

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

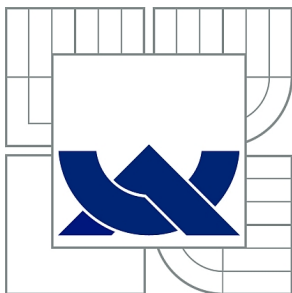
CHARAKTERIZACE KOSMETICKÝCH DISPERZÍ ODSTŘEDIVÝM
ANALYZÁTOREM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

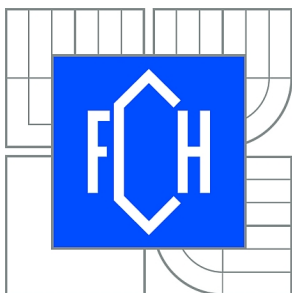
ŠÁRKA TUMOVÁ

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

CHARAKTERIZACE KOSMETICKÝCH DISPERZÍ ODSTŘEDIVÝM ANALYZÁTOREM

CHARACTERIZATION OF COSMETIC DISPERSION BY CENTRIFUGAL ANALYSER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

ŠÁRKA TUMOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. LEOŠ DOSKOČIL, Ph.D.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0828/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Šárka Tumová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.	
Konzultanti:	prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.	

Název bakalářské práce:

Charakterizace kosmetických disperzí odstředivým analyzátozem

Zadání bakalářské práce:

1. Seznámit se s funkcí analyzátoru disperzí LumiSizer a jeho obsluhou.
2. Vybrat vhodné vzorky disperzí používaných v kosmetice pro srovnávací testy koloidní stability.
3. Navrhnout a provést experimenty zaměřené na charakterizaci stability disperzí přístrojem LumiSizer. V případě potřeby provést klasické testy stability.
4. Posoudit možnost využití přístroje LumiSizer pro zrychlené stanovení koloidní stability v oblasti kosmetických výrobků. Pokusit se navrhnout metodiku stanovení

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2015

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Šárka Tumová
Student(ka)

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Kosmetické přípravky jsou v dnešní době hojně využívány. Nejčastěji se setkáváme s emulzními produkty, které mohou podléhat procesům vedoucím ke snížení fyzikální stability. Výsledkem je mimo jiné zkrácení doby použitelnosti přípravku či snížení jeho účinnosti. V kosmetické praxi jsou tedy prováděny testy, pomocí nichž se sleduje fyzikální stabilita produktů. Testů je několik druhů a provádí se za různých podmínek. Tato bakalářská práce je zaměřena na sledování fyzikální stability vzorků kosmetických produktů pomocí analytické odstředivky LUMiSizer a pomocí běžně prováděných postupů v kosmetickém průmyslu nebo výzkumu. Cílem je porovnat jednotlivé výsledky a ověřit vhodnost využití přístroje LUMiSizer pro zrychlené stanovení fyzikální stability kosmetických produktů. Pomocí přístroje LUMiSizer byla sledována stabilita vzorků v čase a vliv teploty na stabilitu vzorků. Dále byly provedeny cykly zmrazení-tání a byla aplikována konvenční metoda hodnocení stability. V rámci práce byla také zjišťována účinnost testu stability dle literatury. Přestože výsledky získané pomocí přístroje LUMiSizer plně neodpovídají výsledkům konvenční metody, byl přístroj na základě výsledků dalších provedených experimentů a informací získaných od výrobců používaných vzorků hodnocen jako vhodný nástroj pro posouzení stability vzorků. Přesto se pro přesnější hodnocení stability vzorků doporučuje aplikovat i další metody.

ABSTRACT

Cosmetic products are widely used nowadays. These products are mostly emulsion systems, in which processes that lower physical stability can take place. This can lead among others to the shortening of the expiration date or to the reduction of the efficacy of the product. So, in the cosmetic practice, the physical stability is monitored by tests. There are more types of these tests and they can be realized under different conditions. This Bachelor Thesis is focused on monitoring the physical stability of samples of cosmetics products by using an analytical centrifuge LUMiSizer and by using methods that are commonly used in a cosmetic practice and development. The aim of this study is to compare single results and to verify the suitability of the use of LUMiSizer for accelerated determination of the physical stability of cosmetic products. The stability of samples over time and the effect of the temperature on the stability of samples were monitored by using the LUMiSizer device. Freeze-Thaw cycles and the conventional method of testing the stability of samples were applied as well. There was also determined the effectiveness of the stability test, mentioned by the literature, in this work. Based upon the results of experiments that were carried out and upon information given by manufacturers of samples that were used, the LUMiSizer device was evaluated as a useful tool for assessing the stability of samples although results obtained by the LUMiSizer device are not exactly the same as results of the conventional method. Although the application of additional methods is recommended.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fyzikální stabilita, LUMiSizer, disperzní systémy, kosmetické produkty

KEY WORDS

Physical stability, LUMiSizer, dispersive systems, cosmetic products

TUMOVÁ, Š. Charakterizace kosmetických disperzí odstředivým analyzátozem. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 55 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně zacitovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Ráda bych poděkovala Ing. Leoši Doskočilovi, Ph.D. za jeho ochotu, trpělivost, odborné rady a za čas, který věnoval realizaci experimentů i následné korektury práce. Dále mé poděkování patří firmám McBride Czech, a.s., AROMATICA CZ s.r.o. a další nejmenované firmě za vstřícnost a poskytnutí vzorků pro realizaci této práce. Na závěr bych ráda poděkovala své rodině za jejich podporu během studia.

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická část	8
2.1	Disperzní soustavy v kosmetice a jejich stabilita	8
2.1.1	Analytické disperzní soustavy	8
2.1.2	Koloidní disperzní soustavy	9
2.1.3	Hrubodisperzní soustavy	10
2.1.4	Pěny	11
2.1.5	Emulze	11
2.2	Příčiny nestability kosmetických disperzí	13
2.2.1	Ostwaldovo zrání	13
2.2.2	Agregace	13
2.2.3	Sedimentace	13
2.2.4	Vzplývání	14
2.2.5	Koalescence	14
2.2.6	Inverze fází	14
2.3	Stabilizace	14
2.3.1	Povrchově aktivní látky	14
2.3.2	Obalové vrstvy	16
2.3.3	Úprava viskozity	17
2.3.4	Peptizátory	17
2.4	LUMiSizer	17
2.5	Testování stability	18
2.5.1	Metody pro urychlení probíhajících procesů	18
2.5.2	Metody vyhodnocení stability	20
3	Experimentální část	23
3.1	Testované vzorky	23
3.2	Experimenty	24
3.2.1	Aplikace testu stability dle literatury	24
3.2.2	Stanovení stability v čase pro vzorky uchovávané při 5 °C	24
3.2.3	Stanovení stability v čase pro vzorky uchovávané při 25 °C	24
3.2.4	Sledování stability konvenční metodou	24
3.2.5	Vliv teploty na stabilitu vzorků	24
3.2.6	Cykly zmrazení-tání	24
3.2.7	Porovnání chování stabilních vzorků s komerčně dostupnými produkty	25

4	Výsledky a diskuze	26
4.1	Aplikace testu stability dle literatury	26
4.2	Stanovení stability v čase pro vzorky uchovávané při 5 °C	26
4.3	Stanovení stability v čase pro vzorky uchovávané při 25 °C	27
4.4	Sledování stability konvenční metodou.....	29
4.5	Vliv teploty na stabilitu vzorků	29
4.6	Cykly zmrazení-tání	47
4.7	Porovnání chování stabilních vzorků s komerčně dostupnými produkty	49
5	Závěr	52

1 Úvod

Kosmetické přípravky se v dnešní společnosti staly mnohdy až nepostradatelnou součástí každodenního života. Zřejmě nejčastěji jsou využívány k osobní hygieně a zkrášlení lidského těla, mohou ale také přinášet úlevu a pozitivně ovlivňovat zdravotní stav jedince. Aby mohly být produkty uvedeny na trh, musí splňovat jisté požadavky, mimo jiné si musí udržovat své vlastnosti, účinnost a kvalitu po expirační dobu. Ve výrobcích se tedy nemohou ve větší míře projevit procesy, které by snižovaly jejich fyzikální stabilitu, jako je například agregace, sedimentace či vzplývání. Při vývoji nových produktů jsou proto prováděny různé testy, jejichž cílem je právě sledování fyzikální stability přípravku. Tyto testy napomáhají zdokonalit recepturu produktu a odhadnout expirační dobu. Podmínky, za kterých jsou tyto testy prováděny, nejsou striktně stanovené a liší se v závislosti na zkoumaném výrobku a dle požadavků zákazníka. V případě, že je výrobek nestabilní, je třeba pozměnit jeho složení. Zvýšení fyzikální stability přípravků lze docílit různými způsoby, jako je použití vhodné koncentrace patřičné povrchově aktivní látky, peptizátoru, či úprava viskozity.

Tato bakalářská práce je zaměřena na sledování fyzikální stability vzorků kosmetických produktů pomocí analytické odstředivky LUMiSizer a pomocí postupů, které jsou běžně prováděny při vývoji nových produktů. Přístroj LUMiSizer umožňuje přesně definovat podmínky testu (čas, teplota, frekvence otáček). V průběhu testu pak vzorkem prochází záření, které je následně detekováno pomocí senzoru. Jako výstup získáváme graf závislosti transmitance na čase a na poloze v kyvetě, díky čemuž můžeme snadno sledovat chování vzorku v průběhu měření.

Cílem práce je porovnat jednotlivé výsledky a ověřit vhodnost využití přístroje LUMiSizer pro zrychlené stanovení fyzikální stability kosmetických produktů.

2 Teoretická část

2.1 Disperzní soustavy v kosmetice a jejich stabilita

Kosmetické produkty můžeme obecně definovat jako směsi nejrůznějších látek přírodního či syntetického původu, které se aplikují na různé části těla – kůži, nehty, rty, zuby, sliznici dutiny ústní – za účelem jejich čištění, ochrany, změny či úpravy vzhledu, korekce tělesného pachu, hydratace a další péče [1–3].

Při pohledu na kosmetické přípravky z fyzikálně-chemického hlediska zjistíme, že se jedná o disperzní soustavy, či také často o kombinace dvou a více typů disperzních soustav. Disperzní soustavu přitom definujeme jako systém tvořený minimálně dvěma fázemi, jedna fáze tvoří spojitě disperzní prostředí (vnější fáze), ve kterém jsou rozptýlené (dispergované) částice druhé fáze – disperzní podíl (vnitřní fáze). Podle velikosti dispergovaných částic rozlišujeme 3 základní skupiny disperzních soustav – analytické disperzní soustavy, koloidní disperzní soustavy, hrubodisperzní soustavy. Tyto skupiny mezi sebou plynule přechází, nejedná se tedy o skupiny ostře oddělené [2, 4, 5].

Tabulka 1: Rozdělení disperzí podle skupenství jednotlivých fází [5]

Disperzní prostředí	Disperzní podíl	Disperze		
		analytické	koloidní	hrubé
Plynné	Plynný	Směsi plynů	X	X
	Kapalný	Páry kapaliny ve vzduchu	Aerosoly	Déšť, mlha
	Tuhý	Páry tuhé látky ve vzduchu	Aerosoly	Prach, dým
Kapalné	Plynný	Roztoky plynů v kapalinách	Pěny	Bubliny, pěny
	Kapalný	Roztoky, směsi kapalin	Emulze	Emulze
	Tuhý	Roztoky tuhých látek	Lyosoly	Suspenze
Tuhé	Plynný	Pohlčené plyny	Tuhé pěny	Tuhé pěny, minerály s uzavřenými plyny
	Kapalný	Krystalizační voda	Tuhé pěny	Tuhé pěny, minerály s uzavřenými kapičkami
	Tuhý	Tuhé roztoky (směsné krystaly)	Tuhé soly	Tuhé směsi

2.1.1 Analytické disperzní soustavy

Analytické (molekulární) disperze, známé také jako pravé roztoky, obsahují částice o velikosti do 1 nm. Tyto částice nejsou vidět ani pomocí elektronového mikroskopu, proto to jsou směsi plně transparentní. Jedná se o homogenní soustavy, kde je disperzní prostředí tvořeno nízkomolekulárními látkami, dispergované částice jsou ionty nebo neutrální molekuly, případně asociace pár molekul. Přípravují se samovolným rozpouštěním či chemickou reakcí v rozpouštědle, přičemž mísitelnost obou fází může být omezená nebo neomezená [2, 4].

Analytické disperzní soustavy jsou vysoce stabilní, není u nich měřitelná sedimentace, a to ani v ultracentrifuze, zato rychle difundují. V kosmetickém průmyslu se obecně používají pravé roztoky, jejichž základ tvoří voda, případně směs voda-alkohol nebo inertní olej [3]. Jako základ nemůže být použita většina organických rozpouštědel z důvodu jejich toxických a dráždivých účinků [3]. Příklady pravých roztoků mezi kosmetickými produkty jsou toaletní vody, kolínské vody, parfémy, ústní vody [2].

2.1.2 Koloidní disperzní soustavy

Velikost dispergovaných částic, obsažených v koloidních roztocích, není přesně stanovena. Zpravidla se udává rozmezí od 1 do 1 000 nm, přičemž horní mez je stanovena rozlišovací schopností nejlepších optických mikroskopů. Koloidní roztoky dělíme na lyofobní (fázové, soly) a lyofilní [2, 4].

Lyofobní koloidní roztoky

Lyofobní koloidní roztoky (soly) jsou soustavy, kde disperzní prostředí tvoří kapalina, ve které jsou dispergovány částice v ní nerozpustné. Protože vnější a vnitřní fáze jsou různé, mají soly heterogenní charakter. Přípravují se dispergováním hrubodisperzních soustav případně kondenzací analyticky disperzních soustav. Zanikají koagulací (přeměna na hrubodisperzní soustavu způsobená změnou teploty, rozpouštědla) či disolucí (přeměna na analyticky disperzní soustavu způsobená změnou teploty, zářením, případně přídavkem elektrolytu) [4, 5].

Soly jsou vlivem velké mezifázové energie termodynamicky nestálé [6]. V důsledku termických pohybů a přitažlivých sil mezi rozptýlenými částicemi dochází ke srážkám a následné koagulaci. Vzniklé agregáty se svojí rostoucí velikostí ztrácí kinetickou stabilitu, až dojde k jejich sedimentaci. Lyofobní disperze je proto třeba stabilizovat vytvořením obalové vrstvy na povrchu dispergovaných částic. Běžně se využívá stabilizace elektrickou dvojvrstvou, vrstvou makromolekul nebo povrchově aktivních látek [4, 5].

Lyofilní koloidní roztoky

Lyofilní koloidní roztoky vznikají samovolně při styku dvou fází, protože disperzní stav je pro tento systém termodynamicky výhodnější, než stav oddělených fází [6]. Lyofilní koloidy jsou tedy vysoce stabilní, mají charakter homogenního systému, čili disperzní prostředí a dispergované částice tvoří stejnou fázi. Stabilizujícím faktorem je v tomto případě solvatační obal. Zrušením solvatačního obalu přechází soustava na hrubodisperzní. Tento proces se nazývá flokulace (viz 2.2.2) a dochází k němu změnou rozpouštědla nebo přídavkem elektrolytu (tzv. vysolování). Podle charakteru dispergované látky dělíme na molekulové a micelární (asociační) koloidy [4, 5].

