частици, като например козметичните кремове, слънцезащитните лосиони, пастите за зъби и продуктите за кондициониране на косата. За да се получат тези продукти, се налага смесването на съставки с различни физични и химични свойства.

Гъстотата и характеристиките на течение на козметичния продукт се описват чрез термина вискозитет. Той оказва влияние както върху ефикасността, така и върху потребителското възприятие на продукта. Потребителят очаква продуктът да се разстила лесно, нанесен върху кожата, но да не тече от самосебе си от опаковката. Следователно е важно да се направи връзка между изискванията на потребителите и реологичните характеристики.

Физикохимичните свойства на дисперсните системи и разтворите на високомолекулните съединения се използват за изясняване на колоиднохимичната им същност. На практика, повечето козметични препарати комбинират две или повече колоиднохимични състояния, в тях степента на дисперсност и взаимодействието между частиците (молекули, мицели, капчици, пращинки, мехурчета) обуславят реологичното им поведение, което води до съществени разлики между тях. Затова реологията заема важно място в теорията на козметичните форми.

През последните години интересът към билковите лекарства и козметика нараства изключително. Съвременната фитокозметика изисква стандартизиране на екстрактите от растителен произход. От друга страна, както е известно, екстрагентите, както и типа на растителния екстракт, оказват влияние върху поведението на крайния продукт при течение.

Традиционната употреба на лечебни растения при кожни проблеми, особено за козметични цели, е установена практика в народната медицина от дълбока древност. Съвременната козметика напоследък се обръща все по-често към традиционната, като от тези продукти се очаква не само да са лесни за употреба, но и да задоволят и множество сензорни критерии, които да се приемат от потребителите.

Продуктите за лична хигиена трябва да задоволят два основни критерия: те трябва да са ефективни (т.е. те трябва да са способни да задоволят изискванията на потребителите, за които са били предназначени) и трябва да притежават необходимите естетически качества, които ще накарат потребителя да ги използва. Ефикасността и естетическите качества на козметичните продукти зависят от тяхната химична композиция и физични свойства.

Основната задача на работещите в областта на козметиката е да намерят рационален, систематичен процес за разработване на продуктите. Те търсят връзка, която да обвърже ефикасността и естетическите качества на формулирания продукт с неговите физикохимични свойства.

Козметичните продукти по консистенция обхващат широка гама от твърди тела (шифтове, пудри) до течни (лосиони, парфюми). Полутвърдите материали са най-трудни за характеризиране от реологията, защото те притежават качества както на течни, така и на твърди вещества. Такива са голяма част от козметичните материали (гелове, желета, балсами, маски, кремове, пасти). Различни етапи от козметичното производство като подбор на суровините, формулиране, транспортиране, пълнене и пакетиране и съхранение, са свързани с течението на материалите. Приложението и приемането на продукта от потребителите, също зависят от качествата при течение на крайния продукт. Следователно, реологичните изследвания помагат както при формулирането на козметичните продукти, така и за подобряване ефективността на производствения процес.

Въпреки широкото си приложение и икономическа значимост, козметичните продукти и промишлените схеми за производството им обикновено се разработват за всеки конкретен случай. Липсата на системна процедура е основна причина за увеличаване разхода на време и средства.

ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР

- Съществува пряка връзка между качествата на козметичните продукти и тяхното реологично поведение;
- Определянето на качествата на крайния продукт се влияе силно от начините на снемане на реологичните характеристики;
- Поради изключителното многообразие на използваните в козметичните формулировки съставки, е необходимо охарактеризирането на всяка композиция, като се изследват взаимодействията между различните компоненти;
- Въпреки, че най-често за описание реологичното поведение на козметичните композиции се използва степенният модел, могат да бъдат приложени и други реологични модели. По принцип, реологичните модели не са физически закони, а формално описание на реологичното поведение на даден продукт;
- Различните автори са изследвали различни диапазони от напрежения и скорости на деформация с използване на различни апарати, което прави трудно директното сравнение на получените резултати;
- Интересно е проследяване влиянието на различните добавки в процеса на формулиране върху реологичното поведение на композициите. Получените от изследванията резултати пряко засягат производствените процеси на разбъркване, нагриване (охлаждане), пренос, пълнене и др.;
- В унисон със съвременните тенденции в козметиката, е необходимо да се увеличи дялът на използваните в козметичните композиции натурални екстракти с благотворно влияние.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА

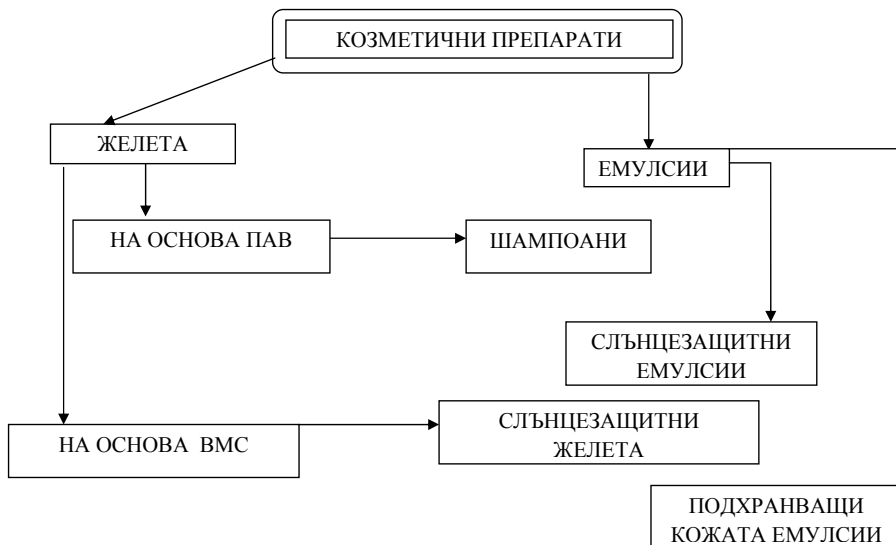
След оценка състоянието на проблема и изводите от литературния обзор си поставихме за цел повишаване ефективността на методите за разработка на различни козметични продукти, чрез използване инструментите на реологията.

За реализация на поставената цел трябва да се решат следните задачи:

- Оценяване връзката между качествата на козметичните продукти и тяхното реологично поведение;

- Влияние на прилаганите методи за снемане на реологичните характеристики, върху качествата на крайния продукт;
- Изследване реологичното поведение на различни козметични продукти-желета на базата на ПАВ и ВМС, козметични емулсии на базата на ВМС, емулсии на базата на висши мастни киселини, установяване на реологичното им поведение и намиране на реологичните параметри.
- Изследване влиянието на различните съставки: гелообразувател, глицеринови и зехтинови екстракти от лечебни растения, екстрагентите, UV-абсорбер, UV-екран, добавянето на диспергатор, парфюмна композиция и консерванти, върху реологичното поведение на продуктите.
- Изследване влиянието на различните сгъстители върху крайните качества на продуктите. (Снемане на кривите на изсолване и установяване на оптималните концентрации на модификаторите на вискозитета, осигуряващи необходимия вискозитет).
- Изследване на зависимостта на реологичните характеристики на композициите от концентрацията на алтернативни реологични подобрители.
- Изследване влиянието на работните условия: температурата и концентрацията на реологичния модификатор върху параметрите на течение на реологичния модел.
- Проверка на стабилността на козметичните композиции.

СХЕМА НА ИЗСЛЕДВАНИТЕ КОМПОЗИЦИИ



РЕОЛОГИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ

Експерименталната работа може да се раздели на няколко части:

1. Получаване и изследване на козметични желета на базата на ПАВ:
 - Изследване на промишлено произведени шампоани по търговски рецептури;
 - Формулиране на нови композиции шампоани, съдържащи алтернативни съгъстващи агенти;
 - Формулиране на шампоани, съдържащи натурални и синтетични съставки и сравнение на техните реологични свойства;
2. Оценка на методите за снемане на реологичните характеристики на козметични продукти;
3. Получаване и изследване на слънцезащитни композиции на базата на ВМС съдържащи натурални екстракти:
 - Слънцезащитни композиции на база поливинилов алкохол;
 - Слънцезащитни композиции на база карбоксиметил целулоза;
4. Получаване и изследване на козметични емулсии на база на стеаринова киселина.

За провеждането на горните изследвания на реологичните свойства на козметичните продукти беше приложена методика на последователно добавяне на всеки компонент и снемане на реологичните криви на течение за всяка проба.

1. Избор на съгъстител на козметични композиции.

1.1. Реологични изследвания на миещи препарати: козметични желета на основата на ПАВ (шампоани и душ-гелове)

Козметични желета на основата на ПАВ са шампоаните и душ-гелове.

Шампоаните са комплексни системи от ПАВ и тяхната основна функция е почистването на косата. Поради това, че те са продукти за ежедневна употреба, не е изненадващо, че техният пазарен дял е приблизително 12% от целия пазар на козметични продукти. Те съдържат около 80% вода, до 10% ПАВ, по-малко от 5% подобрител на вискозитета, около 2% консерванти, аромати и около 3% добавки за външен вид. (58)

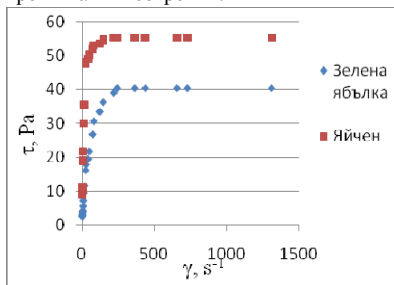
Известно е, че повечето козметични продукти проявяват ненютоново поведение, което зависи не само от състава на композицията, но и от условията по време на производството.

Беше проведено изследване с цел да се установи зависимостта на реологичното поведение на шампоаните по време на тяхното композиране и влиянието на различните съставки върху реологичните параметри. Беше варирано съдържанието на NaCl, който е най-често използваният регулатор на вискозитета. Също така беше изследвано влиянието на температурата върху крайните композиции в интервала 20°C-50°C, представляващ практически интерес.

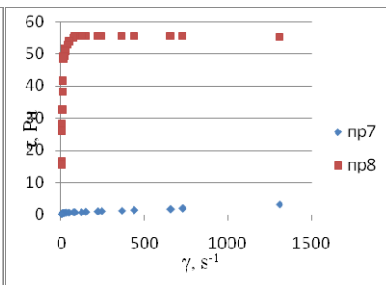
Първата група изследвани козметични желета са два промишлено произвеждани шампоана – „Яйчен” и „Зелена ябълка”. Те бяха избрани поради сходството в състава им. Като първичен ПАВ е използван „Texapon”N70- Sodium Polyoxyethylene Laurylether Sulfate, ПАВ от анионен тип, „Empigen BB”- lauryl betaine и „Empilan 250” като вторични ПАВ от амфотерен тип, „Eukasil K100” - 2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol като консервант, Alantoin и яйчен прах като активни съставки съотв. за „Зелена ябълка” и „Яйчен”, „Empipur1” за перлен ефект, NaCl като модификатор на вискозитета, парфюмна композиция и вода.

Беше изследвано реологичното им поведение в зависимост от компонентите и условията на получаването им. Беше варирано съдържанието на NaCl, който е използван като регулатор на вискозитета.

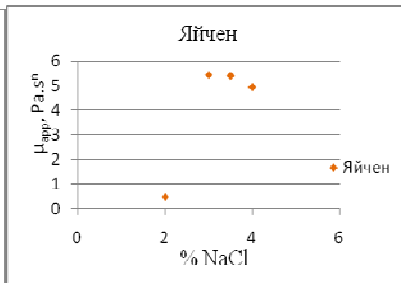
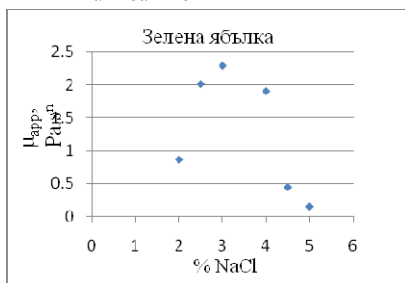
За реологичните измервания беше използван ротационен вискозиметър Rheotest RV2.1 (Germany) с цилиндър S1. С цел определяне на евентуален тиксотропен характер на системите бяха измерени „правата“ (от момента $t=0$ и нарастваща скорост на деформация) и „обратната“ (при намаляваща скорост на деформация) криви на течение до $\dot{\gamma}=1312\text{s}^{-1}$. Не беше установена времева зависимост на вискозитета при $\dot{\gamma}=\text{const}$, т.е. продуктите не проявяват тиксотропия.



Фиг. 1 Криви на течение на шампоаните



Фиг. 2 Влияние на електролита



Фиг. 3 Криви на изсолване на шампоаните

Табл. 1 Стойности на активиращата енергия на течение

Зелена Ябълка		Яйчен	
$K_0, \text{Pa.s}^n$	$E, \text{J/mol (kcal/mol)}$	$K_0, \text{Pa.s}^n$	$E, \text{J/mol (kcal/mol)}$
$2 \cdot 10^{-4}$	23564 / 5.623	$2 \cdot 10^{-9}$	55843 / 13.327

Постигането на оптимален вискозитет на козметичните желета, чрез добавяне на обикновена сол е най-простият начин за моделирането му. Обикновено добавената сол е със същите катиони като на първичния ПАВ - NaCl за SLS и NH_4Cl в системи с ALS. Въпреки, че повишават почистващата сила на ПАВ те оказват неблагоприятно влияние върху кожата и косата. Съществува и друг начин за постигане на желания вискозитет, чрез използване на вещества които са по-скъпи, но внасят и допълнителни ползи като

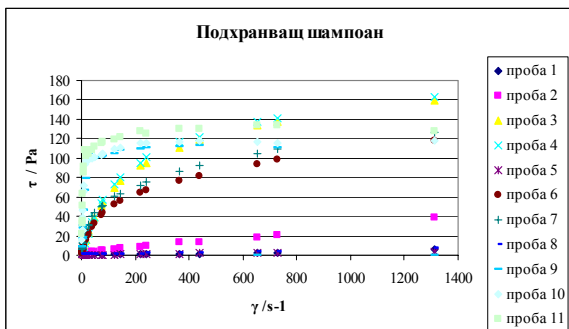
кондициониращ ефект. NaCl, използван като съгъстител в първата група шампоани, принадлежи на една двете основни групи съгъстващи добавки за шампоани – нискомолекулни мономерни като глицерил лаурат, лаурет-3. Те са противоположни на високомолекулените полимери основани на етоксилирани мазнини като PEG-18 глицерил олеат, PEG-120 метилглицоза диолеат и PEG-7глицерил кокоат. Двете групи осигуряват различна реология и различно поведение на продукта при промяна на температурата. Към втората група спада и предложеният като съгъстител нейонен ПАВ Levenol H&B – Glycereth-2Cocaoate. Освен съгъстване, той повишава пенообразуването, има силно обезмасляващи свойства, добра поносимост и овлажняване. Подходящ е за употреба в меки и бебешки шампоани. Levenol H&B действа като съгъстител, когато е в комбинация с анионен ПАВ като Sodium Laureth Sulfate позволявайки редуциране на електролитното съдържание, като алтернатива на азотосъдържащи съгъстителите като алканоламидите или бетаините. Levenol H&B независимо от своята съгъстваща способност, която се дължи на химическата му структура на основата на глицерин, може също да разглежда и като успокояващо и омекотяващо средство, като специалните омекотители могат да бъдат изключени от крайната формула.

Беше изследвано реологичното поведение на 11 композиции шампоани в зависимост от концентрацията и условията на работа. Те съдържат Texapon- Sodium Laureth Sulfate като първичен ПАВ от анионен тип, Amfotensid B 5- Cocamidopropil betaine като вторичен ПАВ от амфотерен тип, Decyl glucoside като вторичен нейонен ПАВ, Isocid B – като консервант, Empipearl XA 500- за перлен ефект, Polyqaternium-11- кондициониращ агент придаващ обем, D-Pantenol- провитамин B5 и EDTA като подобрители състоянието на кожата и косата, NaCl -за повишаване на вискозитета, аромат и вода. Кривите на течение на композициите бяха снети за различни съдържания на Levenol H&B, което беше променяно от 0 за базовата композиция до 3 % мас. Влиянието на температурата върху реологичното поведение беше изследвано в интервала от 20⁰C до 40⁰C най-често срещан в практиката при използване на тези продукти. Беше изследвана възможността за нестационарно поведение на системите.

Характерът на течението на изследваните композиции се променя в зависимост от количеството на Levenol H&B от бингамово поведение ур.(1) при ниските съдържания на Levenol H&B до псевдопластично ур.(2).

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} \quad (1) \quad \tau = K \dot{\gamma}^n \quad n < 1 \quad (2)$$

където μ_p е пластичен вискозитет, числено равен на тангенс на ъгъла на наклона на кривата на течение. До определена стойност на напрежението на срязване τ_0 , наречена предел на течение, вискознопластичните течности имат поведение на твърдо тяло. След превишаване на този предел те текат, като кривата на течение може да бъде линейна (бингамови) или нелинейна (хершелови течности), K – индекс на консистентност, характеризира гъстотата на продукта /Pa.sⁿ/; n – индекс на течение, колкото по-силно се различава от 1, толкова по-ненютонов е продукта.