Molekulové koloidy vznikají rozpuštěním vysokomolekulárních látek. U těchto systémů se projevuje schopnost gelace. Z důvodu rozměrnosti rozpuštěných molekul tyto soustavy minimálně difundují a sedimentují pouze v dostatečně silném odstředivém poli. V kosmetickém průmyslu se díky vysoké hodnotě viskozity používají pro regulaci viskozity ostatních produktů [2, 4, 5].

Micelární koloidy vznikají z analyticky disperzních soustav po překročení kritické micelární koncentrace (CMC) amfifilních molekul. Po překročení CMC hranice se molekuly této látky začínají asociovat a v roztoku tak vznikají agregáty – micely. Jejich velikost a tvar závisí na mnoha faktorech, např. koncentraci a molekulární struktuře látky, teplotě, charakteru mezimolekulárních sil. Výrobci kosmetiky využívají toho, že micely mají díky své stavbě schopnost solubilizace, tj. schopnost rozpouštět látky, které jsou v čistém disperzním prostředí nerozpustné. Mezi kosmetickými produkty můžeme micelární koloidy nalézt například v podobě micelárních vod, uplatnění nacházejí také jako součást pracích prostředků [2, 4, 5].

Gely

Některé koloidní disperze podléhají procesu vytváření gelů – gelace. Gely charakterizujeme jako systémy, kde dispergovaná fáze vytváří síťovou strukturu (ta dodává soustavě pevnost), do které jsou intramolekulárními silami vázané molekuly disperzního prostředí [3]. Molekuly v této struktuře se mohou pohybovat jen omezeně, což se projevuje vysokou hodnotou viskozity [3]. Gely vznikají

poté, co je narušen stabilizující faktor koloidního roztoku (přídavkem elektrolytu, změnou teploty, změnou rozpouštědla). Částice v místech narušení ztrácejí stabilitu a navzájem se propojují [2, 4, 5].

Podle vlastností xerogelu (vysušený gel) rozlišujeme gely na reverzibilní a ireverzibilní. Jako **gely reverzibilní** (vratné) označujeme ty, které vznikají z lyofilních koloidů (snížením teploty, zvýšením koncentrace, zhoršením kvality rozpouštědla). Pokud tyto gely vysušíme, získáme xerogel, jenž je schopný po přidání rozpouštědla přejít do původního stavu – tento proces se nazývá botnání. **Irreverzibilní gely** (nevratné) získáme gelací z lyofobních koloidů. V tomto případě nelze gel po vysušení obnovit, a to ani přídavkem jakéhokoli množství rozpouštědla [4, 5].

Botnání gelů je zvláštní, dvoufázový typ rozpouštění. V první fázi dochází k difuzi rozpouštědla do xerogelu, ale protože jsou vysokomolekulární látky poutány v gelu, nemohou difundovat do rozpouštědla. V průběhu této fáze tedy pozorujeme pouze zvětšování objemu gelu, nikoli zánik fázového rozhraní. Druhou fázi můžeme pozorovat poté, co jsou rozrušeny vazby mezi jednotlivými makromolekulami, ty tedy poté mohou difundovat do roztoku. Botnání dělíme podle průběhu na omezené, kdy xerogel pohlcuje rozpouštědlo, pouze dokud nepřejde do stavu gelu, a neomezené, kdy xerogel přechází po přijetí dostatečného množství rozpouštědla zpět na lyofilní koloid [4, 5].

V kosmetickém průmyslu jsou velice oblíbené **hydrogely**. Disperzní prostředí těchto systémů zaujímá až 95 objemových procent a je tvořeno vodou či směsí voda-alkohol. Dispergované částice jsou pak organické polymerní sloučeniny. Vysoký obsah vodné fáze značí, že systém představuje vhodné prostředí pro růst bakterií a je tedy nutné použít konzervační látky. Po aplikaci na pokožku se vodná fáze vypařuje, což působí chladivým efektem. Přípravky založené na hydrogelu jsou lehce roztíratelné a mají zvlhčující účinek. Při dlouhodobém používání však mohou pokožku vysušovat. Aby se tomuto zabránilo, jsou do produktů přidávány různé pomocné látky [3, 7].

Systém nazýváme **oleogelem** (hydrofobní gel), pokud je základ tvořený olejem či lipofilní kapalinou. Oleogel vytvoříme přidáním vhodného zahušťovadla k tomuto základu. Hydrofobní gely se využívají k léčbě kožních nemocí. Pokožka je však po aplikaci mastná, proto nejsou oleogely mezi spotřebiteli tak oblíbené jako hydrogely [3, 7].

2.1.3 Hrubodisperzní soustavy

Jako hrubodisperzní soustavy označujeme ty soustavy, ve kterých je velikost dispergovaných částic větší než 1 000 nm a lze je tedy pozorovat optickým mikroskopem. Hrubodisperzní soustavy patří v kosmetickém průmyslu mezi nejdůležitější a nejvyužívanější, řadíme sem suspenze, emulze, pěny a další [4].

Suspenze

Suspenzi obecně definujeme jako systém, kde jsou pevné látky rozptýleny v kapalině. V případě kosmetických produktů jsou dispergované částice často aktivními či pomocnými látkami, disperzní prostředí je pak nejčastěji tvořeno emulzí. Suspenze se připravují mechanickým rozptýlením pevné látky v kapalině/emulzi, chemickým srážením či ochlazením roztoku málo rozpustné látky [2, 3, 6].

Suspenze se vyznačují značnou nestabilitou, která je způsobena rychlou sedimentací dispergovaných částic. To je pro výrobce kosmetiky problém, protože produkt by měl být při aplikaci homogenní. Tento problém je tedy řešen dvěma způsoby. Přípravek je buď možné těsně před aplikací protřepat a opětovně tak rozptýlit sedimentované částice, nebo je třeba sedimentaci alespoň částečně potlačit a produkt tedy stabilizovat. Stabilizaci je možné provést zvýšením viskozity disperzního prostředí, zmenšením dispergovaných částic nebo přídavkem stabilizátoru [2, 3].

Příklady suspenzí mezi kosmetickými produkty jsou opalovací přípravky, peelings a produkty s přídavkem perleti [2, 3].

2.1.4 Pěny

Jako pěny označujeme soustavy, kde jsou kapičky plynu dispergované v kapalně nebo pevně fázi (tzv. tuhé pěny). Pěny zasahují do oblasti koloidních a hrubodisperzních soustav (viz *Tabulka 1*). Mezi kosmetickými produkty se zpravidla setkáme pouze s pěnamí koloidními a to takovými, kde je disperzní prostředí tvořeno kapalinou, proto v této práci nebudou tuhé pěny detailněji rozebírány, nicméně jako příklad můžeme uvést pemzu, která také, více či méně, souvisí s kosmetickým průmyslem. Pěny se vyznačují vysokým podílem dispergované látky a malou hodnotou hustoty disperzního podílu, ten vytváří v roztoku bubliny rozdílných tvarů [2, 4, 5].

Pěny jsou systémy nestabilní, důvodem je několik dějů. Vlivem gravitace dochází k oddělování kapalně fáze, čímž se mezi bublinami utváří pouze tenký film kapalně fáze. V místech, kde je povrch pěny v kontaktu s okolním prostředím, pak také dochází ke zvýšení rychlosti odpařování kapalně fáze (rychlost závisí na tlaku páry kapaliny nad mezifázovým rozhraním). Stabilitu můžeme zvýšit přídavkem vhodných látek, které snižují povrchové napětí a tvoří stabilizující film okolo bublin (mýdla, detergenty, proteiny, tuhé prášky). Stabilitu můžeme taktéž podpořit zvýšením viskozity disperzního prostředí, čímž zpomalíme proces oddělování této fáze od systému. Ustáleného stavu lze také dosáhnout neustálým přívodem kapalně fáze za vhodných podmínek, kdy se vyrovná rychlost rozpadu pěny s rychlostí jejího vzniku (mluvíme pak o pěnách dynamických) [4–6].

Pěny mají v kosmetickém průmyslu poměrně široké uplatnění. Nejedná se pouze o pěny do koupele, ale také o značnou část čisticích prostředků (mýdla, šampony, čisticí pěny na obličej aj.), pěny na holení apod. [2].

2.1.5 Emulze

Emulze tvoří značnou část kosmetických produktů. Jsou to soustavy tvořené dvěma vzájemně nemísitelnými, či omezeně mísitelnými kapalinami, kdy je jedna dispergována ve druhé. Jedna z těchto kapalin má charakter lipofilní (označována jako „O“), druhá hydrofilní (označována jako „V“). V závislosti na velikosti rozptýlených kapiček emulze zasahují do oblasti koloidních a hrubodisperzních soustav (viz *Tabulka 1*), protože se jedná o heterogenní systémy, nemohou zasahovat do oblasti analytických disperzních soustav [2–6].

Typy emulzí

Přímé emulze (emulze 1. druhu) se často označují jako emulze O/V. Z tohoto značení vyplývá, že disperzní prostředí je tvořeno látkou hydrofilní, lipofilní složka je v ní rozptýlena. Vnější vodné prostředí s sebou nese výhodu i nevýhodu. Výhoda spočívá v tom, že v této fázi mohou být rozpuštěné aktivní látky, které se z ní při aplikaci dobře uvolňují. Nevýhodou je, že tato fáze tvoří vhodné prostředí pro růst bakterií a plísní a je proto třeba použít vhodné konzervační látky. Dále je vhodné použít tzv. humektanty, neboli látky, které zpomalují vysychání disperzního prostředí. Tyto soustavy jsou v kosmetickém průmyslu využívány jako základ hydrofilních krémů, tedy přípravků, kde není potřeba velkého objemového podílu oleje. Jejich obliba spočívá v dobré roztíratelnosti, pokožka není po aplikaci mastná a je dobře hydratovaná [3]. Krémy založené na O/V emulzi mají také chladivý efekt díky postupnému odpařování vnější fáze [2–5].

Obrácené emulze (emulze 2. druhu) se také označují jako emulze V/O, což naznačuje, že se jedná o hydrofilní kapičky rozptýlené v lipofilní fázi. Tyto soustavy jsou v kosmetickém průmyslu oblíbené, protože na pokožce vytváří krycí vrstvu podobnou přirozenému kožnímu filmu a zároveň v pokožce zadržují vlhkost. Oproti přímým emulzím není potřeba použít humektanty, protože hydrofilní kapičky

jsou proti vysychání chráněny lipofilní fází. Taktéž aktivní látky, rozpuštěné ve vnitřní fázi, jsou chráněny proti oxidaci. Kosmetické produkty založené na tomto typu emulze jsou tzv. mastné krémy, známé také pod názvem oleokrémy. Jedná se o přípravky, které vyžadují značné množství oleje. Pokožka je po jejich aplikaci mastná, což je často nevídaný jev (můžeme mu zabránit výběrem takové lipofilní fáze, jež má vysoký roztírací koeficient, a přidavkem vhodných pomocných látek). Mezi tyto systémy patří např. přípravky na ochranu proti slunečnímu záření, kde je velkou výhodou to, že vnější lipofilní fáze je špatně mísitelná (až nemísitelná) s vodou, proto nehrozí smytí přípravku při koupání. Další přípravky založené na tomto typu emulze jsou změkčovadla, ochranné, čistící a noční krémy, kosmetika pro děti apod. [2–5].

Dvojité emulze (emulze smíšené) jsou trojfázové systémy, ve kterých je v kapičkách vnitřní fáze dispergovaná opačná fáze nebo i složitější systémy. Rozeznáváme dva typy dvojitých emulzí – V/O/V a O/V/O. Využívají se například, pokud je potřeba oddělit dvě složky emulze (důvodem může být, že každá složka potřebuje pro svou optimální stabilitu jinou hodnotu pH, nebo zamezení vzájemných interakcí apod.), nebo pro ochranu aktivních látek, rozpuštěných v hydrofilní fázi emulze typu O/V, před oxidací apod. Vyznačují se schopností postupně uvolňovat aktivní látky. Kapky dispergované kapaliny, v níž jsou rozptýlené další kapičky, mohou být celkem velké, proto je také velká plocha fázového rozhraní. V důsledku toho je stabilita smíšených emulzí nižší než stabilita emulzí jednoduchých. Tento typ emulze se v kosmetickém průmyslu využívá jako základ krémů a tělových mlék [2, 4].

Příprava emulzí

Proces vzniku emulze se nazývá emulgace. Tento proces může probíhat buď samovolně, kdy se jedna z kapalin bez vnějšího zásahu rozpadne na kapky a pouze rozpad kapek je podporován mechanickou energií, nebo působením vhodné energie (promíchávání, protřepávání, vibrace, ultrazvuk apod.). Potřebnou energii můžeme značně snížit přidavkem emulgátoru tj. povrchově aktivní látky, která snižuje mezifázové napětí a na fázovém rozhraní tvoří adsorpční vrstvu, jež vede k nárůstu stability emulze [4, 5, 8].

Chceme-li připravit daný typ emulze, musíme vhodně zvolit emulgátor. Při výběru je vhodné řídit se Bancroftovým pravidlem, které říká, že disperzní prostředí bude tvořit ta kapalina, ke které má emulgátor větší afinitu. Pro vznik emulze typu O/V je tedy třeba použít hydrofilní emulgátor (alkalické hydroxidy, aminy, želatina, škrob...), pro vznik typu V/O pak emulgátor hydrofobní (soli vícesytných mastných kyselin, vosky...). Pomocí vhodného emulgátoru lze dosáhnout inverze emulze, tedy přechodu jednoho typu emulze na druhý. Smíšené emulze mohou vznikat samovolně při emulgaci daných složek dispergací ve dvou krocích, při každém kroku je pak použit jiný typ emulgátoru, nebo při inverzi emulzí vlivem nerovnoměrného rozdělení emulgátoru v mikroskopických oblastech soustavy [2, 4, 5, 8].

Stabilita emulzí

Emulze jsou, stejně jako ostatní heterogenní soustavy, nestabilní. Příčinou nestability je nárůst Gibbsovy energie soustavy, který je způsoben zvětšováním plochy fázového rozhraní při vzniku emulzí. Soustava má tedy tendenci tuto energii snižovat a tím dochází ke koalescenci, tedy k zániku systému. Systém je tedy potřeba stabilizovat. To je možné provést přidavkem emulgátoru, zvýšením viskozity nebo tvorbou elektrické dvojvrstvy. Stabilizace elektrickou dvojvrstvou se uplatňuje u zředěných emulzí. Využívá se toho, že rozpustnost kationtů a aniontů je různá v hydrofilní a lipofilní složce, proto mají fáze opačný náboj. Rozdílné náboje fází vedou k tvorbě odpuzivých sil a brání tak koalescenci. Čím je tloušťka dvojvrstvy a náboj kapky větší, tím je stabilizace účinnější [3–5].

2.2 Příčiny nestability kosmetických disperzí

Pod pojmem stabilita disperzních soustav rozumíme jejich schopnost odolávat procesům, které vedou ke změně struktury, stupně disperzity nebo ke změně rozdělení částic podle velikosti. Vysoce nestabilní systémy těmto procesům odolávají pouze sekundy, vysoce stabilní pak desítky až stovky let. U takto stabilních systémů se s největší pravděpodobností dříve či později projeví stárnutí, tedy pochody, které se, přestože v systému probíhají, neprojevují viditelnými změnami [4].