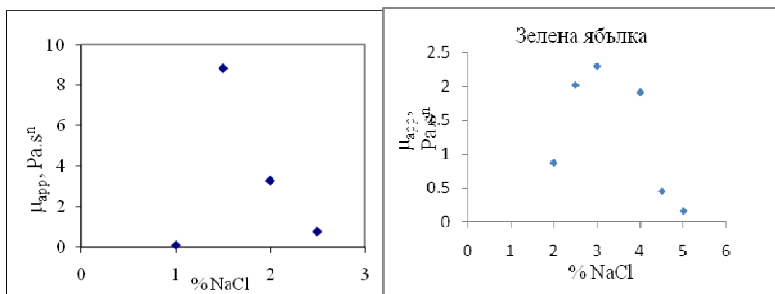


Фиг.4 Криви на течение на изследваните композиции при 20°С

Табл.2 Реологични уравнения на изследваните композиции

№ проба / Температура	20° С	30° С	40° С
1	$Y=0,0008x+1,2202$	$Y=0,0036x+0,5518$	$Y=0,0009x+1,2152$
2	$Y=0,0276x+1,9821$	$Y=0,0187x+1,1548$	$Y=0,0122x+0,9372$
3	$Y=2,0965x^{0,6815}$	$Y=0,0318x+4,8941$	$Y=0,0329x+2,8248$
4	$Y=3,7401x^{0,5804}$	$Y=-4E-0,5x+2,106$	$Y=-0,0007x+2,488$
5	$Y=0,0024x+0,7685$	$Y=0,008x+1,371$	$Y=0,0008x+1,3641$
6	$Y=2,9744x^{0,5635}$	$Y=0,0057x+2,8365$	$Y=0,0034x+2,035$
7	$Y=4,5896x^{0,5164}$	$Y=1,9902x^{0,3429}$	$Y=1,5578x^{0,4681}$
8	$Y=0,004x+0,9353$	$Y=0,0049x+0,4488$	$Y=0,0031x+0,7899$
9	$Y=24,064x^{0,2806}$	$Y=8,8548x^{0,4939}$	$Y=2,9866x^{0,6554}$
10	$Y=31,273x^{0,244}$	$Y=10,216x^{0,4828}$	$Y=2,6471x^{0,6521}$
11	$Y=41,246x^{0,2096}$		

Бяха снети кривите на изсолване на изследваните композиции. При тях се наблюдава максимум във вискозитета на композициите при 1.5 мас % NaCl – фиг.5. Както вече беше споменато, това изследване цели да понижи количеството електролит, имащ неблагоприятно влияние върху чувствителна кожа, особено при малките деца, като съгъстяването на продукта до желаните стойности се постигне за сметка на комбинирано влияние на електролит и Levenol H&B. Вижда се, че при него привиден вискозитет от 2.5 Pa.s се достига при концентрация на NaCl от 2.5 мас.%, което се изгубва при използване на Levenol H&B като допълнителна съставка, подобряваща не само вискозитета но и качествата на продукта.



Фиг. 5 Криви на изсолване на проба№9 и шампоан “Зелена ябълка” при $\dot{\gamma} = 9s^{-1}$, съотв.

1.2. Оценка на методите за снемане на реологичните характеристики в производството.

Както беше споменато и по-горе, в практиката се е наложил капиларния метода за измерване на вискозитета (т.н. градуси по Енглер). За да можем да оценим точността на този метод е необходимо градусите по Енглер да се конвертират в сантипоази или милипаскали за секунда, а вискозитета по Енглер – в динамичен вискозитет. Това става с помощта на таблици, от където можем да получим стойностите за кинематичния вискозитет. За да получим динамичния вискозитет трябва да използваме следната зависимост:

$$\mu = \eta \cdot \rho \quad (3)$$

Където ρ е плътността на флуида, измерен с денситометър (g/cm^3), а η е кинематичният вискозитет (mm^2/s).

За да можем да оценим капиларния метод за измерване на вискозитета, ние проведохме изследвания на две проби от шампоана „Зелена ябълка”. За всяка от тях времето на изтичане на пробата беше измерено десет пъти. Така можем да измерим надеждността на метода и повторяемостта на резултатите за този тип апарат. Експериментът беше проведен при температура $20^{\circ}C$, размер на отвора 6 mm. и обем на резервоара за пробата 100ml.

Отклонението за Проба 1 е 16,0 Pa.s , а за Проба 2 - 12,6 Pa.s и коеф. на вариация са съотв. 15,1% и 13,3%. Това може да се обясни със субективното определяне на момента на прекъсване на струята, което зависи от оператора. Въпреки това отчитаме близки средни стойности за вискозитета на двете проби 34,3 Pa.s за Проба 1 и 33,7 Pa.s за Проба 2, тъй като това са проби от един и същ продукт-Шампоан „Зелена ябълка”.

От гория експеримент можем да направим заключението, че определянето на вискозитета по капиларен метод (измерване на вискозитета по Енглер) не е подходящ метод за измерване вискозитета на козметичните продукти. Невъзможно е да се измери вискозитета на по-гъсти продукти като балсами за коса, кремове или паста за зъби. Неговата употреба е ограничена само за една група козметични продукти. Косвеното определяне на вискозитета и различните етапи през които минава определянето на вискозитета по Енглер – изчисляване на вискозитета в градуси по Енглер, превръщането им в сантипоази или милипаскали в секунда, чрез използване на таблици и накрая измерване на плътността на пробата, води до натрупване на много грешки (от оператора, от апарата, от изчисления), което води до получаване на крайна стойност за динамичния

вискозитет с голяма грешка. Това от своя страна води до неправилни изводи по отношение на реологичното поведение на продукта и е предпоставка за вземане на погрешни технологични решения.

1.2. Реологични изследвания на козметични желета на основата на ВМС (шампоани и душ-гелове)

Третата група шампоани и душ-гелове са формулирани на базата на поливинилов алкохол и хидроксиетил целулоза (ХЕЦ), с цел изследване влиянието на съгъстителя и гелообразувателя върху реологичното поведение на продуктите. В табл.12 и 13 са представени съставите и стойностите на коефициентите на реологичния модел. От тях се вижда, че чистият 5 % разтвор на ПАВ (композиция 5') е псевдопластичен, но с много ниска консистентност. Добавянето на КОН и борна киселина, формиращи комплекси с поливиниловия алкохол води до получаването на разтвори с дилатантни свойства (композиция 1), които стават отново псевдопластични, но със значително по-висока консистентност при добавяне на ПАВ (композиция 3'). При провеждане на експериментите са използвани два вида първични ПАВ: EMPICOL (Sodium alkyl sulfate) и GENAPOL LRO (Sodium lauryl sulfate). От таблиците е очевидно, че и двата водят до промяна на дилатантното в псевдопластично поведение (композиции 2, 3', 4'), като EMPICOL има по-силно влияние върху реологичните свойства, съгъства композициите шест пъти повече от GENAPOL LRO при равни други условия (композиции 2 и 3').

В този случай добавянето на електролит „разрежда“ пробата (намаляване на индекса на консистентност и слабо повишение на индекса на течение,) като този ефект, по всяка вероятност се дължи на неподходящото използвано количество (не е изследвана кривата на изсолване). Композиции от 6 до 8 са с желеобраз агент хидроксиетилцелулоза - ХЕЦ. От табл. №13 се вижда, че те са с псевдопластично поведение, като реологичните параметри на степенния модел зависят най-вече от количеството на ХЕЦ. Добавянето от 1% до 2% на ХЕЦ повишава индекса на консистентност 12 пъти, като индексът на течение слабо се понижава (1,2 пъти). Сравнението между композиции 7 и 8 показва, че прибавянето на парфюмна композиция и оцветител към композиция 7 оказва много слабо влияние върху реологичните параметри, като понижава индекса на консистентност и повишава реологичния индекс на течение.

Табл.3 Реологични параметри на шампоани и душ-гелове при 23⁰ С

Шампоани			Душ-гелове		
№	K, Pa.s ⁿ	n	№	K, Pa.s ⁿ	n
1	1,9527	1,2275	3'	19,2680	0,4568
2	3,7658	0,9265	4'	1,2683	0,6809
6	1,3574	0,7129	5'	0,0901	0,4686
7	20,1470	0,5561			
8	19,8250	0,5915			

При сравнение между продуктите на база ХЕЦ, „Яйчен“ шампоан и базираните на Levenol H&V композиции се вижда, че, въпреки различния начин на съгъстване, в първия случай- чрез водоразтворими целулозни производни, във втория - чрез добавяне на електролит, а в третия – чрез комбиниране от съгъстващ агент и електролит, крайните продукти притежават твърде сходно реологично поведение. Изборът на начина на съгъстване в такъв случай ще се определя от съображения за влиянието му върху кожата и от икономически съображения, като често тези два фактора действат в противоположни посоки.

1.4. Слънцезащитни гелове

Бяха приготвени две различни композиции със слънцезащитни и подхранващи свойства: едната – на базата на водни разтвори на хидроксиетилцелулоза ХЕЦ, другата – на основа на водни разтвори на метилцелулоза, МЦ. Както и при миещите композиции, беше изследвано влиянието на различните компоненти и работните условия по време на формулирането. Както и при шампоаните те се базират на водни разтвори на ХЕЦ с концентрация 1 и 2 мас %. Очевидно, в този случай, анионният ПАВ (Na-laurilethersulphate) е в много по-малко количество, достатъчно за стабилизиране на емулсията масло-вода. В някои от композициите (5 и 6) е включен алкилполиглюкозид като вторичен нейногенен ПАВ. Всички изследвани композиции са псевдопластични течности, както вече беше посочено за този тип разтвори. При сравнение с композициите (6 – 8) се вижда, че при козметичните гелове консистенцията е доста по-ниска вследствие на по-малкото количество вложен ПАВ (близо три пъти) и на добавения екстракт. При сравнение на композиции 2 и 6 се вижда, че добавянето на алкилполиглюкозид допълнително разрежда композициите, като снижава индекса на консистенция около 1.5 пъти, без да променя значително индекса на течение. В същото време, при по-ниски концентрации на ХЕЦ се наблюдава обратният ефект – прибавянето на АПГ води до близо двойно по-висока консистенция е чувствително понижаване на индекса на течение (композиции 1 и 5). В този интервал реологичните свойства, по всяка вероятност, са най-силно повлияни от нейногенния ПАВ, който, формирайки комплекси с ХЕЦ, създава омрежени структури и увеличава консистенцията на композициите. При удвояване количеството на ХЕЦ, количеството АПГ не е достатъчно да я свърже изцяло, което е възможното обяснение на известното “разреждане” на композициите след добавяне на алкилполиглюкозид.

В таблици 5 и 6 са представени реологичните параметри на слънцезащитни гелове на базата на водни разтвори на метилцелулоза (МЦ). Вижда се, че МЦ осигурява значително по-добро съгъстяване на продуктите, отколкото хидроксиетилцелулозата даже без добавяне на ПАВ. Чистите водни разтвори на МЦ показват най-високи индекси на консистенция и най-ниски индекси на течение. Установено е, че индексът на консистенция намалява при добавяне на другите ingredienti, като стойностите на n в същото време леко се понижават. Интересно е влиянието на вида на растителния екстракт върху реологичните свойства на композициите. Добавянето на зехтинов екстракт от мащерка понижават индекса на консистенция близо 3 пъти в сравнение със стойностите му, получени при добавянето на зехтинов екстракт от невен при равни други условия (композиции 5 и 7 в табл.6).

Табл.5 Реологични параметри на композиции с ХЕЦ Табл.6 Реологични параметри на композициите с МЦ

No	t, °C	K, Pa.s ⁿ	n	No	t, °C	K, Pa.s ⁿ	n
1	24	0.3401	0.7325	1	24	91.371	0.2698
2	24	2.8391	0.6205	4	24	71.913	0.3054
	24	0.5114	0.6721	5	24	14.834	0.4701
4	24	4.9017	0.5366	7	24	42.242	0.3791
5	24	0.6561	0.5449	10	24	45.864	0.3716
6	24	1.9635	0.6415	13	24	32.428	0.2594
				14	24	18.934	0.4817

В проведеното изследване е проследено влиянието на различни методи на съгъстяване на козметични композиции, като са използвани две ПАВ и NaCl като електролитен съгъстител, с използване на водни разтвори на ПАВ в комбинация с различни ПАВ, както и водни разтвори на целулозни производни – ХЕЦ и МЦ с добавяне на ПАВ. Установено е, че всички получени композиции проявяват ненотонново псевдопластично поведение. Въпреки различните начини на съгъстяване на получените композиции, всички крайни продукти имат стойности на привидния вискозитет в границите $1 < \mu_{app} < 6 \text{ Pa.s}$ при скорост на деформация 13.5 s^{-1} , които попадат в границите на пазарните норми за такива продукти. По този начин, изборът на подходящ съгъстител ще се определя от други полезни качества на произведените продукти, както и от цената им.

1.5. Реологични изследвания на козметични гелове на базата на ВМС със слънцезащитно действие

Козметичната форма „гел“ е една от най-разпространените в козметиката, благодарение на възможностите които предлага за модифициране на състава. Поради тази причина ние се спряхме на нея, за да разработим и изследваме реологичното им поведение. Като базов желиращи агенти бяха използвани Поливинилов алкохол (PVON) с М.м 42000 и Карбокси метил целулоза(CMC).

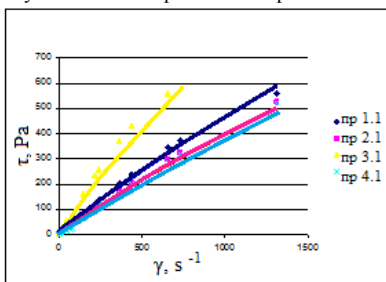
Голяма част от хидроксилните групи в PVON са свързани с водородни връзки, поради което той се разтваря само при нагряване 80°C - 100°C и разбъркване. Водните му разтвори са нестабилни, при съхранение спонтанно протича процеса на желиране. Основен разтворител на PVON е водата.

Приготвянето на базовия гел се извършва по следния начин: В облодънна колба от 500мл., снабдена с бъркалка, обратен хладник и контактен термометър се зареждат определеното количество борна киселина и дестилирана вода. След разтварянето на борната киселина се добавя поливиниловия алкохол. Сместа престоява 1 час, като през това време протича процеса на бъркване. Контактния термометър се настройва на 80°C , пуска се в ход бъркалката и сместа се нагрява при 80°C в продължение на 2 часа. След изтичане на определеното време, температурата се понижава на 60°C и към получения разтвор се прибавя 0.1 нормален разтвор на калиева основа на капки, за регулиране на вискозитета. Гелът с който работихме, беше получен на базата на 10% разтвор на PVON. Крайният разтвор на PVON е прозрачна вискозна течност.

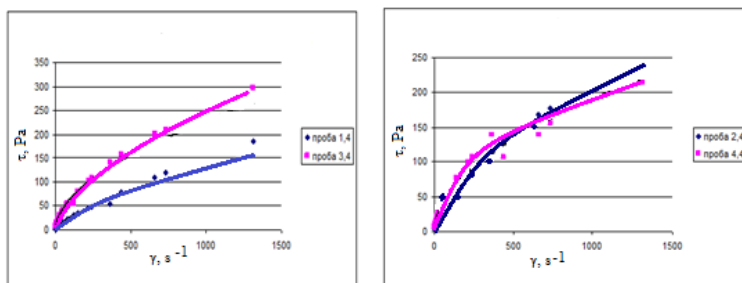
Останалите компоненти на козметичните гелове са : физичен UV екран-Титанов диоксид (TiO_2) - напълно инертен, с голяма покривна повърхност, показва висока козметична приемливост. Диспергатор Carbopol – реологичен модификатор с доказана приемливост, съгъстител, суспендиращ агент и стабилизатор, използван в много разнообразни козметични продукти. Използвания консервант е Bronopol BP 2000 (2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol). Той нарушава механизма на действие на микроорганизмите и метаболизма им, осигурява стабилност на растителните екстракти. В настоящата работа е използвана Парфюмна композиция „Грейпфрут“ 0.01%. Има естествен произход, сходство със слънцезащитния продукт. UV абсорберът-октил метоксицинатам (ОМС), е вложен в зол-гелна матрица. По този начин се осигурява максимална защита на кожата, чрез минималното проникване на хибридният материал в тъканите, редуцира се взаимодействието с другите компоненти на средата, както и с опаковъчния материал, като се постига добра фотодеструкция. По този начин композицията става UV-стабилна, с висок слънцезащитен фактор и не предизвиква алергии. Останалата част от гела е вода. Тя

трябва да е дейонизирана и стерилизирана, за да намали разлагането. Това разлагане може да доведе до проблеми със стабилността на гела, което трябва да се избегне.

Към базовата композиция от 10% разтвор на PVON във вода се добавят другите компоненти. Това се осъществява чрез интензивно разбъркване (1200rpm), на водна баня при постоянна температура 50°C в продължение на 1 час. Диспергаторът (Carborol-pH=6,2) и TiO₂ предварително се разтварят във вода, за по-добро диспергиране на композицията и да се избегне утаяването на физичния екран.



Фиг.6 Криви на течение на пробите с базова композиция 10% разтвор на PVON и добавените към него екстракти



Фиг.7 Влияние на вида на екстрагента върху реологичното поведение на композициите, съдържащи екстракти от невен и жълт кантарион, съотв.

Прибавянето на зехтинов екстракт води до повишаване коефициента на консистентност „K” и понижаване реологичния индекс на течение „n”, като това се дължи на липофилния характер на зехтина. Следователно, композициите съдържащи зехтин и зехтинови екстракти винаги проявяват по-висока консистентност от глицериновите, независимо от вида на използваната растителна суровина.

При екстрагент глицерин реологичните параметри показват по-висока консистентност на пробите съдържащи екстракт от жълт кантарион.

При екстрагент зехтин реологичните параметри потвърждават, че в пробите съдържащи зехтин, вида на растението почти не оказва влияние, т.е. водещо е реологичното поведение на зехтина.

За да се получи крайният и желан резултат е необходимо да се прибави UV-абсорбер под формата на матрица, консервант за удължаване годността на

слънцезащитния продукт и парфюмна композиция за да се получи завършен търговски вид.