Při zkoumání stability kosmetických produktů se můžeme zaměřit na sledování rozložení koncentrace částic uvnitř systému, zabýváme se pak stabilitou kinetickou. Pokud nás ale zajímají změny stupně disperzity, sledujeme stabilitu agregátní. Homogenní soustavy, jako jsou pravé roztoky, jsou stabilní jak agregátně, tak i kineticky. U heterogenních soustav pak pozorujeme projevy kinetické i agregátní nestability, přičemž druh nestability závisí na velikosti a koncentraci dispergovaných částic [4].

2.2.1 Ostwaldovo zrání

Principem tohoto procesu je růst větších částic na úkor těch menších. Příčinou je vyšší tlak páry a větší rozpustnost menších částic. Menší částice se tedy rozpouštějí a jejich molekuly difundují disperzním prostředím do větších částic, čímž se postupně snižuje stupeň disperzity. V systému můžeme pozorovat tendenci vytvářet částice stejných velikostí [3]. Jedná se o proces nevratný, který může vést až k naprostému oddělení jednotlivých fází [3, 4, 9, 10].

Celý proces závisí na rozpustnosti vnitřní fáze, difuzním koeficientu a mezifázovém napětí. Zabránit mu můžeme přidáním vhodného emulgátoru, nebo zabezpečením stejnoměrnosti velikosti kapek fází [4, 9, 11].

2.2.2 Agregace

Pokud se částice při pohybu systémem přiblíží na dostatečně malou vzdálenost, začnou mezi nimi působit přitažlivé síly. Tyto síly vedou ke shlukování dispergovaných částic, ne však ke splývání a tím ke snižování počtu rozptýlených kapek. Tento jev je označován jako agregace. Důsledkem agregace není zrušení fázového rozhraní. Pokud můžeme jednotlivé částice agregátu převést na koloidní systém (peptizací) vynaložením minimální energie, například pouhým protřepáním soustavy, jedná se o **flokulaci**. V tomto případě jsou částice agregátu vázané pouze volně, jedná se tedy o vratnou formu agregace. Nevratná forma agregace se nazývá **koagulace**. Při koagulaci jsou částice v agregátu vázané pevně a lze je tedy oddělit pouze vynaložením značné energie [9–11].

2.2.3 Sedimentace

Jako sedimentaci, neboli usazování, označujeme pohyb částic, který je vyvolaný působením gravitačního pole nebo pole ultracentrifugy. Sedimentace je pak výsledkem současného působení několika sil. Při sedimentaci v gravitačním poli se jedná o sílu gravitační, která působí ve směru usazování, dále pak o sílu vztlakovou a odpor prostředí, které naopak působí proti tomuto směru. V případě působení pole ultracentrifugy působí ve směru sedimentace síla odstředivá, proti pohybu odpor prostředí. Rychlost sedimentace částic závisí na jejich velikosti, stupni disperzity, viskozitě disperzního prostředí a rozdílu hustot vnitřní a vnější fáze, v případě sedimentace v poli ultracentrifugy pak rychlost závisí také na vzdálenosti od osy otáčení [4, 5, 12].

Sedimentace hrubodisperzních soustav končí usazením všech dispergovaných částic. V systémech s vyšším stupněm disperzity se ale znatelně projevuje tepelný pohyb dispergovaných částic a dochází k difuzi a tím k vyrovnávání rozdílů koncentrací v jednotlivých místech systému. Výsledkem je pak sedimentační rovnováha, tedy stav časově neměnného rozdělení koncentrace podle výšky [4, 5, 12].

2.2.4 Vzplývání

Vzplývání je projev nestability emulzí. Dispergované částice emulze se shlukují do větších agregátů, které mají vlivem rozdílných hustot tendenci stoupat disperzním prostředím a oddělovat se tak od zbytku soustavy. To vede ke vzniku dvou emulzí v rámci jedné soustavy, přičemž u jedné z těchto emulzí převládá podíl vnitřní fáze, u druhé naopak převládá podíl fáze vnější [3]. Vzplývání můžeme zabránit přidáním vhodného emulgátoru, mícháním či třepáním, úpravou viskozity jednotlivých fází nebo zmenšením dispergovaných částic [9, 11].

2.2.5 Koalescence

Proces koalescence je do jisté míry podobný flokulaci. Rozdílem je, že v případě koalescence dochází k porušení tenkého filmu disperzního prostředí, který tvoří přepážku mezi jednotlivými kapkami. Ty poté splývají v kapku větší, která má menší povrchovou energii. Dochází tedy ke snižování počtu rozptýlených kapek a ke snižování stupně disperzity. Tento proces je nevratný a může vést k úplnému oddělení vnitřní a vnější fáze (stejně jako Ostwaldovo zrání) [3]. Můžeme mu zabránit úpravou viskozity disperzního prostředí či přidáním vhodného emulgátoru [9–11].

2.2.6 Inverze fází

Jak již bylo zmíněno výše, je možné změnou podmínek, které emulzi stabilizují, převést emulzi daného typu na typ opačný. Jedná se o jev vratný a nežádoucí, protože s sebou nese změnu fyzikálních vlastností dané emulze. Dochází k němu vlivem fyzikální změny, (změna teploty či koncentrace), kdy se mění poměr rozpustnosti emulgátoru v jednotlivých fázích, vlivem chemické reakce, která převádí daný emulgátor na látku stabilizující opačný typ emulze, nebo i dlouhodobým mechanickým působením [4, 9–11].

2.3 Stabilizace

Jak již bylo zmíněno výše, v heterogenních soustavách probíhají (rychleji či pomaleji) procesy, které vedou k fyzikálně-chemickým změnám v rámci disperzní soustavy. Tyto změny jsou pak projevem nestability systému, které znehodnocují kosmetické produkty. Výrobci tedy již při vyvíjení kosmetiky zkoumají, jak systém nejvhodněji upravit, aby těmto procesům odolával dostatečně dlouhou dobu. Mezi možnostmi, které se jim nabízejí, patří stabilizace elektrickou dvojvrstvou, přidavkem povrchově aktivní látky či přidavkem látky upravující viskozitu soustavy a tak dále.

2.3.1 Povrchově aktivní látky

Povrchově aktivní látky či také surfaktanty jsou látky, které se hromadí na rozhraní dvou fází a snižují jeho povrchové napětí. Tato schopnost snižovat povrchové napětí vychází z jejich struktury. Jedná se totiž o látky amfipatické obsahující lipofilní a hydrofilní část. Část molekuly je tedy rozpustná v polární fázi, část naopak ve fázi nepolární, což vede ke zmíněnému nahromadění se na mezifázovém rozhraní [2, 8, 13].

Lipofilní části molekul (nepolární) mezi sebou působí nevazebnými interakcemi a zaujímají takové uspořádání, aby nebyly v kontaktu s vodou, tu ze svého okolí vytlačují. Hydrofilní části (polární) mají naopak k polárním rozpouštědlům (k vodě) afinitu. Ve vodném prostředí se mezi nimi a molekulami vody vytváří vodíkové můstky, čímž se okolo hydrofilní části surfaktantu vytváří solvatační obal. Velikost solvatačního obalu můžeme považovat za měřítko hydrofilnosti a rozpustnosti molekuly. Hydrofilní část surfaktantu se může ve vodném prostředí vyznačovat schopností disociace, polární část molekuly je tvořena iontem (aniontové, resp. kationtové surfaktanty). Pokud však molekula nese aniontové i kationtové funkční skupiny, pak je její náboj závislý na hodnotě pH a v izoelektrickém bodě se chová jako amfiont. Surfaktanty, které se ve vodném prostředí nedisociují, označujeme jako neiontové [2, 4, 10, 13].

Výběr vhodné povrchově aktivní látky pro daný systém při stanovování receptur usnadňuje hodnota hydrofilně-lipofilní rovnováhy HLB (z anglického Hydrophilic-Lipophilic Balance). Jedná se o poměr intenzit manifestace hydrofilních a lipofilních vlastností jednotlivých částí molekuly surfaktantu a udává jeho základní použití. Čím větší je tato hodnota, tím větší převahu má v dané molekule hydrofilní část. Možné použití v závislosti na hodnotě HLB popisuje *Tabulka 2*. Pro každý systém pak můžeme stanovit tzv. žádoucí hodnotu HLB, což je hodnota HLB takového surfaktantu (případně směsi surfaktantů), po jehož použití získáme stabilní soustavu [2, 13].

Tabulka 2: HLB surfaktantů a jejich použití [3]

HLB	Použití
4–6	Emulgátor V/O
7–9	Smáčedlo
8–18	Emulgátor O/V
13–15	Detergent
15–18	Solubilizátor

Emulgátory

Jako emulgátory označujeme látky o určité hodnotě HLB, které se uplatňují v průběhu emulgace. Emulgátory snižují energii potřebnou pro vytvoření emulze snížením mezifázového napětí, čímž celý proces emulgace značně usnadňují. Kromě toho se také adsorbují na povrchu dispergované fáze, kde vytvářejí slabý film, čímž znemožňují splývání rozptýlených kapek a tím snižování stupně disperzity, což vede ke stabilizaci systému. Pro tento účel se využívají hlavně nerozpustné práškové emulgátory jako oxid hlinitý, oxid hořečnatý, práškové uhlí apod. Jednotlivé částičky práškového emulgátoru jsou mezi sebou vázané mezimolekulárními silami, což zaručuje potřebnou soudržnost filmu. Částičky prášku musí mít vhodnou velikost, aby se předešlo jejich klesání v důsledku působení gravitace, a aby odolaly působení tepelného pohybu [2, 10, 13].

Kromě vytvoření ochranného filmu na povrchu dispergované fáze může být emulze také stabilizována zvýšením viskozity disperzního prostředí. Zvýšená viskozita zpomaluje slévání dispergované fáze. Pro tento účel se využívají tzv. nepravé emulgátory. Příkladem jsou polymery kyseliny polyakrylové, agar, pektin, alkoholy či vosky [10, 13].

V poslední době se od používání emulgátorů ustupuje. Důvodem je snaha výrobců vytvořit produkt, který by byl dobře snášen. Protože jsou emulgátory možným zdrojem dráždění, nahrazují se látkami jinými. Možnou alternativou je použití již zmíněných polymerních emulgátorů [3].

Smáčedla

Jako smáčedla označujeme ty surfaktanty, které snižují mezipovrchové napětí mezi tuhými dispergovanými částicemi a kapalným disperzním prostředím, čímž napomáhají ke snižování smáčecího úhlu, a tedy zlepšují smáčení těchto tuhých částic. Jako smáčedla se nejčastěji používají soli vyšších mastných kyselin (olejan sorbimakrogol), alifatické sulfonové kyseliny apod. [10, 13].

Solubilizátory

Možností, jak stabilizovat disperzní soustavu, je zvýšit rozpustnost vnitřní fáze. K tomuto účelu slouží surfaktanty označované jako solubilizátory. Tyto látky vytvářejí s dispergovanými částicemi komplexy, kdy se vnitřní fáze systému zabudovává do struktury solubilizátorů, což umožňuje rozpouštění i látek nerozpustných v čistém disperzním prostředí. Jako solubilizátory se využívají micelární koloidy a cyklodextriny [4, 10, 12, 13].

2.3.2 Obalové vrstvy

Pokud rozptýlíme částice nerozpustné látky v kapalině, začnou mezi těmito částicemi působit přitažlivé síly, následkem toho budou k sobě částice systémem difundovat a koagulovat. Abychom tomuto zabránili, můžeme k soustavě přidat látku, která je schopná na povrchu dispergovaných částic vytvořit obalovou vrstvu a předejít tak další agregaci [4, 12].

Elektrická dvojvrstva

Tvorba elektrické dvojvrstvy je hojně využívaným způsobem, jak stabilizovat lyofobní disperze. Princip spočívá ve vložení náboje na dispergovanou částici, tento náboj poté přitahuje protionty, které náboj neutralizují, čímž vzniká elektrická dvojvrstva v těsné blízkosti částice. Protionty přitom nejsou k částici pevně vázány a mohou vykonávat běžný tepelný pohyb, jedná se tedy o difuzní dvojvrstvu. Při pohybu částice soustavou se pak vnější vrstva dělí na část ulpělou na povrchu částice a část „zaostávající“. Částice se díky tomu jeví jako elektricky nabitá, a protože mají všechny částice v systému souhlasný elektrický náboj, při jejich vzájemném přiblížení začnou působit odpuzivé elektrostatické síly, čili se opětovně vzdálí [4, 5, 8, 10].

Pro stabilizaci elektrickou dvojvrstvou je nejdůležitějším krokem vložení náboje na dispergovanou částici. Způsobů, jak toto provést, je více, zde jsou uvedené některé z nich:

- Disociací kyselých či zásaditých skupin přítomných na povrchu částice
- Preferenční adsorpcí iontů ze systému. Tato adsorpce se řídí Fajánsovým pravidlem, které říká, že preferenčně se bude na daný povrch sorbovat takový ion, který se nejvhodněji začlení do jeho mřížky
- Přednostním rozpouštěním některého z iontů mřížky
- Zásahem do krystalické mřížky. Pokud např. vyměníme čtyřmocný prvek zabudovaný v krystalické mřížce částice za trojmocný, způsobíme ztrátu kladného náboje, takže se povrch částice bude jevit jako záporně nabitý
- Rozštěpením krystalu, kdy každá z lomem vytvořených ploch může nést nadbytek aniontů, resp. kationtů [4, 5, 12].

Stérická stabilizace

Disperzní systém můžeme stabilizovat přidávkou látky, která se sorbuje na povrchu dispergované částice a vytváří okolo ní vrstvu. Při přiblížování jednotlivých rozptýlených částic pak mohou nastat dvě situace. V případě, že je disperzní prostředí dobré rozpouštědlo pro přidanou látku, ochranné vrstvy vyvíjejí odpor proti vzájemnému pronikání a stlačování, což brání dalšímu přiblížování částic a tím i koagulaci. Pokud je však disperzní prostředí pro přidanou látku špatné rozpouštědlo, pak je proces pronikání ochranných vrstev samovolný [4, 5, 10, 12].

Mezi látky, které vytváří tento typ ochranné vrstvy, patří některé makromolekuly (například blokové kopolymery) či neionogenní povrchově aktivní látky tvořící asociativní koloidy [4, 5, 10, 12].

2.3.3 Úprava viskozity

Jak již bylo zmíněno výše, zvýšením viskozity disperzního prostředí se sníží pohyblivost dispergovaných částic, čímž se podpoří stabilita disperzní soustavy. Mezi látky, které takto upravují viskozitu, patří xantinová guma, guarová guma, arabská guma, estery celulosy, škroby, želatina, kyselina alginová, tragant a další [3, 13].