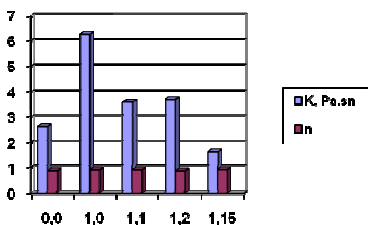
След едноседмично престояване на пробите е установено, че в проби 3.4 и 4.4 се наблюдава разслояване дължащо се на наличието на маслена фаза - зехтина. Разслояване не се наблюдава при композиция 1.4, респективно 2.4 съдържащи глицеринови екстракти, дори след едномесечно съхранение. Това са най – стабилните от направената серия проби. Ето защо тези две композиции са избрани като най – подходящи за прибавяне на UV – абсорбер.

Реологичните параметри показват, че след прибавянето на консерванта (Bronopol) е отчетено повишаване на индекса на консистентност, а индекса на течение не се променя. С добавяне на малко количество парфюмна композиция „Грейпфрут” (0.01%) се наблюдава известно намаляване на консистентността, което води до разреждане на многокомпонентната композиция. Повишаване на индекса на консистентност се забелязва отново след включването на UV – абсорбера. Това явление е нормално, защото е породено от състава на компонентите, Bronopol и UV – абсорбера под формата на матрица са прахообразни вещества, а парфюмната композиция е течна.

Приготвените многокомпонентни композиции са оставени да престоят четири седмици, след което са повторени реологичните изследвания. Наблюдава се задоволителна възпроизводимост на данните, което заедно с липсата на разслояване или седиментация говори, че са получени стабилни козметични продукти.

В следващата група козметични гелове със слънцезащитно действие отново беше използван като основен желиращ агент PVOH с М.м. 72000. Разтварянето му отново беше проведено аналогично на PVOH с М.м 42000, при температура 80°C и интензивно разбъркване. Като екстрагенти са използвани глицерин и зехтин. Билките мащерка и невен са добре познати от народната медицина със своето благотворно влияние върху кожата. ОМС - октил метокси цинамат беше използван като синтетичен UV абсорбер. Бяха съставени композиции, на които бяха изследвани реологичните свойства.

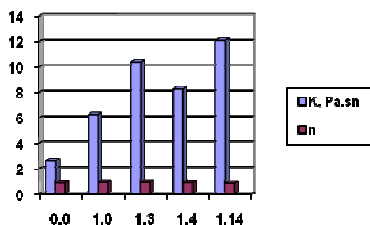
Реологичното поведение на тези композиции беше изследвано при 20°C. Кривите им на течение са нелинейни без отрез. Беше установено, че тяхното поведение може да се опише със степенния модел на Оствалд-де Вееле. Може да се каже, че всички те са слабо псевдопластични, с доста високи стойности на реологичния индекс на течение.



Фиг.8. Сравнение на реолог. параметри на композиции с глицеринови екстракти

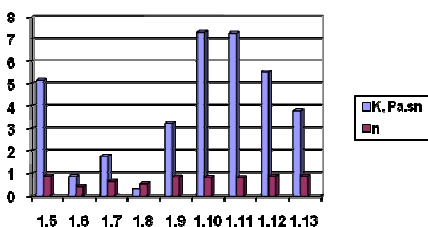
На фиг.8 е представено сравнение на реологичните параметри на 10 %-ен воден разтвор на ПВА (0.0), базовата композиция, с добавена КОН за регулиране на pH (1.0), композициите, съдържащи глицеринови екстракти на мащерка (1.1) и невен (1.2), както и базова композиция с чист екстрагент глицерин (1.15). Вижда се, че добавянето на калиева

основа като регулатор на pH чувствително повишава консистентността на базовата композиция (0-1.0); базовата композиция с добавен чист глицерин понижава почти 5.5 пъти консистентността си, без да променя реологичния си индекс на течение. В този случай, добавянето на глицеринови екстракти на мащерка и невен понижава консистентността на базовата композиция близо два пъти, слабо понижава и реологичния индекс на течение. Не се наблюдава чувствително влияние на растителната суровина върху реологичните параметри (1.1-1.2).



Фиг.9 Сравнение на реолог. параметри на композиции със зехтинови екстракти

На фиг.9 е представено сравнение на реологичните параметри на 10 %-ен воден разтвор на ПВА (0.0), базовата композиция, с добавена КОН за регулиране на pH (1.0), композициите, съдържащи зехтинови екстракти на мащерка (1.3) и невен (1.4), както и базова композиция с чист екстрагент зехтин (1.14). Очевидно, всички композиции, съдържащи зехтин и зехтинови екстракти са значително по-консистентни от глицериновите. Това е логично, тъй като при високата скорост на разбъркване, при която са формулирани композициите, се получава фина устойчива емулсия със значително по-високи стойности на коефициента на консистентност в сравнение с композициите на база глицерин, но с индекс на течение от същия порядък, както при споменатите глицеринови композиции. В този случай има чувствително влияние и на растителната суровина, като композициите, съдържащи зехтинови екстракти на мащерката проявяват по-високи стойности на коефициента на консистентност от тези на невена.



Фиг.10 Влияние на синтетичния UV-абсорбер

На фиг.10 е проследено влиянието на синтетичния UV-абсорбер ОМС самостоятелно и в комбинация с натурални растителни екстракти със слънцезащитно и антиоксидантно действие. Вижда се, че добавянето на ОМС към базовата композиция леко я “разрежда” понижавайки индекса на консистентност с 17 %, заедно с него леко понижава и реологичния индекс на течение. Добавянето на глицеринов и зехтинов екстракт от

машерка (1.6) и от невен (1.7) води до драстично намаляване консистенцията и за двете растителни суровини, като по-силно е това намаляване за случая на машерката. Заедно с това почти двойно намалява и реологичният индекс на течение, правейки композициите силно псевдопластични. Композиции 1.8 до 1.11 представляват съчетаването на синтетичен слънцезащитен компонент – ОМС с глицеринови екстракти от машерка (1.8), невен (1.9); зехтинови екстракти от машерка (1.10) и невен (1.11). Вижда се, че съчетаването на ОМС с растителните екстракти във всички случаи повишава псевдопластичността на композициите. Глицериновите екстракти в съчетание с ОМС проявяват сравнително ниска консистенция, особено за случая на машерката (1.8), докато в случая на зехтинови екстракти с ОМС влиянието на растителната суровина е туширано и почти не се наблюдава разлика в реологичните параметри (1.10, 1.11). Добавянето на ОМС дори към композициите, съдържащи смес от екстракти на растителните суровини с двата използвани екстрагента води до чувствително повишаване тяхната консистенция, но и на индекса им на течение. Може да се каже, че в случая управляваща роля за вискозитета играе ОМС.

Получените резултати ни позволяват да съчетаем благотворното влияние на двата екстрагента, растителните суровини и слънцезащитните качества на синтетичния UV-абсорбер, като същевременно, можем да изберем желани интервали на реологичните параметри на композициите.

1.6. Реологични изследвания на козметични емулсии със слънцезащитно действие на базата на КМЦ

Използвани материали

Органичният UV – абсорбер изоамилсалицилат е от групата на салицилатите. Той е естер на салициловата киселина и i – амиловия алкохол. Представява безцветна течност със специфичен аромат. При формулирането на композицията е избран, защото комбинира свойствата на UV – абсорбер и ароматично вещество. TiO_2 е избран заради специфичните му свойства като UV – екран и пълната му инертност спрямо другите компоненти във формулата. Размерът на частиците му беше между 10nm и 30nm. Изготвените козметични емулсии, представляват многокомпонентни системи, съдържащи водна, маслена и твърда фаза. За доброто им хомогенизиране е използван търговския продукт Carbopol ETD 2050, заради специфичните му свойства, които вече бяха разгледани. Емулгиращата му способност осигурява добра стабилност на М/В емулсии. За приготвянето им се използва в количества 0.2 – 0.5 % мас. в зависимост от типа на маслената фаза и желания вискозитет. Добри резултати се постигат при интензивно разбъркване при стайна температура. След диспергирането на полимера се намалява скоростта на разбъркване, за да се избегне появата на въздушни мехури. Продължителността на разбъркване е 15 – 20 min. за осигуряване достатъчна хидратация на полимера. Диспергиращата му способност позволява задържането на твърди частици в М/В емулсии, благодарение на лепилните си свойства.

Бяха формулирани серия от проби, съдържащи различни количества (от 0.2 до 0.5%) Carbopol ETD 2050, за да се установи подходящото за получаване на козметичния продукт количество.

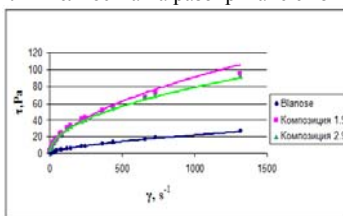
Начин на работа

Пробите бяха приготвени в бехерова чаша с бъркачка (2000grm), поставена на вода баня при 45°C. При интензивно разбъркване и предварително изчислен обем вода (100ml), в чашата се добавя необходимото количество карбоксиметилцелулоза (0.5g) за получаването на разтвор с концентрация 0.5% мас. След това бъркачката се спира и

полученият разтвор се оставя да престои 1 h. за да може карбоксиметилцелулозата да набъбне.

В друга чаша се поставя Carbopol ETD 2050 (в различно количество за всяка проба), TiO_2 и вода. Разбъркват се, след което получената суспензия се оставя да престои 15 min., за да набъбне емулгаторът.

След изтичане на определеното време за набъбване се добавят и останалите компоненти на емулсията. Продължителността на разбъркване е 15-20 min.



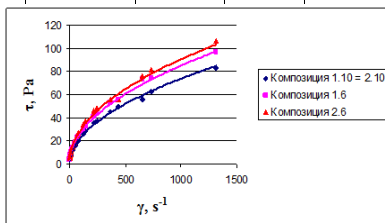
Фиг. 11 Криви на течение крайните композиции

На фигура 11 са представени типични криви на течение на получените козметични композиции. Вижда се, че са криволинейни, без отрез и тяхното реологично поведение може да се опише със степенния модел на Оствалд де Вееле. Чрез използване на Excel 2003 са намерени реологичните параметри K и n .

Изследвано е влиянието на количеството на добавен емулгатор върху стабилността на получените емулсии. Установено е, че най-стабилни са емулсиите, съдържащи 0.5 % Carbopol ETD 2050 (композиции 1.6 и 2.6). Те не се разслояват при престояване от седем дни. Ето защо тези две композиции са избрани като най – подходящи за прибавяне на UV – абсорбер, парфюмна композиция и консервант.

Табл.6 Влияние на екстракта върху реологичните параметри

Комп. №	$K, \text{Pa.s}^n$	$n, (-)$
1.10=2.10	2.2517	0.5055
1.6	2.8193	0.4935
2.6	3.2259	0.4828



Фиг.12 Влияние на екстракта върху реологичното поведение

От тях се вижда, че прибавянето на екстракт от невен не влияе съществено върху коефициента на консистентност „ K “, докато прибавянето на екстракт от жълт кантарцион оказва значително влияние върху него, като повишението е с почти 50%. Това увеличение може да се обясни с разликата в състава на двата екстракта. Отчетено е влиянието на прибавянето на парфюмна композиция, UV – абсорбер и консервант към проби 1.6 и 2.6.

Табл.7 Реологични параметри след добавяне на парфюмната композиция, UV-абсорбер и консервант

Комп. №	K, Pa.s ⁿ	n, (-)	Комп. №	K, Pa.s ⁿ	n, (-)
1.6	2.8193	0.4935	2.6	3.2259	0.4828
1.7	1.8156	0.5665	2.7	2.6618	0.4993
1.8	2.1931	0.5481	2.8	2.2504	0.4953
1.9	1.9967	0.5530	2.9	2.8012	0.4830

Формулираните общо 14 козметични композиции, под формата на емулсии, съдържат слънцезащитни компоненти: UV – абсорбер, зехтинови растителни екстракти, UV – екран. Продуктите представляват слабопрозрачни, бели вискозни разтвори с нежен аромат. След направените изследвания на композициите с добавени всички компоненти, могат да се направят изводи за тяхното влияние.

1. И при двете проби добавянето на парфюмната композиция „Море” (0.2% мас.) (1.7 и 2.7) понижава значително коефициента на консистентност и повишава реологичния индекс на течение, т.е. това води до „разреждане” на композициите.

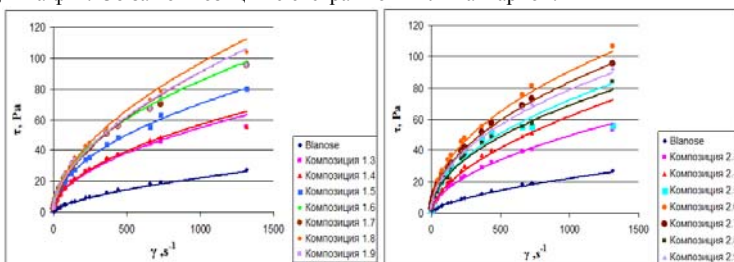
2. Добавяне на UV – абсорбер (1% мас.) към композиция, съдържаща зехтинов екстракт от невен, води до увеличаване коефициента на консистентност.

3. Добавяне на UV – абсорбер (1% мас.) към композиция, съдържаща зехтинов екстракт от жълт кантарион, води до понижаване коефициента на консистентност и допълнително разрежда пробата.

4. Прибавянето на консерванта „Нипагин” (0.3% мас.) към композиция, съдържаща зехтинов екстракт от невен, оказва незначително влияние върху коефициента на консистентност.

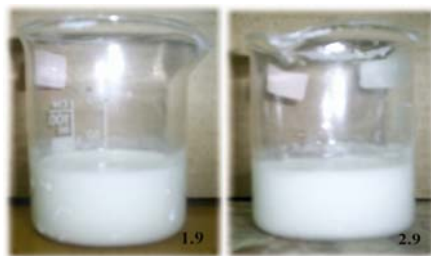
5. Прибавянето на консерванта „Нипагин” (0.3% мас.) към композиция, съдържаща зехтинов екстракт от жълт кантарион, води до повишаване коефициента на консистентност и допълнително съгъстява пробата.

За по-добро наблюдение на ефекта, който оказват различните добавки върху коефициента на консистентност на получените композиции, всички криви на течение със съответстващите им параметри са представени на фиг.13а за композиции с екстракт от невен, и на фиг.13б за композиции с екстракт от жълт кантарион.



Фиг.13а, б Композиции с екстракт от невен и жълт кантарион, съотв.

След двуседмично престояване на получените слънцезащитни композиции, не се наблюдава разслояване на фазите, поява на плесен или промяна на свойствата, по което се съди за тяхната стабилност (фиг.14).



Фиг. 14 Крайните композиции след престояване 1 месец

1.7. Изследване еластичните свойства на козметични емулсии на базата на стеаринова киселина

Друг вид козметични емулсии, които изследвахме, бяха на базата на стеаринова киселина, която се използва при козметични кремове с подхранващо действие. Този тип емулсия (масло/вода) се различава от предишните, които сме изследвали по високия процент маслена фаза, което налага използването на анионна сол като емулгатор.

От комерсиална гледна точка е много важно продуктите да бъдат пуснати на пазара колкото се може по-бързо. Оценката на физическата стабилност на емулсиите е един от най-трудните и отнемачи много време процеси за учените, работещи за индустрията. Крайната цел е да се спести време за предсказване поведението на емулсията – дали е стабилна или не, преди разрушението и да стане видимо с просто око. За тази цел стабилността на козметичния крем се изследва чрез техники, ускоряващи нестабилността – центрофугиране, съхранение при нагряване от 0 до 60 °C. Сравнението на тестовите ускоряващи стареенето, извършени от различни групи учени, показва, че се използват различни техники относно продължителността на съхранението и температурите на които се подлагат пробите. Дори стандарта ANFOR(T-73-409) не осигурява достатъчно информация, освен че съхранението трябва да става при температура 23 °C - 3 °C и че пробите трябва да се подлагат на температурни промени в границите от 0 °C до 40 °C за срок от няколко седмици и сравнени с проби съхранявани при стайна температура.

За целта беше приготвена козметична емулсия тип М/В на базата на стеаринова киселина (Stearic Acid-Merck) - бяло кристално вещество, М.м-284,48; $T_{\text{top}}-69,6^{\circ}\text{C}$, неразтворима във вода. Висша мастна киселина, която влиза в състава на всички растителни и животински мазнини.

За получаване на билковите екстракти като екстрагенти бяха използвани зехтин и глицерин. Билките мащерка, невен и жълт кантарион притежават редица полезни качества – антиоксидантни, регенериращи, противовъзпалителни, и слънцезащитни които комбинирани с хидратирация и омекотяващия ефект на екстрагентите, ги правят предпочитан компонент на козметичните композиции.

Течният парафин беше използван като омекотяващ и успокояващ кожата агент. Представлява безцветна течна смес от въглеродороди, без миризма и вкус. Не се разтваря в спирт, разтворим е в етер, бензин и др. органични разтворители.

Като емулгатор и рН-буфер беше използван Diethanolamine (Merck). Микробиологичната стабилност беше осигурена с консерванта Bronopol-2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol. Компонентите на емулсията бяха диспергирани в дестилирана вода.

На емулсиите бяха направени реологични тестове и микроскопски снимки 24 часа след приготвянето им. Композициите бяха подложени на тест за физическа стабилност, като престояват 5 дни при температура 40°C и 5 дни при температура -28°C. След приключване на всеки от тези тестове са правени реологични тестове за оценка на стабилността им и микроскопски снимки, за проследяване на промяната в размера и разпределението на маслените капки. За получаване на допълнителна информация за физическата стабилност и консистенцията бяха проведени реологични тестове при различни температури-22, 30, 40 и 50°C.