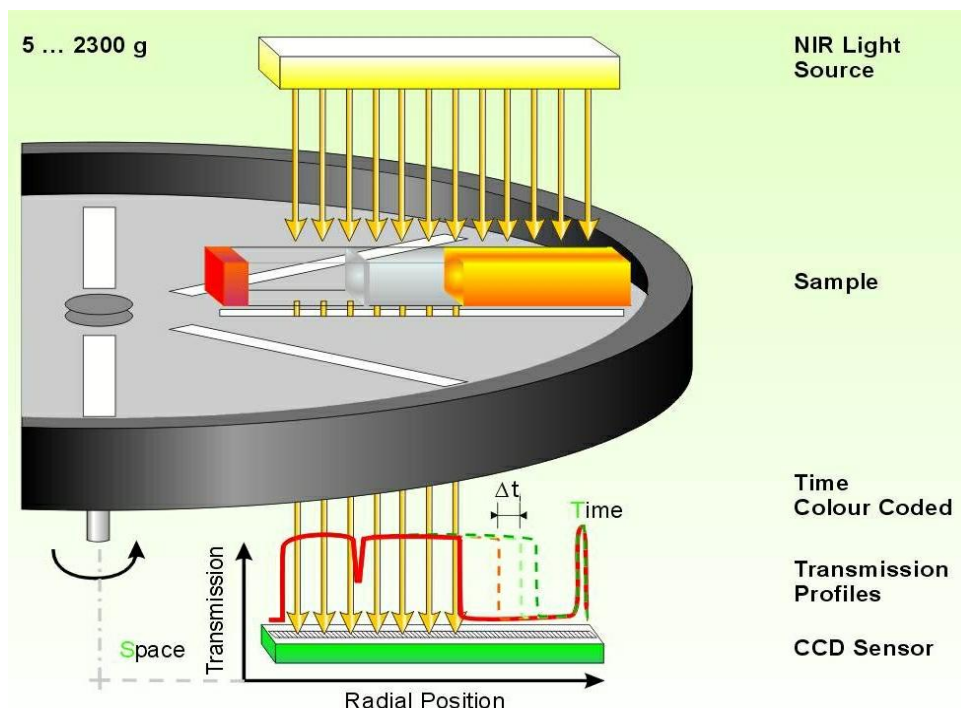
2.3.4 Peptizátory

Peptizátory se využívají k podpoře stability suspenzí. Dochází k jejich adsorpci na povrch dispergovaných částic, čímž zvyšují míru jejich solvatace, ale také jim udělují souhlasný elektrický náboj. V důsledku toho pak na sebe částice působí odpuzivými silami a nemají tedy tendenci aglomerovat. Stabilizace tímto způsobem však vyžaduje přesné stanovení vhodného peptizátoru i jeho koncentrace, protože jeho nadbytek může aglomeraci naopak vyvolávat. Jako peptizátory jsou nejčastěji využívány slabé elektrolyty jako vinan draselný, šťávelan sodný, citran draselný apod. [13].

2.4 LUMiSizer

Přístroj LUMiSizer je analytická odstředivka, kterou je možné využít pro urychlení a vyhodnocení procesů probíhajících uvnitř disperzních soustav. Najednou může být proměřeno až 12 vzorků, které jsou dávkované v kyvetách a pevně umístěné na rotoru. Přístroj umožňuje nastavit potřebné podmínky jako je teplota (4–60 °C), doba měření a frekvence otáček (200–4 000 otáček za minutu), kterým jsou poté vzorky vystaveny. Vlastní měření probíhá v cyklech, přičemž pro každý cyklus je možné definovat různou frekvenci otáček. LUMiSizer využívá pro analýzu zdroj blízkého infračerveného záření (865 nm) a optický senzor, který zaznamenává intenzitu záření, jež prošlo daným vzorkem, jako funkci času a pozice v kyvetě, viz *Obrázek 1*. Jako výstup tedy získáváme pro každý vzorek sadu transmitančních křivek, které byly naměřeny v předem nastavených pravidelných časových intervalech. Tvar a průběh těchto křivek potom nese informaci o kinetice procesů uvnitř vzorku a umožňuje vyhodnotit interakce mezi částicemi. Přístroj také umožňuje detailně prostudovat chování vzorku postupným zobrazením jednotlivých naměřených křivek, kdy může být sledován např. pohyb fázových rozhraní. Pomocí LUMiSizeru lze z transmitančních profilů určit stabilitu systému prostřednictvím tzv. indexu nestability, ze změny transmitance nebo z rychlosti separace (sedimentace, vzplývání). LUMiSizer taktéž umožňuje provést analýzu velikosti částic (např. rychlostní distribuce) a zjistit distribuci velikosti částic, dále lze určit základní reologické vlastnosti (diletantní, pseudoplastický systém apod.) [14–16].

Díky tomu, že je analytická odstředivka LUMiSizer užitečným nástrojem pro studium disperzních soustav, nachází uplatnění v mnoha odvětvích průmyslu i ve výzkumných zařízeních. Poptávka po disperzních produktech je zejména v oblastech jako kosmetický a farmaceutický průmysl, potravinářství a stavebnictví. Přístroj LUMiSizer může být ale také využit pro obsáhlé kvalitativní a kvantitativní charakterizace produktů jako jsou detergenty, nátěry, inkousty, pigmenty, katalyzátory, latexy, agrochemikálie a další. V kosmetickém průmyslu je pak mimo jiné cenným pomocníkem při hledání nejvhodnějšího stabilizačního činidla pro daný systém [16–18].



Obrázek 1: Princip přístroje LUMiSizer [14]

2.5 Testování stability

V průběhu stárnutí prochází každý produkt změnami, které mohou ovlivňovat jeho konzistenci, jednotnost, efektivitu nebo ho dokonce mohou činit v jisté míře škodlivým pro spotřebitele. Dříve či později se tak produkt začne lišit od své specifikace a stane se neuspokojivým. Aby se tedy výrobci ujistili, že si jejich produkt uchová své fyzikální, chemické a mikrobiologické vlastnosti, stejně jako správnou funkčnost a vzhled při skladování v určitých podmínkách, provádí testy, jejichž pomocí vyhodnocují stabilitu soustavy a určují dobu použitelnosti produktu. Nejsou žádné standardní testy, každý výrobce si sám navrhuje své testovací programy tak, aby byly přiměřené a efektivní, a aby poskytly požadované informace v co možná nejkratším čase. Níže jsou popsány nejběžnější metody, které se pro vyhodnocení stability používají. Pro zvýšení účinnosti se mohou jednotlivé metody kombinovat [19–21].

Rozlišujeme testy zaměřené na posuzování fyzikálních a chemických vlastností produktu, kde se vyhodnocuje mimo jiné barva, hodnota pH, viskozita a stabilita emulzí (oddělování fází), dále testy zaměřené na mikrobiologickou stabilitu a na vliv obalu na produkt. Tato práce se zabývá pouze testy zaměřenými na fyzikálně-chemické vlastnosti [22].

2.5.1 Metody pro urychlení probíhajících procesů

Nespornou výhodou těchto metod je, že šetří čas výrobcům kosmetických přípravků. Principem je vystavit produkt podmínkám, které urychlí změny probíhající v soustavě za normálních podmínek. Nevýhodou je, že při použití nepřiměřených podmínek může dojít k vyvolání takových procesů, které v soustavě za normálních podmínek neprobíhají. To může vést k zamítnutí receptury, která by jinak vyhovovala [19].

Změna teploty

Vystavení vzorku zvýšené či snížené teplotě je jeden z nejjednodušších způsobů jak urychlit probíhající procesy a vyhodnotit tak stabilitu přípravku. Vyžaduje pouze dostatečně velkou sušárnu či chladničku. Vzorky dávkované ve vhodných nádobách jsou umístěny do prostředí o definované teplotě a v pravidelných časových intervalech jsou vyhodnocovány jejich vlastnosti. Využívá se jak nízkých, tak vysokých teplot. Pro emulze se nejčastěji využívají teploty -10 , 4 , 37 , 45 a 50 °C. Vyšší teploty se již nedoporučují, protože by mohly vyvolat procesy, které v soustavě za normálních podmínek neprobíhají. Pokud jsou přesto vysoké teploty využívány, měl by jim být vzorek vystaven pouze v krátkém časovém intervalu, nejlépe několik dní, či pár týdnů. Obecně platí, že zvýšení teploty o 10 °C zdvojnásobí rychlost probíhajících procesů, proto je použití zvýšené teploty účinným způsobem jak vyhodnotit dlouhodobou stabilitu produktu. Pokud produkt skladovaný při 45 °C vykazuje po dobu tří měsíců stabilitu, pak by měl být stabilní při pokojové teplotě po dobu dvou let. Pokud ale dojde k oddělení jednotlivých fází už po krátké době skladování při teplotě nižší než 45 °C, pak je emulze značně nestabilní a je potřeba pozměnit recepturu. Využití teploty 37 °C a 80 % vlhkosti je pak vhodné pro simulování tropických podmínek [19, 21–23].

Test cyklů zmrazení-tání

Principem testu je vzorek podrobit několika cyklům, během kterých je na 12 až 24 hodin umístěn do chladu a následně na stejnou dobu umístěn do prostředí o mírně zvýšené teplotě. Emulze se většinou vystavují 5 až 6 takovým cyklům. Při použití vysoké teploty se pak doporučuje mezi chlazením a zahříváním nechat vzorek stát na 12 až 24 hodin při pokojové teplotě. Test vyžaduje kontrolovanou rychlost chlazení i zahřívání produktu, oba procesy by měly probíhat pomalu. Při zvyšování teploty po chlazení by měla být soustava v naprostém klidu, mělo by se tedy vyvarovat nárazům, otřesům a podobně. Prostřednictvím tohoto typu testu je možné zjistit, zda je produkt náchylný ke krystalizaci, sedimentaci a vzplývání. Pomocí takto pravidelně měněných podmínek je možné odhalit nedostatky soustavy mnohem rychleji, než při testování za konstantní teploty [19, 23].

V běžné praxi se využívá například test o třech cyklech, kdy je vzorek nejdříve po 24 hodin ochlazován na -10 °C, poté po 24 hodin zahříván na 25 °C. Je také možné využít mírnějších podmínek, kdy produkt v jednotlivých cyklech přechází mezi teplotami 4 a 45 °C. Stejně tak se můžeme setkat s mnohem extrémnějšími testy, jako je například test o pěti cyklech, kde je soustava střídavě chlazená na -10 °C a zahřívána na 45 °C. V tomto testu ob stojí pouze vysoce stabilní soustavy. Další extrémní test zahrnuje jednodenní skladování při -20 °C následované jednodenním zahříváním na 50 °C. Pokud produkt zůstane stabilní po 3 až 4 takové cykly, pak s největší pravděpodobností odolá teplotním výkyvům [22, 23].

Odstředování

Dispergované částice mají vlivem působení gravitačního pole tendenci sedimentovat či vzplývat, záleží na jejich hustotě a hustotě disperzního prostředí. V odstředivce na částice působí mnohem větší silové pole, což způsobuje silné namáhání filmu, který obklopuje dispergované částice, a urychluje nárazy jednotlivých částic, čímž se urychluje sedimentace, případně vzplývání a koalescence. Odstředování za použití vhodných podmínek tedy poskytuje cenné informace, díky kterým je možné stanovit životnost produktu. Tato metoda však byla výrobci kosmetických produktů neoprávněně odmítnuta [23]. Zřejmě je to proto, že při zvolení špatných parametrů poskytuje zkreslené výsledky, které neodpovídají chování produktu za běžných podmínek. Pokud zvolíme nízkou frekvenci otáček, pak se větší částice shlukují dříve než menší. To může vyvolat dojem, že emulze obsahující větší částice jsou méně stabilní, což není obecně platné. Za použití nepřiměřeně vysoké frekvence otáček

pak dochází k narušení stabilizujícího filmu tvořeného povrchově aktivními látkami. Vlivem toho se dispergované částice shlukují a navzájem deformují, čímž dochází ke zkreslení [19, 23].

Uvádí se, že odstředování není vhodné pro vysoce viskózní a polotuhé soustavy [19]. Využívá se zejména pro produkty, které obsahují práškové částičky, jako je například tekutý make-up. V běžné praxi se kombinuje odstředování s mírným zahříváním vzorku. Příkladem je test vedený po dobu 30 minut při 50 °C a frekvenci 3 000 otáček za minutu. Díky takové kombinaci můžeme pozorovat výsledky probíhajících procesů, které jsou za normálních podmínek velice pomalé, již po několika desítkách minut [19, 22].

Mechanický test

Tento test se využívá zejména pro sledování, jak se bude produkt chovat během přepravy [20]. Používají se třepačky s horizontálním či kruhovým pohybem, nastavené na patřičnou frekvenci. Pro urychlení usazování suspenzí se pak využívají třepačky s pohybem vertikálním. Protřepávání by mělo trvat 24 až 48 hodin při frekvenci do 60 cyklů za minutu. Třepání je možné vést při pokojové i mírně zvýšené teplotě. Test by měl být vedený za přísně kontrolovaných podmínek. Protřepávání za použití nízkých frekvencí a zvýšené teploty je rychlejší a účinnější metoda jak vyhodnotit stabilitu vzorku, než test, kdy je vzorek vystaven pouze zvýšené teplotě. Je to proto, že mechanickým namáháním dochází k zintenzivnění interakcí mezi částicemi a ke snížení viskozity tixotropních materiálů. Oba tyto procesy zvyšují efekt Brownova pohybu, který má za následek shlukování dispergovaných kapek, což může vést až ke koalescenci. Právě rychlost, jakou třepání vyvolává koalescenci a chování vzorku před tím, než ke koalescenci dojde, jsou dva důležité parametry pro vyhodnocení stability. Výhodné je chování vzorku během testu porovnávat s jinými produkty. Pokud je chování dvou vzorků srovnatelné, pak se dá předpokládat, že i jejich životnost bude velice podobná. Po protřepání je vzorek ponechán v klidu při pokojové teplotě a sleduje se, zda se navrátí do původního stavu [19, 23].

Vystavení světelnému záření

Tento test se provádí hlavně u takových produktů, které budou dávkované v průhledných nádobách. Využívá se dvou vzorků, které jsou umístěny ve stejné skleněné nádobě. Jeden ze vzorků slouží pouze pro porovnání, proto je nádoba s tímto vzorkem obalena alobalovou folií. Takto připravené vzorky jsou vystaveny různým zdrojům světelného záření. Je možné využít rozličných zdrojů, nejvhodnější jsou ale takové, jejichž spektrální distribuce se co nejvíce blíží distribuci denního světla (například xenonové výbojky). Intenzita používaného záření by měla simulovat reálné podmínky, kterým bude produkt vystaven. Nejčastěji jsou vzorky během testu vystavovány dennímu světlu, ne však přímému slunci. Dále je možné využít světelných komor s širokospektrálním zdrojem záření. Po definované době jsou oba vzorky srovnávány. Často jsou pozorované významné změny ve zbarvení. Řešením je přidavek UV absorbéru, například benzofenonu. Velkou nevýhodou této metody je, že je obtížné posoudit, do jaké míry bude produkt v obchodě a v domácnostech vystaven světlu [20–22].

2.5.2 Metody vyhodnocení stability

Poté, co byly některou z výše popsaných metod urychleny procesy způsobující nestabilitu soustavy, je třeba vyhodnotit, do jaké míry tyto procesy ovlivnily kvalitu produktu. Pokud byl produkt znehodnocen i při vystavení mírným podmínkám, pak je označen jako nestabilní a před uvedením na trh je potřeba zdokonalit jeho recepturu. Pokud však došlo jen k mírné změně, musí výrobce při vyhodnocování, zda kvalita produktu vyhovuje standardům, spolehnout na vlastní úsudek a zkušenosti. V takovém případě je vhodné porovnat stabilitu produktu s jiným produktem, který

již byl uvedený na trh a vykazuje dostatečnou životnost. Nejběžnější metody, které lze pro vyhodnocení použít, jsou popsány níže [24].

Vizuální hodnocení

Vizuální hodnocení je nejjednodušší metoda pro vyhodnocení stability a pro určení procesu, který způsobil případnou nestabilitu. Není potřeba žádných přístrojů. Vzorek je umístěn do transparentní nádoby a vyhodnocuje se, zda se na hladině či u dna nádoby vytvoří oddělená vrstva. Pro posouzení množství oddělené fáze by měla být nádoba opatřena stupnicí. Pro pozorování separace vodné vrstvy je poté vhodné využít zkumavky se špičatým dnem. Pro přesnější vyhodnocení se doporučuje použít lupu či speciálního osvětlení. U některých systémů je však téměř nemožné stanovit hranice jednotlivých vrstev. I z tohoto důvodu se jedná o metodu velice subjektivní [19, 24, 25].