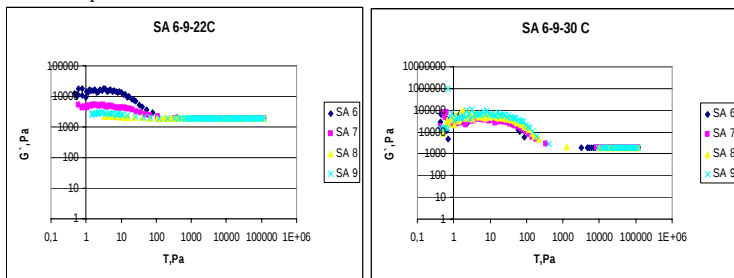
Реологичните измервания бяха направени с реометър Rheometric Scientific-SR-5, (stress controlled) ротационен тип, с паралелни пластини, диаметър на пластините 25мм и въртяща се горна пластина, разстояние между пластините 1мм.

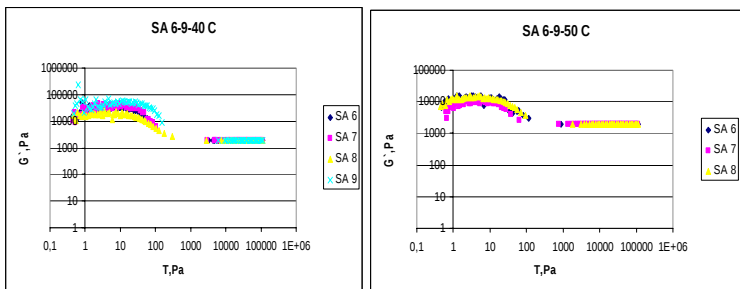
Приложен беше тест тип Dynamic stress sweep test. Тестът беше проведен при постоянна честота 1 Hz и амплитуда на напрежението 0,4 -2000Pa. Този вид тест се използва за определяне на границите на вискозоеластичност и характеризиране на проби които показват нелинейно поведение./4/

Микроскопските наблюдения бяха направени с оптичен микроскоп OLYMPUS IMT, при увеличение 40X10, с Microcolor Camera Hitachi, Monitor Video Colour Hitachi CM-1821-A. Снимките бяха направени с фотоапарат OLYMPUS OM-2.

На фигурите по-долу са представени кривите на модулите на еластичност на козметичните композиции при различни температури. Целта ни беше да установим границите на линейния вискозоеластичен регион, в който модулът на еластичност не зависи от напрежението и е функция само на времето и честотата.

На фиг. 55а,б,в,г е представено влиянието на температурата върху G' . Вижда се, че при температура 22°C линейният вискозоеластичен регион започва при стойности на $\tau \sim 100$ Pa. Повишението на температурата до 30°C скъсява линейния участък, който започва от $\tau \sim 1000$ Pa. Последващото й увеличение до 40°C и 50°C не оказва съществено влияние върху вида на кривата.





Фиг.15а,б,в,г. Криви на модулите на еластичност на проби серия SA 6 - SA 9 при различни температура.

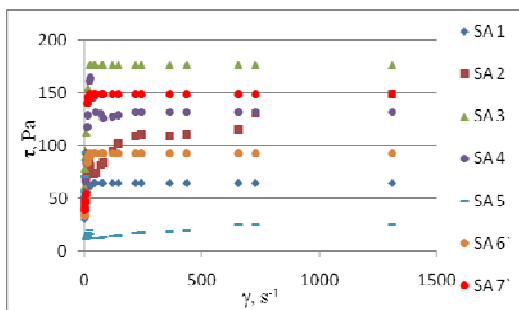
При изследване влиянието на съотношението на зехтиновите екстракти и течния парафин съществена разлика не се наблюдава, т.е. промяната на количествата на зехтиновите екстракти и течния парафин не оказва чувствително влияние на общия ход на кривата, а с това и на еластичното поведение на композициите. Линеиният вискозоеластичен регион започва при същите стойности на $\tau \sim 100$ Pa (за t^0 22 $^{\circ}$ C) и $\tau \sim 1000$ Pa (за t^0 30, 40 и 50 $^{\circ}$ C)

За пробите от серия SA 14- SA 17 количествата на Стеаринова киселина, Зехтинови екстракти и Течен парафин са изравнени (10%мас). Това дава отражение върху нелинейния участък на кривата на G' : в кривите на пробите при t^0 30, 40 и 50 $^{\circ}$ C се наблюдава по-ясно изразен максимум в сравнение с тези при $t^0=22^{\circ}$ C от същата серия. Съществена промяна се наблюдава в положението на кривата на модула на съхранение G' на пробата, съдържаща чист зехтин. При пробите, съдържащи 15%мас SA тази крива лежи над кривите на композициите, съдържащи екстракти. При намаляване на SA до 10%мас кривата пада най-отдолу на графиката. При повишение на температурата до 30 $^{\circ}$ C, обаче, кривата на пробата, съдържаща чист зехтин, отново се разполага най-високо. Това показва, че повишението на температурата компенсира намаленото количество на SA по отношение на еластичните свойства.

Влиянието на вида на растителния екстракт беше отчетено като незначително, като с повишаване на температурата до 50 $^{\circ}$ C, кривите на G' на различните композиции се припокриват.

1.8. Вискозиметрични изследвания на козметични емулсии на базата на стеаринова киселина

На емулсиите, съдържащи зехтинови и глицеринови растителни екстракти (композиции SA1-SA7), бяха снети кривите на течение. Те са представени на фиг.15.

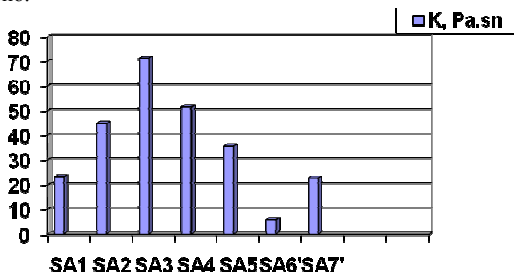


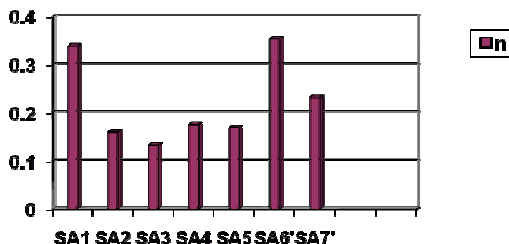
Фиг.16 Криви на течение на изходните композиции и композициите с растителни екстракти SA1-SA7 при 22°C.

Табл. 8. Стойности на реологичните параметри “K” и “n” на всички композиции при 22°C.

Комп.№	K	n
SA1	23,431	0,3396
SA2	45,043	0,1614
SA3	71,425	0,1339
SA4	51,602	0,177
SA5	35,806	0,1707
SA6'	5,972	0,3549
SA7'	22,756	0,2323

Вижда се, че всички композиции са силно псевдопластични, особено композиции SA1 - SA5, съдържащи двата екстрагента (SA2) и растителни екстракти SA3,4,5. Влиянието на растителната суровина е ясно изразено, като най-консистентни са композициите, съдържащи смес от зехтинов и глицеринов извлек на мащерка (SA3), следвани от тези, съдържащи същите екстракти от невена (SA4) и кантариона (SA5). Както вече посочихме, видът на растителната суровина не оказва съществено влияние върху еластичните свойства на композициите. Влиянието му, обаче, върху вискозните свойства е ясно изразено.





Фиг.17 а, б Реологични параметри – **K** и **n**, на стеариновите емулсии

При проведените реологични изследвания на стеаринови композиции със зехтинови и глицеринови екстракти от мащерка, невен и жълт кантарион беше установено, че

1. Всички композиции имат изразено ненютоново поведение описано със степенния модел на Оствалд де Вееле. С използване на стандартна статистическа програма Excel 2007 са намерени коефициентите на консистентност и степенните показатели.

2. Установено е, че изследваните композиции проявяват тиксотропия, която се дължи на базовата композиция със стеаринова киселина.

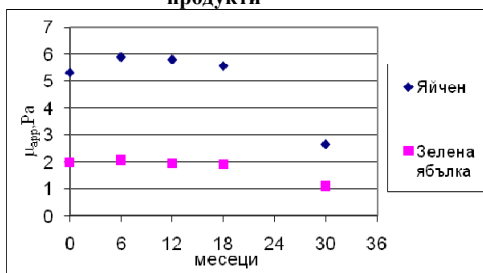
3. Проведените експерименти при четири различни температури (22⁰, 30⁰, 40⁰ и 50⁰C) показват, че температурата води до експоненциално понижаване на коефициента на консистентност.

4. За индекса на течение наблюдаваме, че той остава почти непроменен при смесването на стеариновата киселина и зехтина и почти 30% намаляване при добавянето на глицерин. Това може да се обясни със сходството между С.К. и зехтина. При пробата съдържаща смес от зехтин и глицерин, добавени към С.К. виждаме, че **n** намалява двойно. Този ефект се наблюдава и при пробите със смес от различните екстракти. Явно тук доминиращо е влиянието на глицерина, който в комбинация със зехтина води до драстично намаляване на **n**.