Sledování velikosti a distribuce částic

Pro sledování změn uvnitř soustavy, ke kterým dochází v průběhu stárnutí emulzních přípravků, se využívá metoda, kdy se sleduje velikost částic a jejich distribuce. Stabilní emulze s optimálním poměrem povrchově aktivních látek obsahují částice minimálních rozměrů. Také míra sedimentace, vzplývání a interakcí mezi částicemi je u těchto soustav minimální. Jakýkoli posun velikosti částic k větším rozměrům je znakem projevující se nestability. Ke sledování velikosti a distribuce částic je možné využít různých zařízení, mezi nejběžnější patří mikroskop. Při aplikaci vzorku na sklíčko mikroskopu a při následném nastavování přístroje však hrozí, že dojde k pozměnění struktury či k poškození částic [19]. Proto tato metoda vyžaduje jisté zkušenosti. Pro zjištění počtu částic v každém intervalu velikosti částic se pak využívá digitálních přístrojů [23].

Pro určení distribuce částic se také běžně využívají optické metody založené na rozptylu záření (nejčastěji laser). V tomto případě je vzorek umístěn do skleněné zkumavky či kyvety s plochým dnem a nechá se jím procházet paprsek monochromatického NIR záření (je také možné využít ultrazvuk). Pomocí detektoru je pak zaznamenáván procentuální podíl prošlého záření jako funkce polohy ve zkumavce [25].

Další metoda vhodná pro sledování distribuce částic spočívá ve zmrazení vzorku, který byl po určité době umístěn ve zkumavce. Zmražený vzorek je poté vertikálními řezy rozdělen na několik dílů. V každém takto získaném dílu se následně stanovuje koncentrace dispergovaných částic. Také je možné využít byrety či dělicí nálevky. V takovém případě se postupně odpouští jednotlivé podíly, ve kterých je následně zjišťována koncentrace částic [25].

Sledování vodivosti

Sledování vodivosti je vhodná metoda pro vyhodnocení stability obou typů emulzí (O/V i V/O). V průběhu měření jsou zaznamenávány hodnoty vodivosti jako funkce času. Dochází k porovnávání hodnot naměřených pro nový a starší vzorek, nebo hodnot naměřených za různých teplot (běžně jsou využívány teploty 20 a 45 °C). Pokud se tyto hodnoty liší jen nepatrně, pak je soustava vyhodnocena jako stabilní. Značné rozdíly pak ukazují na nestabilní produkt. Pokud je v průběhu měření zaznamenán prudký či trhavý nárůst hodnoty vodivosti, pak došlo k zhroucení ochranné vrstvy dispergovaných částic. Další možností je využít krátkých cyklů, kdy je vzorek nejdříve zahříván, následně chlazen a opětovně zahříván. Během zahřívání i chlazení jsou vykreslovány závislosti vodivosti na teplotě, které jsou následně mezi sebou porovnávány. Čím menší je rozdíl mezi jednotlivými křivkami, tím je systém stabilnější [19, 23].

Sledování dielektrické konstanty

Tato metoda spočívá v zaznamenávání potenciálového rozdílu mezi vodnou fází, která představuje vodič, a olejovou fází reprezentující izolant. Data se zaznamenávají jako funkce času a teploty. Změny hodnot dielektrické konstanty zjištěné pro čerstvý a starší vzorek jsou pak důležitým parametrem pro vyhodnocení stability. Je také známa závislost mezi rychlostí vzrůstu dielektrické konstanty a převrácenou hodnotou termodynamické teploty. Extrapolací této závislosti lze určit rychlost změny konstanty při jakékoli teplotě, a tedy odhadnout očekávanou životnost produktu. Toto měření také poskytuje informace o složení soustavy, o stupni disperzity a změnách ve struktuře, které proběhly v průběhu stárnutí produktu [19].

Sledování hodnoty zeta potenciálu

Stabilita emulzí je funkcí ochranné vrstvy, která odděluje dispergované částice od disperzního prostředí. Zeta potenciál je pak mírou síly této vrstvy a také elektroforetické mobility částic. Principem této metody je sledování potenciálového poklesu v elektrické dvojvrstvě na mezifázovém rozhraní. Tento pokles naznačuje změnu adsorpce iontových emulgátorů na rozhraní a pravděpodobně také souvisí se vzrůstem střední hodnoty průměru dispergovaných kapek [24]. Stabilita soustavy se pak určuje na základě hodnoty zeta potenciálu na počátku měření, v okamžiku separace a na základě rychlosti změny [19].

Reologie

Tato metoda poskytuje velice dobrý celkový obraz o struktuře emulzních přípravků a o probíhajících změnách v závislosti na čase a teplotě [19]. Změny v reologických vlastnostech soustavy ukazují na hrozící zhroucení ochranných viskózních filmů, které emulzím poskytují stabilitu. Výstupem měření jsou reogramy, tedy grafy závislosti smykové rychlosti na smykovém napětí. Důležitým hlediskem při posuzování stability produktu je neměnnost reogramů pořízených při srovnatelných podmínkách (teplota, smykové napětí). Test sám o sobě může pozměnit strukturu produktu, proto je potřeba mít dostatečnou zásobu vzorků. Pro měření se využívá různých typů viskozimetrů, například koaxiální cylindrický či rotační s vřetenem. Velmi viskózní emulze pak mohou být testované za pomoci penetrometrů kuželového či jehlového typu [24]. Méně viskózní emulze bývají vyhodnocované pomocí kapilární reometrie. Nejvýkonnější a zároveň nejcitlivější metoda pro studování viskoelasticity emulzních soustav je měření dynamické viskozity. Nevýhodou takového měření je, že je potřeba poměrně nákladné vybavení a matematické vyhodnocení získaných dat je komplikované. Princip spočívá v tom, že je vzorek umístěn mezi dvě desky, přičemž jedna je stacionární a na druhou je vkládáno harmonické kmitání o definované frekvenci. Tato frekvence by měla být konstantní po celou dobu měření. Desky přístroje zaznamenávají časovou prodlevu mezi vložím a přenesením harmonického kmitání mezi deskami, dále se také zaznamenává zatížení. Tyto hodnoty se poté použijí pro výpočet konzervativního a ztrátového modulu (storage a loss modulus). Změny v těchto hodnotách jak během stárnutí produktu, tak i v průběhu testu jsou důležité pro vyhodnocení stability [24].

3 Experimentální část

3.1 Testované vzorky

Pro bakalářskou práci bylo zajištěno 12 vzorků emulzních kosmetických přípravků. Každý vzorek byl pro potřeby měření označen číslem 1–12. Vzorky 1–5 poskytla firma McBride Czech, a.s., jedná se o již hotové výrobky. Vzorek 6 poskytla firma AROMATICA CZ s.r.o., jedná se o přípravek, který je již delší dobu uvedený na trh. Vzorky 7–12 byly poskytnuty firmou, která si však nepřeje být v práci uvedena. Jedná se o vzorky hotové i vývojové, viz *Tabulka 3*. Jednotlivé vzorky se vyznačují rozdílnou fyzikální stabilitou.

Tabulka 3: Popis vzorků

Číslo vzorku	Popis
1	Laboratorní č. šarže: 2207/20140929/1 Opalovací sprej SPF 20
2	Laboratorní č. šarže: 2205/20140929/1 Opalovací sprej SPF 30
3	Laboratorní č. šarže: 23053 Sprchový gel
4	Laboratorní č. šarže: 2208/20140930/1 Opalovací mléko SPF 50
5	Laboratorní č. šarže: 1868/20140414/1 Odličovací mléko
6	Krém s obsahem oleje z rakytníku řešetlákového, extraktem z lékořice a vitamínem E
7	Emulze olej ve vodě Stabilní systém Doba expirace 1 rok
8	Emulze olej ve vodě Stabilní systém Doba expirace 1 rok
9	Olejový gel Doba expirace 1 rok
10	Olejový gel Doba expirace 1 rok
11	Emulze olej ve vodě Vývojový vzorek
12	Olejový gel Vývojový vzorek Nestabilní, rozpadá se do 3 fází

3.2 Experimenty

3.2.1 Aplikace testu stability dle literatury

Vzorky 7–12, které byly skladovány v prostředí o teplotě 5 °C, byly pomocí přístroje LUMiSizer po dobu 30 minut vystaveny odstředování při frekvenci 3 000 otáček za minutu a teplotě 50 °C. Na základě zjištěných výsledků byl test také opakován pro komerčně dostupný BB krém (přípravek kombinující hydratační krém s make-upem). Pro oba testy byly použity polykarbonátové kyvety s délkou optické dráhy 2 mm. Podmínky testu byly zvoleny na základě článku Stability Testing of Cosmetics [22].

3.2.2 Stanovení stability v čase pro vzorky uchovávané při 5 °C

Vzorky umístěné v prostředí o teplotě 5 °C v ledničce byly v měsíčních intervalech proměřovány pomocí přístroje LUMiSizer a byly tak sledovány změny jednotlivých soustav. Pro měření byly voleny podmínky 25 °C, 18 h a 4 000 ot.min⁻¹. Při měření byly používány polykarbonátové a polyamidové kyvety s délkou optické dráhy 2 mm. Pro první měření byly použity pouze kyvety polykarbonátové, následující dvě měření (tj. po 30 a 60 dnech) pak byly pro vzorky 1–6 voleny kyvety polyamidové, pro zbylé vzorky kyvety polykarbonátové. Pro poslední měření (tj. po 90 dnech) byly použity pouze kyvety polyamidové. Současně také probíhalo vizuální sledování změn vzorků.

3.2.3 Stanovení stability v čase pro vzorky uchovávané při 25 °C

Malé množství každého vzorku bylo umístěno do uzavřené nádoby a bylo zahájeno dlouhodobé vizuální sledování změn soustav při teplotě 25 °C. Změny soustav byly také v měsíčních intervalech zjišťovány pomocí přístroje LUMiSizer. Pro tato měření byly použity podmínky 25 °C, 18 h, 4 000 ot.min⁻¹. Při měření byly používány polykarbonátové a polyamidové kyvety s délkou optické dráhy 2 mm. Pro první měření byly použity pouze kyvety polykarbonátové, následující měření pak byly pro vzorky 1–6 voleny kyvety polyamidové, pro zbylé vzorky kyvety polykarbonátové. Pro poslední 2 měření (tj. po 60 a 90 dnech) byly použity pouze kyvety polyamidové.

3.2.4 Sledování stability konvenční metodou

Uzavřené skleněné zkumavky s malým množstvím vzorků byly umístěny do sušárny, která byla nastavena na teplotu 45 °C, a po dobu 3 měsíců byly průběžně sledovány změny soustav.

3.2.5 Vliv teploty na stabilitu vzorků

Čerstvé vzorky byly pomocí přístroje LUMiSizer po dobu 18 hodin vystaveny frekvenci 4 000 otáček za minutu a teplotám 25, 35 a 45 °C. Vzorky 1–6 byly také při teplotě 25 °C vystaveny stejné frekvenci po dobu 5, respektive 12 hodin za účelem nastavení vhodného času.

Během měření se vyskytly jisté komplikace. Při měření za teploty 35 °C došlo k opakovanému přehřívání přístroje. Měření za těchto podmínek se povedlo úspěšně provést až na 3. pokus. Problém s přehříváním přístroje se již v následujících měření nevyskytl, aniž by byla provedena jakákoli opatření. Další komplikací bylo praskání dna kyvet se vzorky 1 a 2 během měření při teplotách 35 °C a 45 °C. Na základě tohoto zjištění byly při následujících testech používány dva druhy kyvet, čímž byl problém zcela vyřešen. Pro vzorky 1 a 2 byly používány kyvety polyamidové s délkou optické dráhy 2 mm, pro ostatní vzorky pak kyvety polykarbonátové s délkou optické dráhy taktéž 2 mm.

3.2.6 Cykly zmrazení-tání

Do skleněných vialek bylo umístěno menší množství vzorků, které byly skladovány v prostředí o teplotě 5 °C, tedy v lednici. Vialky se vzorky byly na 24 hodin umístěny do mrazáku, kde byla nastavena teplota –10 °C. Vzorky se následně nechaly stát při laboratorní teplotě dostatečně dlouho, aby se volně rozmrazily. Poté byly umístěny do sušárny, která byla nastavena na teplotu 50 °C,

opět na 24 hodin. Po uplynutí této doby se vzorky opět nechaly volně stát, dokud se nevytemperovaly na teplotu laboratoře. Tímto byl ukončen první ze tří cyklů. Po proběhnutí každého cyklu došlo k vizuálnímu hodnocení stability vzorků. Vzorky, u kterých došlo k viditelnému rozdělení fází, byly označeny jako nestabilní a již nebyly podrobeny dalším cyklům. Po vizuálním hodnocení byly z vialok odebrané vzorky, které byly pomocí přístroje LUMiSizer po dobu 18 hodin vystaveny frekvenci 4 000 otáček za minutu a teplotě 25 °C. Stejný postup zahrnující 2 cykly byl zopakován pro vzorky 1, 3, 7, a 11, kdy byly za účelem přesnějšího sledování probíhajících procesů uvnitř soustavy odebrány vzorky z vrchní, střední a spodní části soustavy. Pro měření byly použity polyamidové kyvety s délkou optické dráhy 2 mm.

3.2.7 Porovnání chování stabilních vzorků s komerčně dostupnými produkty

Vzorky 6 a 11, které byly na základě výše popsaných testů hodnocené jako jedny z nejstabilnějších, byly spolu s komerčně dostupným šamponem, krémem na ruce a pleťovým mlékem (vše produkty značky Yves Rocher) vystaveny podmínkám 50 °C, 18 h, 4 000 ot.min⁻¹. Pro měření byly použity polyamidové kyvety s délkou optické dráhy 2 mm.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Aplikace testu stability dle literatury

Článek Stability Testing of Cosmetics [22] udává, že použité podmínky (50 °C, 3 000 ot.min⁻¹, 30 min) jsou dostatečné pro odhalení, zda se ve vzorku ve větší míře projevuje vzplývání. Cílem testu bylo ověřit, zda tomu tak skutečně je.

Při vyhodnocování výsledků testu bylo zjištěno, že změny vykazuje pouze nestabilní vzorek 12. U ostatních vzorků nebyly patrné sebemenší projevy vzplývání, přestože další testy dokázaly, že některé ze vzorků tomuto jevu podléhají. Tento test byl tedy označen jako nevyhovující pro námi použité vzorky, tj. emulzní přípravky. Je však nutné dodat, že článek Stability Testing of Cosmetics [22] tvrdí, že test by měl být prováděn obzvláště pro přípravky obsahující pudrové částice (zejména make-up), což naše vzorky nesplňují. Testu byl tedy následně podroben komerčně dostupný BB krém (přípravek kombinující hydratační krém s make-upem). Ani v tomto případě však nedošlo k jakékoli změně soustavy. Na základě provedených experimentů tedy můžeme říci, že uvedené podmínky nejsou dostatečné pro odhalení případných projevů nestability.

4.2 Stanovení stability v čase pro vzorky uchovávané při 5 °C

Cílem testu bylo sledovat, jak se budou vzorky skladované při teplotě 5 °C chovat v průběhu stárnutí a zda je pomocí přístroje LUMiSizer možné probíhající změny sledovat.

Po dobu 4 měsíců byly vizuálně sledovány změny jednotlivých soustav. Již druhý den po zahájení pozorování bylo zjištěno rozdělení vzorku 12 na jednotlivé fáze. Následně zhruba po 3 měsících skladování byla pozorována tvorba slabé vrstvy vody na povrchu vzorku 4, což naznačuje destabilizaci vlivem nízké teploty. Zbylé vzorky nevykazovaly po dobu sledování žádné změny.

Za účelem kvantifikace míry stability byla pro jednotlivé vzorky stanovena pomocí přístroje LUMiSizer hodnota indexu nestability, viz *Tabulka 4*. Obecně platí, že čím menší je index nestability, tím je soustava stabilnější. Pro vzorek 12 byla zjištěna pouze počáteční hodnota indexu. Tato hodnota, stejně jako další měření a vizuální pozorování, potvrdila, že se jedná o vysoce nestabilní soustavu a nebylo tedy potřeba dále sledovat její chování v čase. Ze zjištěných hodnot indexu nestability můžeme vidět, že chování vzorků 1 a 2 zůstalo po dobu sledování v podstatě neměnné. Mírně klesající hodnoty indexu vzorků 4, 7 a 11 pak ukazují na nepatrný nárůst stability soustav v čase. V případě měření vzorku 4 po 60 dnech je patrný značný vzrůst hodnoty indexu, avšak vzhledem k velké směrodatné odchylce není této hodnotě přikládán velký význam. Naopak mírná destabilizace byla sledována u vzorků 5 a 9, kde byl sledován mírný nárůst hodnoty indexu nestability. Tato hodnota zpočátku postupně narůstala i v případě vzorku 8, avšak při posledním měření byl pozorován výraznější pokles indexu. Na základě získaných hodnot tedy můžeme za nejstabilnější soustavy označit vzorek 3 a 6, u kterých nebyly během měření zaznamenány žádné změny transmitance, dále pak vzorek 7, pro který sice byla zjištěna změna transmitance vlivem odstředování, ta ale byla velmi malá, a tedy neumožňující spolehlivě kvantifikovat stabilitu vzorku, např. pomocí indexu nestability. Změny transmitance nebyly zjištěny také pro vzorek 10, v tomto případě je však důvodem vysoká transparentnost vzorku. Naopak jako nejméně stabilní můžeme označit vzorek 12, pro který byla zjištěna nejvyšší hodnota indexu nestability, a vzorek 5, pro který byl pozorován nejvýraznější nárůst hodnoty indexu.

Při porovnání s výsledky získanými konvenční metodou (tj. dlouhodobé vizuální sledování při teplotě 45 °C v sušárně) získáváme trochu odlišné závěry, viz 4.4. Vzorky 6 a 10 byly taktéž vyhodnoceny jako stabilní, v případě vzorku 3 ale bylo pozorováno rozdělení fází a soustava tedy byla hodnocena jako nestabilní. Také vzorek 7 byl během vizuálního sledování hodnocen jako nevyhovující.

Tento vzorek sice vykazoval dobrou fyzikální stabilitu, ale došlo k tvorbě barevných skvrn uvnitř soustavy. Rozdílný výsledek získáváme také pro vzorek 5, který během skladování při teplotě 45 °C nevykázal žádné změny.

Tabulka 4: Index nestability pro sledování stability v čase při 5 °C; průměrné hodnoty z 3 měření; b.z. = beze změny

Vzorek	Doba skladování [den]	Index nestability [den ⁻¹]	Vzorek	Doba skladování [den]	Index nestability [den ⁻¹]
1	0	0,447±0,003	7	0	0,050±0,003
	30	0,407±0,054		30	0,023±0,005
	60	0,344±0,002		60	0,034±0,006
	90	0,470±0,090		90	0,036±0,007
2	0	0,097±0,013	8	0	0,074±0,005
	30	0,092±0,005		30	0,089±0,019
	60	0,084±0,003		60	0,205±0,010
	90	0,091±0,008		90	0,069±0,001
3	0	b.z.	9	0	0,150±0,005
	30	b.z.		30	0,159±0,014
	60	b.z.		60	0,197±0,033
	90	b.z.		90	0,189±0,002
4	0	0,485±0,001	10	0	b.z.
	30	0,358±0,008		30	b.z.
	60	0,689±0,412		60	b.z.
	90	0,380±0,029		90	b.z.
5	0	0,115±0,014	11	0	0,141±0,008
	30	0,369±0,007		30	0,076±0,000
	60	0,370±0,031		60	0,082±0,001
	90	0,585±0,261		90	0,082±0,008
6	0	b.z.	12	0	80,027±1,377
	30	b.z.		30	nezjištěno
	60	b.z.		60	nezjištěno
	90	b.z.		90	nezjištěno

4.3 Stanovení stability v čase pro vzorky uchovávané při 25 °C

Cílem testu bylo sledovat, jak se budou vzorky skladované při pokojové teplotě chovat v průběhu stárnutí a zda je pomocí přístroje LUMiSizer možné probíhající změny sledovat. Jako referenční sloužily vzorky uložené v prostředí o teplotě 5 °C.

Sada vzorků byla vizuálně sledována po dobu 4 měsíců. Po celou dobu testu však vzorky nevykazovaly žádné pozorovatelné změny až na jednu výjimku. Tou je vzorek 12, který se již druhý den po zahájení dlouhodobého sledování rozdělil do tří fází. Protože byl však tento vzorek již ve vývoji označen jako nestabilní, byly tyto změny očekávané.

Za účelem kvantifikace míry stability byla pro jednotlivé vzorky stanovena pomocí přístroje LUMiSizer hodnota indexu nestability, viz *Tabulka 5*. Pro vzorek 12 byla zjištěna pouze počáteční hodnota indexu. Tato hodnota, stejně jako další měření a vizuální pozorování, potvrdila, že se jedná o vysoce nestabilní soustavu a nebylo tedy potřeba dále zjišťovat její chování během stárnutí.

Ze zjištěných hodnot indexů nestability je patrné, že vzorky 1, 2 a 7, pro které byla zjištěna téměř konstantní hodnota indexů, vykazovaly po dobu sledování v podstatě neměnné chování. Postupně se snižující hodnota indexu, značící mírné zvýšení stability, pak byla zjištěna pro vzorek 4. Naopak destabilizace a tedy nárůst hodnoty indexu byla pozorována v případě vzorků 5 a 8. Také vzorek 9 zpočátku vykazoval postupnou destabilizaci, po 2 měsících skladování však již během měření nebyly zaznamenány žádné změny soustavy. Stejně tak hodnota indexu vzorku 11 zpočátku postupně narůstala, při posledním měření ale byl pozorován výraznější pokles indexu. Na základě získaných hodnot tedy můžeme jako nejstabilnější označit vzorky 3 a 6, pro které nebyly zaznamenány žádné změny transmitance, a vzorek 7, pro který byla sice vlivem odstředování zjištěna změna v transmitančním profilu, ale ta byla velmi malá, a tedy neumožňující spolehlivě kvantifikovat stabilitu vzorku, např. pomocí indexu nestability. Změny transmitance nebyly zjištěny také pro vzorek 10, v tomto případě je však důvodem vysoká transparentnost vzorku. Jako nestabilní pak můžeme označit vzorek 12, pro který byla zjištěna nejvyšší hodnota indexu nestability, a vzorek 5, pro který byla zjištěna nejvýraznější destabilizace. Získáváme tedy stejný závěr jako pro vzorky skladované při teplotě 5 °C. Také indexy nestability jednotlivých vzorků jsou pro oba testy téměř totožné.

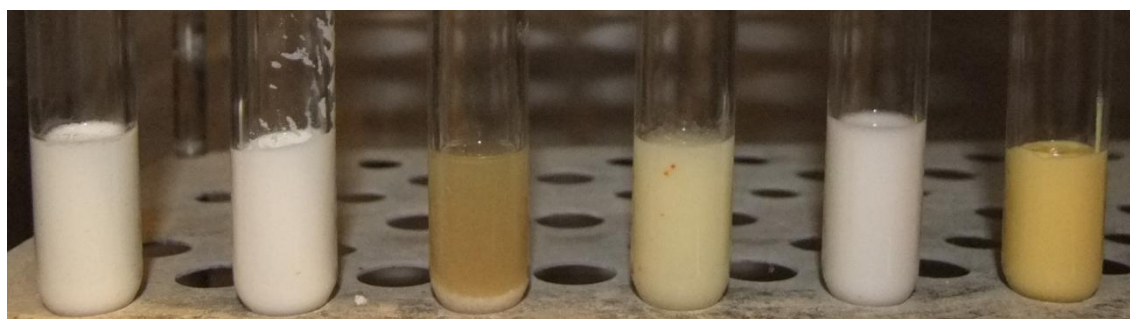
Tabulka 5: Index nestability pro sledování stability v čase při 25 °C; průměrné hodnoty z 3 měření; b.z. = beze změny

Vzorek	Doba skladování [den]	Index nestability [den ⁻¹]	Vzorek	Doba skladování [den]	Index nestability [den ⁻¹]
1	0	0,438±0,006	7	0	0,052±0,003
	30	0,424±0,026		30	0,056±0,012
	60	0,332±0,017		60	0,051±0,006
	90	0,365±0,009		90	0,046±0,006
2	0	0,090±0,009	8	0	0,068±0,002
	30	0,104±0,014		30	0,121±0,013
	60	0,107±0,012		60	0,251±0,004
	90	0,102±0,003		90	0,248±0,010
3	0	b.z.	9	0	0,149±0,006
	30	b.z.		30	0,254±0,035
	60	b.z.		60	b.z.
	90	b.z.		90	b.z.
4	0	0,480±0,002	10	0	b.z.
	30	0,403±0,019		30	b.z.
	60	0,289±0,016		60	b.z.
	90	0,205±0,073		90	b.z.
5	0	0,442±0,107	11	0	0,168±0,011
	30	0,262±0,014		30	0,215±0,030
	60	0,657±0,018		60	0,363±0,139
	90	0,744±0,015		90	0,102±0,001
6	0	b.z.	12	0	66,795±1,016
	30	b.z.		30	nezjištěno
	60	b.z.		60	nezjištěno
	90	b.z.		90	nezjištěno

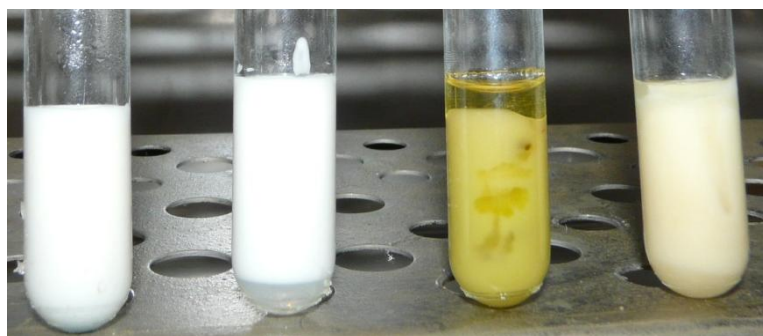
4.4 Sledování stability konvenční metodou

Cílem testu bylo na základě článku Stability Testing of Cosmetics [22] vyhodnotit dlouhodobou stabilitu vzorků. Článek udává, že takový produkt, který při vystavení teplotě 45 °C zůstane stabilní alespoň po dobu 3 měsíců, by měl vykazovat stabilitu při skladování při pokojové teplotě po dobu 2 let. Po dobu 3 měsíců tedy bylo sledováno, jak se vzorky za dané teploty mění v čase. Jako referenční sloužily vzorky umístěné v prostředí o teplotě 5 °C.

Během sledování bylo 6 vzorků vyhodnoceno jako nestabilní. Jedná se o vzorky 3, 8, 9, 11 a 12, u kterých bylo pozorováno rozdělení fází (viz *Obrázek 2*, resp. *Obrázek 3*), dále vzorek 4, u kterého bylo již čtvrtý den po umístění do sušárny pozorováno zežloutnutí (původní zabarvení vzorku bylo bílé), a ke konci testu byly na hladině vzorku pozorovány bubliny značící počínající nestabilitu. U vzorků 4 a 7 byla také zpozorována tvorba červených, respektive modrých skvrn. S největší pravděpodobností se však jedná o projev mikrobiologické nestability, což není tématem této práce. Z kosmetického hlediska lze jako nevyhovující označit vzorky 3, 4, 7, 8, 9, 11 a 12, tedy celkem sedm vzorků z dvanácti.



Obrázek 2: Vzorky 1–6 sledované dlouhodobě při 45 °C, 10. den



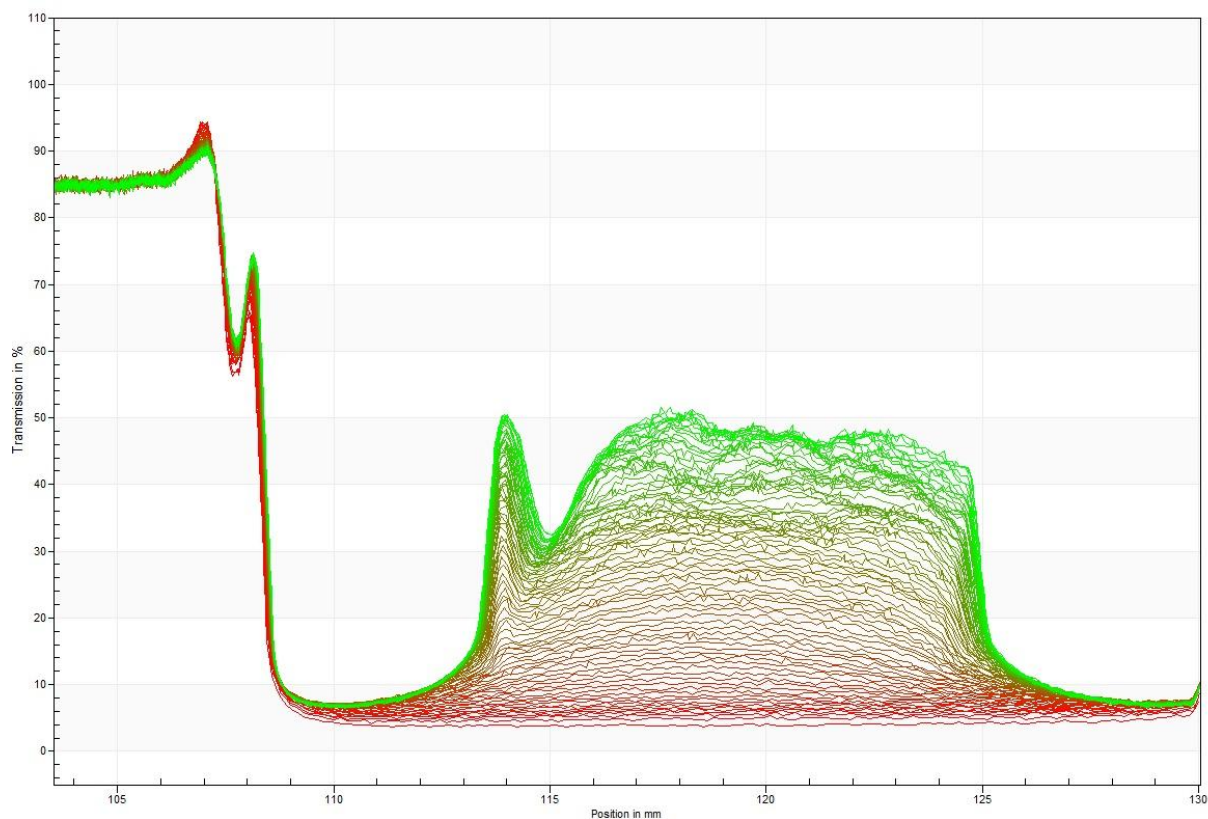
Obrázek 3: Vzorky 7–9, 11 sledované dlouhodobě při 45 °C, 79. den