5. Установено е, че прибавянето на смес от зехтинов и глицеринов извлек на мащерка най-много увеличава консистентността на създадените козметични композиции от тези на невена и жълтия кантарион, което противоречи на получените с друга базова композиция данни със същите екстракти. Може да се заключи, че водеща за поведението е базовата композиция.

6. Проведен е тест за устойчивост на създадените композиции. Композициите показват стабилност и може да се заключи, че отговарят на изискванията за козметична емулсия.

1.9. Влияние на времето на съхранение върху стабилността на козметични продукти

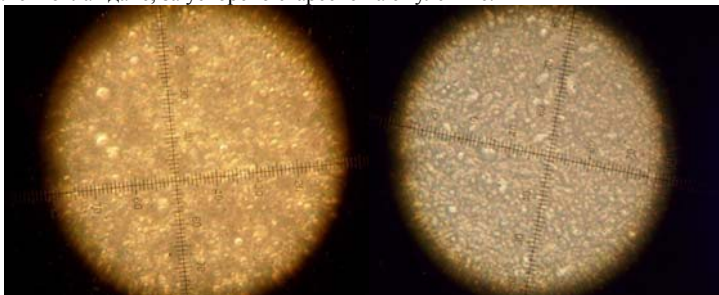


Фиг. 18 Изменение на привидния вискозитет с времето

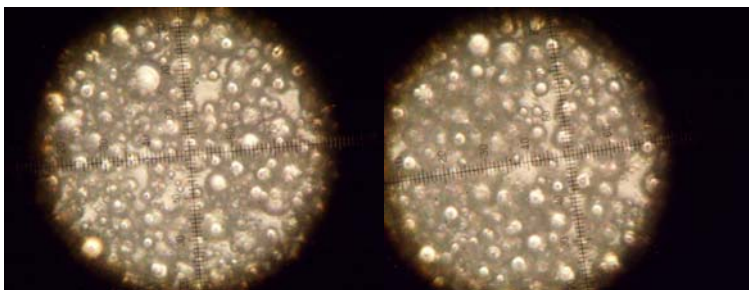
На фигура 18 е показано изменението на привидния вискозитет на шампоаните „Зелена ябълка” и „Яйчен” при скорост на деформация $\dot{\gamma} = 9 \text{ s}^{-1}$ с течение на времето. Виждаме, че за „Зелена ябълка” той остава почти непроменен в продължение на 18 месеца. Тъй като по стандарт срокът на годност на тези продукти е 12 месеца, виждаме, че вискозитетът им се запазва в първоначалните граници значително по-дълго време. Същевременно се наблюдава запазване и на миешите им свойства, което показва връзката между реологията и стабилността на продуктите.

При шампоан „Яйчен” наблюдаваме едно по-значително колебание в привидния вискозитет с течение на времето. За срока си на годност той се запазва в необходимите граници, но след това стойностите на привидния вискозитет спадат рязко наполовина от първоначалните. Едновременно с това се наблюдава и утаяване на перления агент, което ни показва, че са настъпили нежелани изменения и в останалите характеристики на продукта.

Проверката за стабилност на емулсиите на база Стеаринова киселина и КМЦ, беше извършено чрез подлагането им на резки температурни промени в диапазона от -28°C до $+40^{\circ}\text{C}$. Пробите бяха заснемани с оптичен микроскоп, с който се проследяваше промяната в размерите на капките и настъпването на дефекти в структурата на емулсията. На фиг. 19 – 20 са представени микроскопски снимки, направени преди и след термичните цикли, нагряване и охлаждане, за ускорено стареене на емулсиите.



Фиг.19.Микроскопски снимки на желета на база КМЦ Зехтинов екстракт от Машерка-преди и след нагряване (съотв.)



Фиг.20.Микроскопски снимки на желета на база Стеаринова киселина със Зехтинов екстракт от Машерка-преди и след нагряване (съотв.)

Вижда се, че независимо от вида на използвания екстракт, желетата на база КМЦ и емулсиите на база стеаринова киселина показват задоволително постоянство в разпределението на капките по размери, което е предпоставка за дългосрочна стабилност на създадените препарати.

Проведени се експерименти за изследване влиянието на различните компоненти върху реологичните свойства и стабилността на козметични композиции по време на формулирането. Изследвани са козметични композиции на база поливинилов алкохол, карбоксиметилцелулоза, метилцелулоза и стеаринова киселина. Към тях са добавяни натурални и синтетични компоненти с цел постигане на желан козметичен ефект. От така проведените експерименти и получени резултати могат да се направят следните по-важни изводи.

IV. ИЗВОДИ ОТ ИЗПЪЛНЕНИЕТО НА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИТЕ ЗАДАЧИ

1. Всички изследвани козметични композиции проявяват ясно изразени ненютонови свойства, които могат да бъдат описани със степенния реологичен модел на Оствалд де Вееле.
2. Изследвани са различни възможности за постигане на желан вискозитет на миешки козметични препарати: шампоани и душ-гелове. За целта са използвани целулозни производни като гелобразователи, ПАВ, добавка на предварително определено количество електролит или комбинации между изброените съставки.
3. Снети са кривите на изсолване на миешките препарати и са определени оптималните количества електролит (натриев хлорид) за получаване на желани стойности на привидния вискозитет.
4. При сравнение между продуктите на база ХЕЦ, „Яйчен” шампоан и базираните на Levenol H&V композиции се вижда, че, въпреки различния начин на сгъстяване, в първия случай- чрез водоразтворими целулозни производни, във втория - чрез добавяне на електролит, а в третия – чрез комбиниране от сгъстяващ агент и електролит, крайните продукти притежават твърде сходно реологично поведение. Изборът на начина на сгъстяване в такъв случай ще се определя от съображения за влиянието му върху кожата и от икономически съображения, като често тези два фактора действат в противоположни посоки.

5. В проведеното изследване е проследено влиянието на различни методи на съгъстяване на слънцезащитни козметични композиции, като са използвани две ПАВ и NaCl като електролитен съгъстител, с използване на водни разтвори на ПВА в комбинация с различни ПАВ, както и водни разтвори на целулозни производни – ХЕЦ и МЦ с добавяне на ПАВ. Въпреки различните начини са съгъстяване на получените композиции, всички крайни продукти имат стойности на привидния вискозитет в границите $1 < \mu_{app} < 6 \text{ Pa.s}$ при скорост на деформация 13.5 s^{-1} , които попадат в границите на пазарните норми за такива продукти. По този начин, изборът на подходящ съгъстител ще се определя от други полезни качества на произведените продукти, както и от цената им.
6. Изследвани са козметични композиции със слънцезащитно действие на базата на ПАВ и СМС с добавка на синтетични и натурални UV-абсорбери и UV-екрани. Установен е начинът на действие на отделните съставки по време на формулирането им. Намерени са оптимални състави, осигуряващи стабилност на създадените композиции.
7. Изследвано е влиянието на температурата върху реологичните параметри и са изчислени активиращите енергии на течение на създадените композиции.
8. Изследвани са козметични композиции с подхранващо действие на базата на стеаринова киселина и натурални растителни екстракти. Установено е влиянието на базовата композиция, екстрагентите и вида на растителната суровина върху вискозните и еластичните свойства на създадените композиции. Тези композиции проявяват тиксотропия и еластичност.
9. Изследвана е възможността за използване на реологичните измервания за определяне дългосрочната стабилност на създадените композиции. Сравнени са резултати от ускорено стареене на създадените композиции чрез температурни цикли и от оставени да стареят в рамките на срока им на годност композиции. Установени са срокове за тяхната стабилност.
10. Получените резултати могат да се използват за формулиране на козметични композиции с желано действие върху организма и съответни реологични качества.

V. ПРИНОСИ

1. Реологичните инструменти за оценка качеството на козметичните продукти могат да се използват за разработването на крайни продукти с желани от потребителите качества.
2. Въпреки, че повечето козметични продукти проявяват ненютоново псевдопластично поведение, за всеки от тях трябва да се изследва влиянието на различните компоненти върху крайната консистенция.
3. Предложената методика за подбор на крайната композиция при разработка на нов продукт, а именно – последователно добавяне на компонентите и снемане на реологичните криви на течение на всяка проба, осигурява оптимален състав на крайния продукт.

**Статии публикувани по дисертацията на инж. С. Георгиева
на тема „Изследване на реологичните характеристики на козметични продукти”**

1. M. Karsheva, S. Georgieva, S. Handjieva, **The choise of thickeners-a way to improve the cosmetics sensory properties**, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 42, 2, 2007, 187-194
2. Maria Karsheva, Silviya Georgieva, **Flow properties of cosmetic formulations. Effect of plant extracts and thickeners**, Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences, T. 63, 12, 2010