4.5 Vliv teploty na stabilitu vzorků

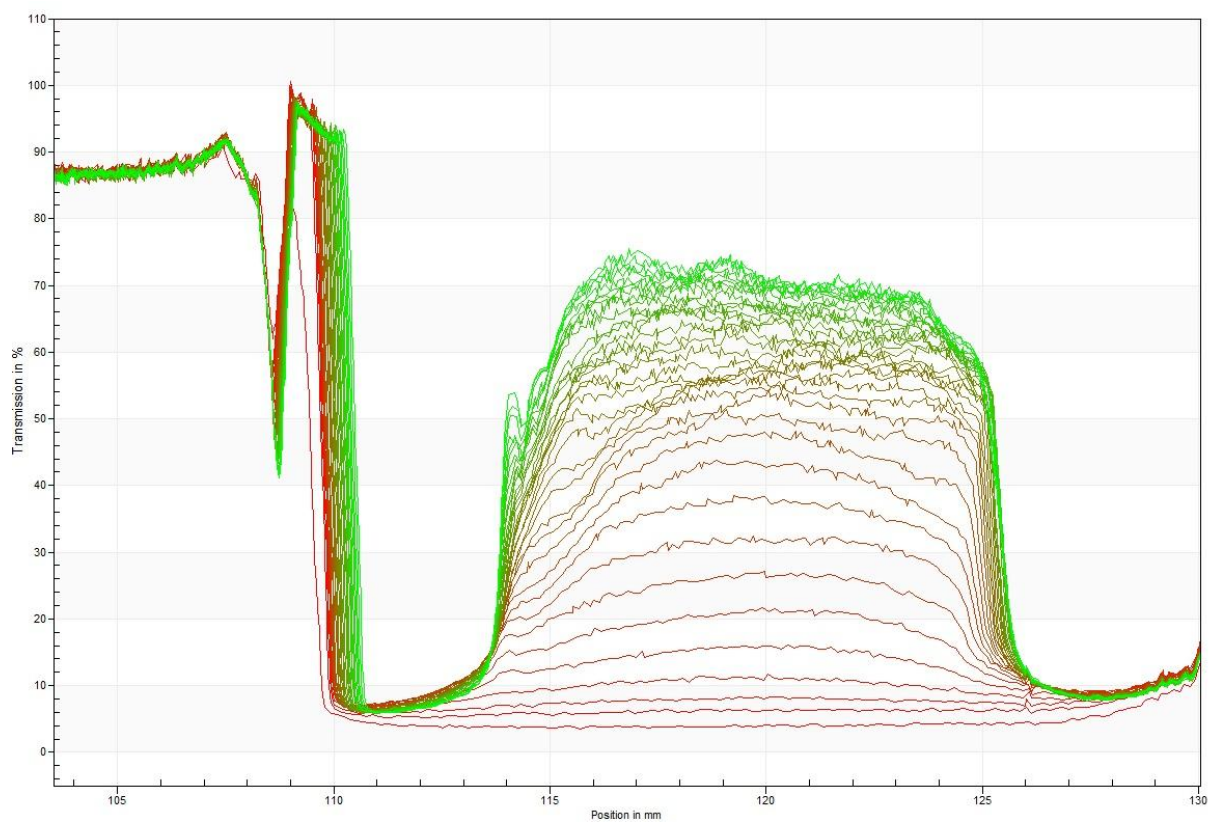
Na začátku testování byly v rámci optimalizace podmínek provedeny 2 testy, při kterých byly vzorky 1–6 vystaveny podmínkám 25 °C, 4 000 ot.min⁻¹ a 5 h, resp. 12 h. Při měření po dobu 5 hodin byl pozorován pouze náznak tvorby vodné vrstvy u dna kyvet vzorků 4 a 5. Při měření po dobu 12 hodin pak vykazovaly změny vzorky 1, 2, 4 a 5. Tyto změny byly v případě vzorku 1 a 2 poměrně nevýrazné, např. u vzorku 2 byl zaznamenán pouze jeden pík s transmitancí okolo 30 %. Tyto podmínky se tedy ukázaly být nedostatečné a nebyly dále aplikovány. Jako optimální se ukázalo měření po dobu 18 hodin.

Při vystavení vzorku 1 teplotě 25 °C bylo pozorováno rozdělování vzorku do 3 fází, kdy se u dna a těsně pod povrchem vzorku vytvářela vrstva sedimentu, mezi nimi se vytvářela vrstva vodná, viz *Obrázek 4*. Pík v poloze zhruba 108 mm pak značí tvorbu čiré olejové fáze na povrchu soustavy,

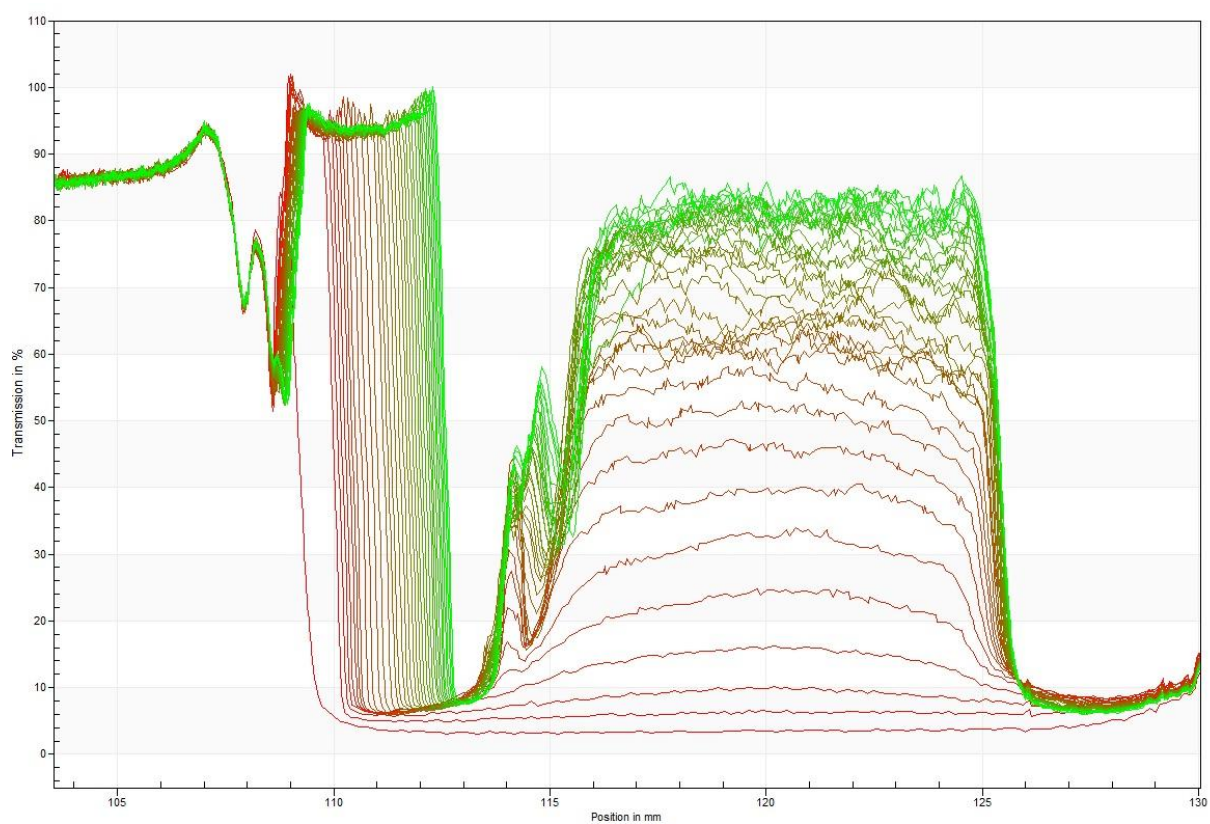
což ukazuje na probíhající koalescenci. Při zvýšených teplotách pak bylo zjištěno čerení vodné fáze, viz *Obrázek 5* a *Obrázek 6*. Transmittanční profily také ukazují na postupné čerení olejové fáze na povrchu soustavy, a tedy na postupující koalescenci částic. Během dlouhodobého vizuálního sledování vzorku při teplotách 5 °C, 25 °C a 45 °C nebylo toto dělení pozorováno.



Obrázek 4: Vzorek 1, 25 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15

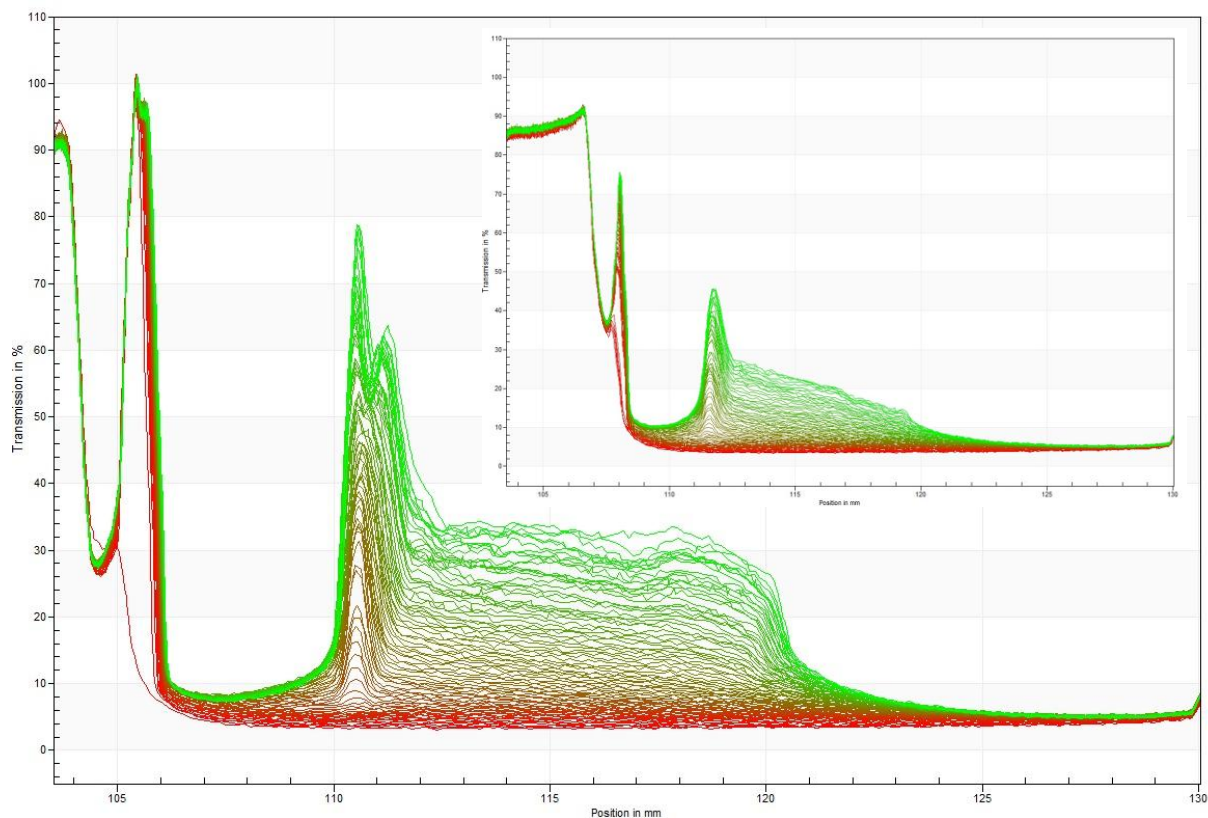


Obrázek 5: Vzorek 1, 35 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15

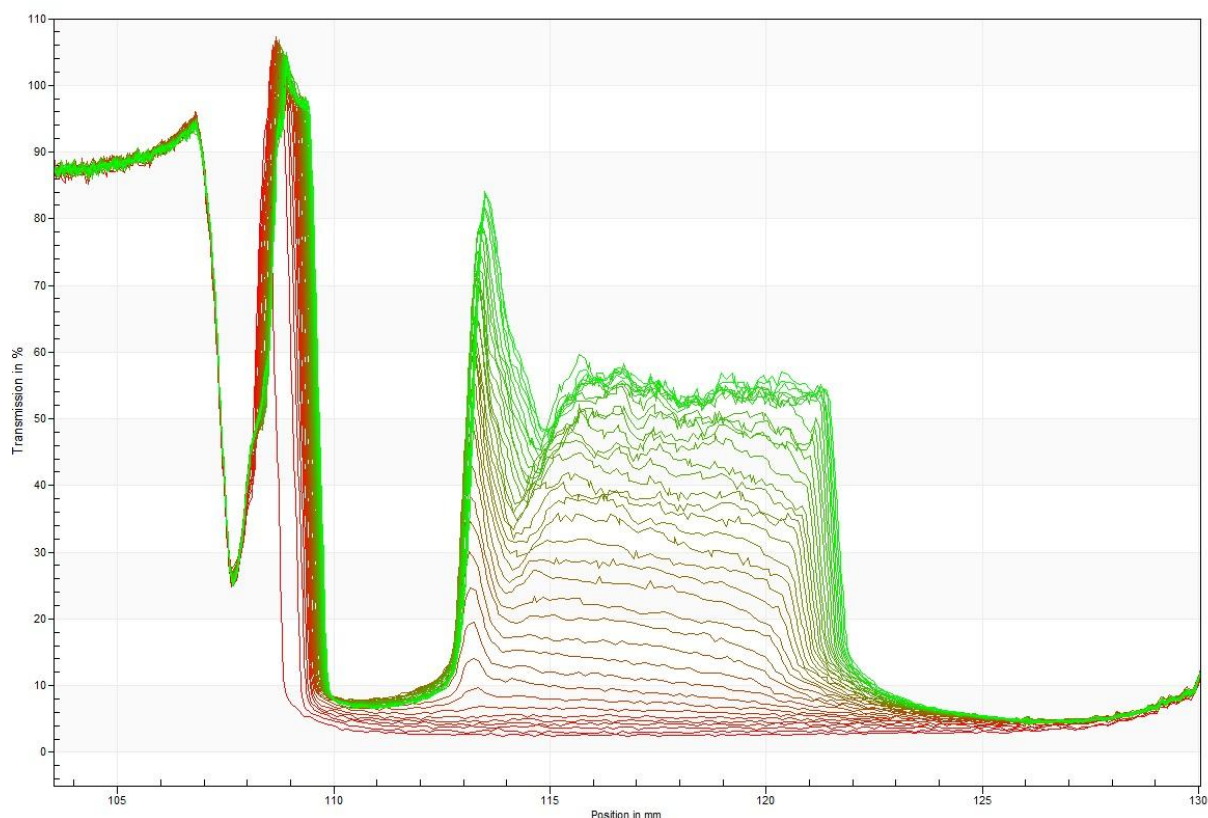


Obrázek 6: Vzorek 1, 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15

U vzorku 2 bylo také pozorováno rozdělení systému do 3 fází. V tomto případě je v transmitančních profilech zřetelný pík s maximální hodnotou transmitance. Transmitanční profil získaný pro měření při 25 °C ukazuje, že hodnota transmitance v oblasti vodné fáze postupně klesá směrem ke dnu kyvety. Toto ukazuje na postupné čerění fáze a tvorbu sedimentu (viz *Obrázek 7*). Z transmitančního profilu získaného pro měření při 35 °C je poté vidět, že dochází k vytvoření dvou oblastí v rámci vodné fáze, přičemž oblast na povrchu je čirá, pod ní je oblast zakalená. Při vystavení vzorku teplotě 45 °C docházelo k dalšímu čerění vodné fáze a k tvorbě čiré olejové fáze na povrchu soustavy, viz *Obrázek 8*. To značí, že stejně jako v případě vzorku 1 i zde probíhala koalescence. Ani v tomto případě nebyly během dlouhodobého vizuálního sledování vzorku při teplotách 5 °C, 25 °C a 45 °C zpozorovány žádné náznaky probíhající koalescence.



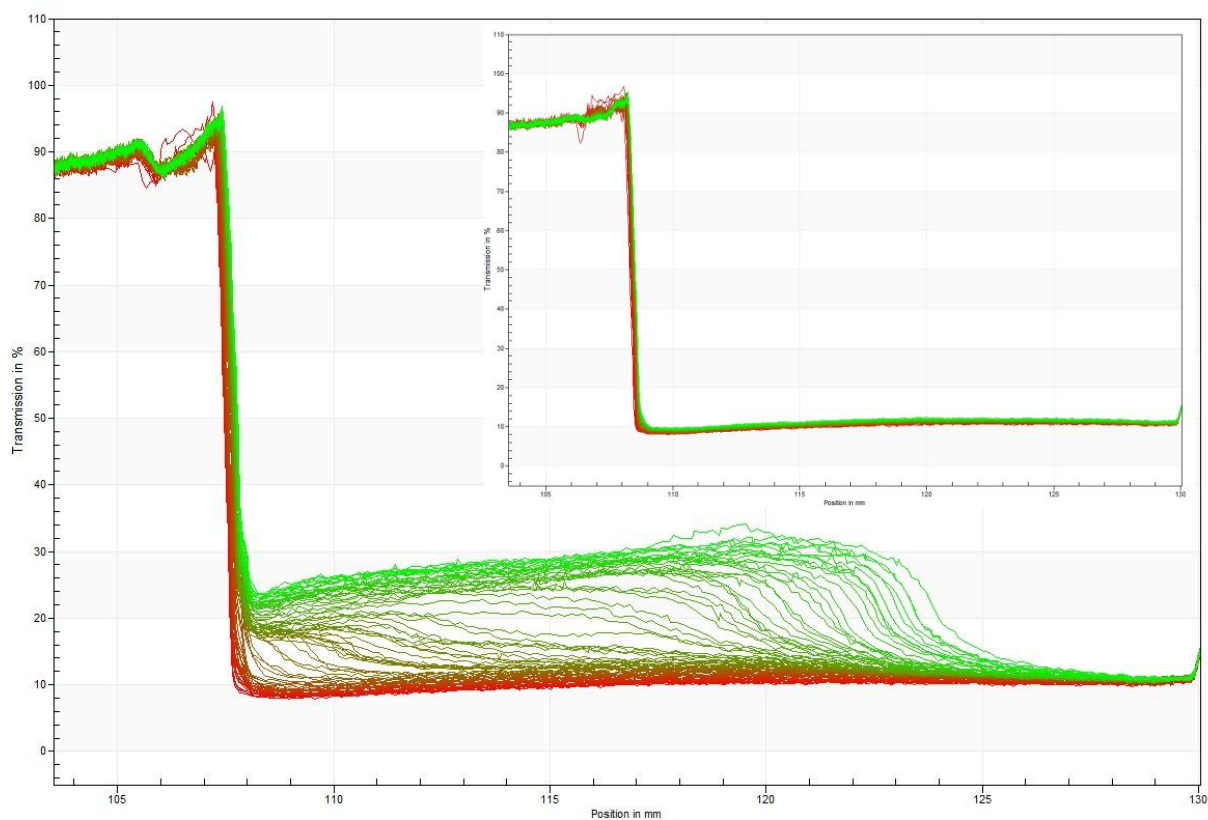
Obrázek 7: Vzorek 2, 35 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15; zmenšený obrázek představuje vzorek 2, 25 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15



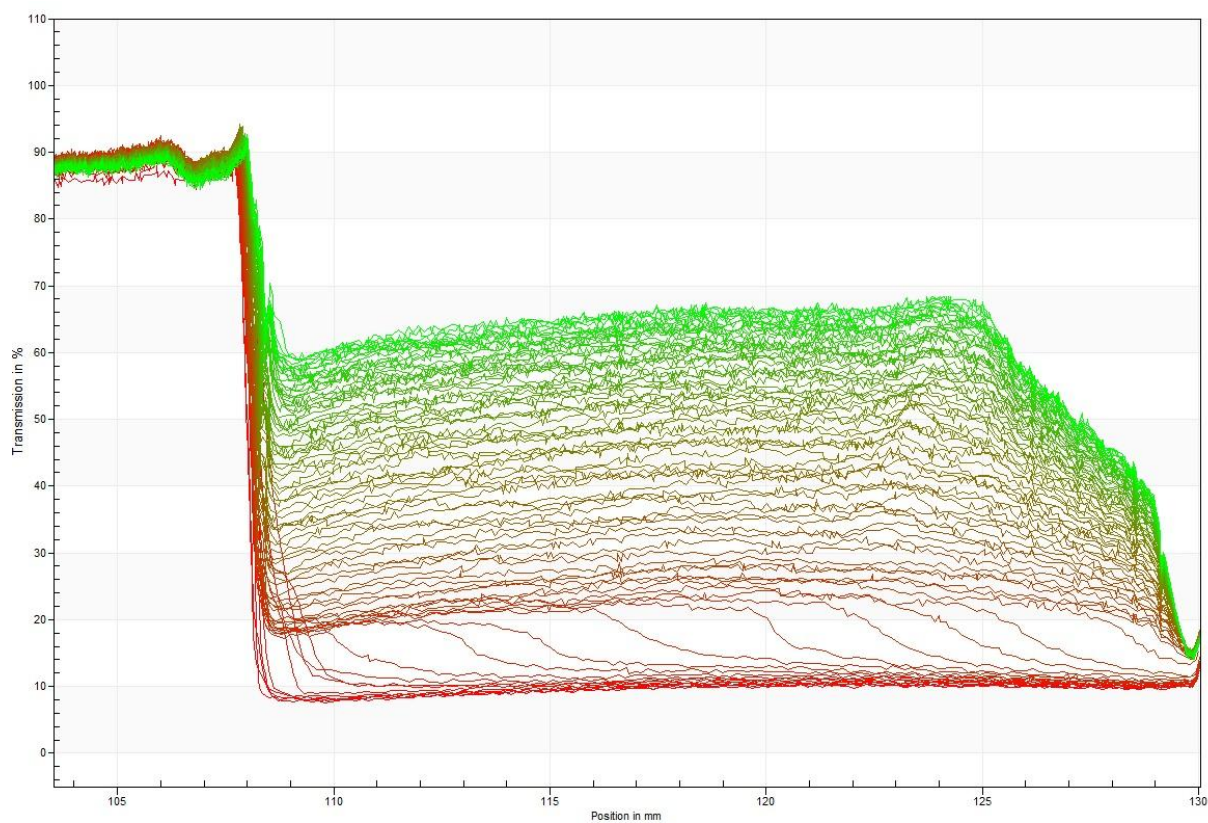
Obrázek 8: Vzorek 2, 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15

Při vystavení vzorku 3 podmínkám 25 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h nebyly pozorované žádné změny, vzorek se tedy jevil být naprosto stabilní (viz *Obrázek 9*). Až měření za vyšších teplot odhalila rozpadání vzorku do 2 fází, kdy se u dna kyvety vytvářela vrstva sedimentu, nad ní se postupně čeřila vrstva vodná (viz *Obrázek 10*). Transmittanční profil získaný pro teplotu 45 °C také ukazuje na sedimentaci hrubších částic. Tento jev byl s největší pravděpodobností vyvolán právě zvýšenou teplotou a ukazuje na krátkodobou stabilitu soustavy. Z jednotlivých křivek profilů můžeme pozorovat proces postupného usazování sedimentu a současného čeření vodné fáze.

Destabilizaci soustavy vlivem zvýšené teploty potvrzují i výše zmíněné testy. Během sledování stability při teplotách 5 °C a 25 °C byl tento vzorek vyhodnocen jako jeden z nejstabilnějších, při těchto teplotách nebyly zaznamenány žádné změny. Naopak při sledování stability při teplotě 45 °C byl vzorek vyhodnocen jako nestabilní, protože došlo k viditelnému rozdělení fází.

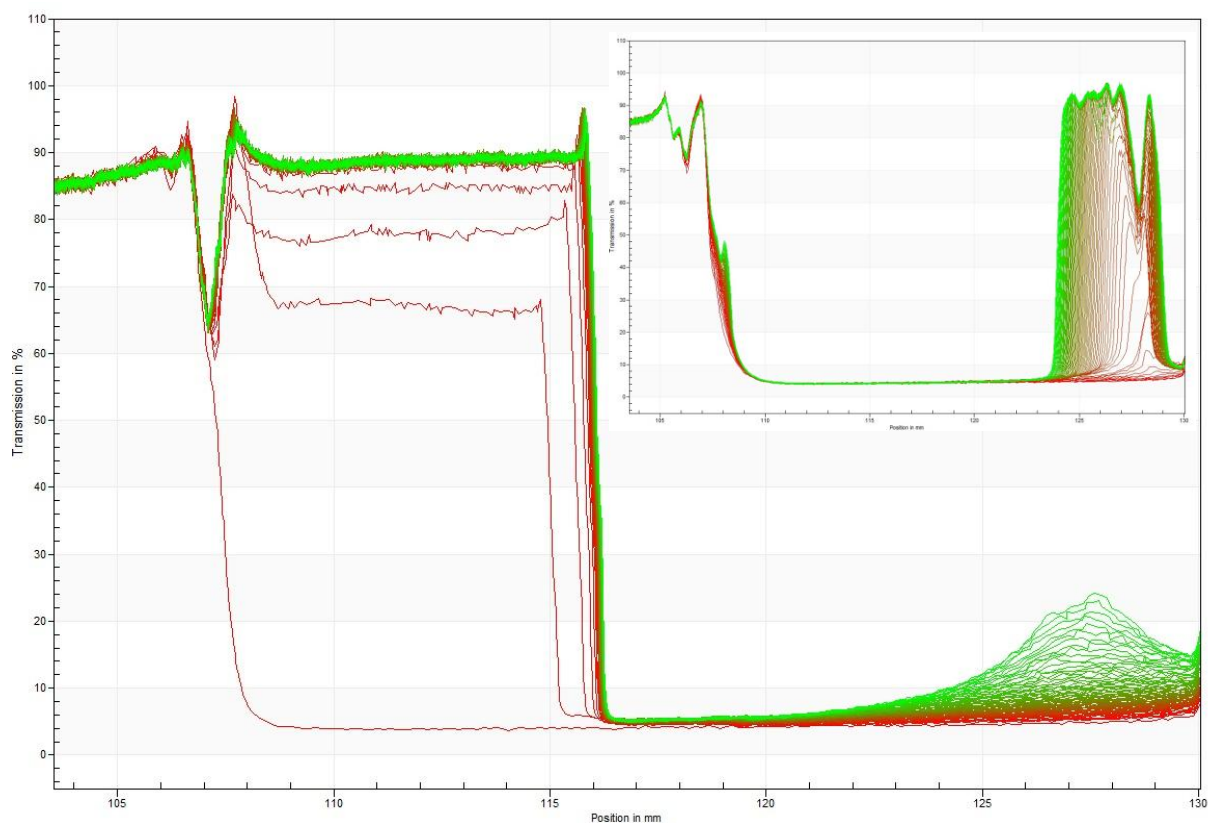


Obrázek 9: Vzorek 3, 35 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15; zmenšený obrázek představuje vzorek 3, 25 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15

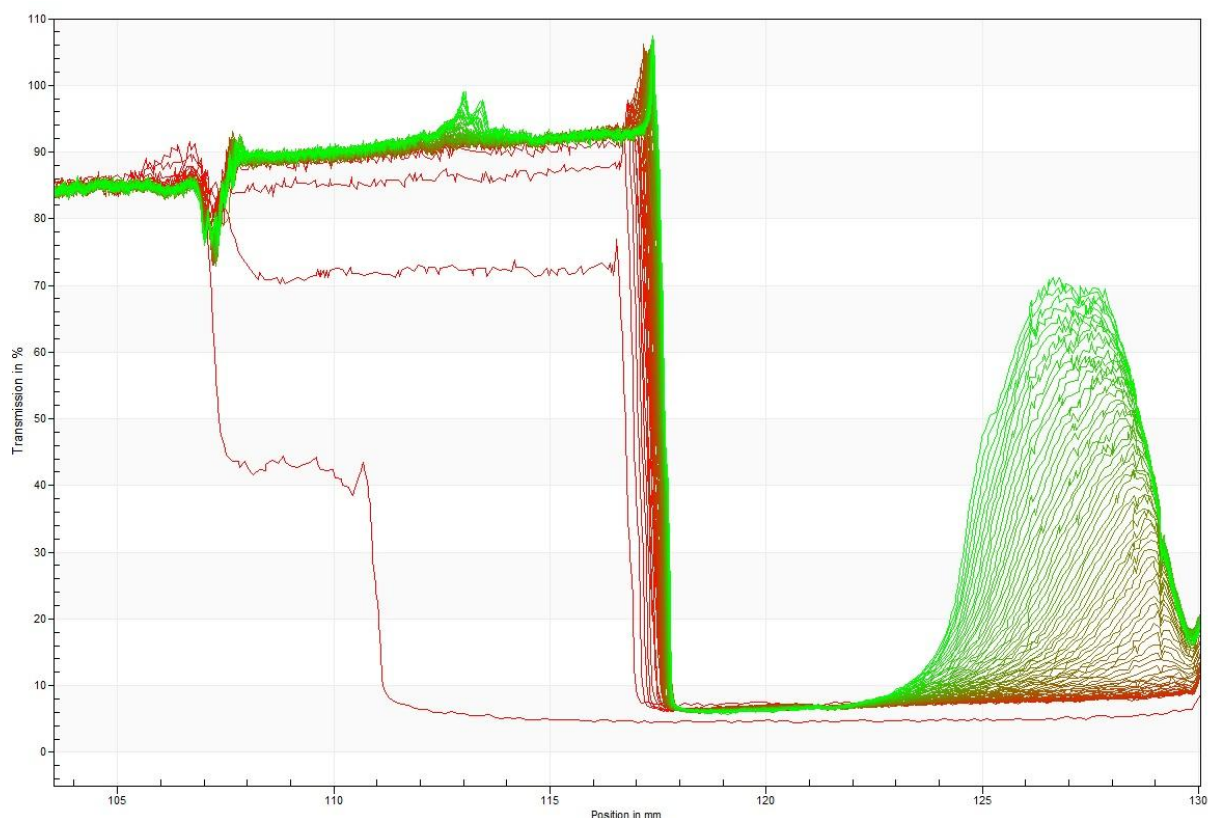


Obrázek 10: Vzorek 3, 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15

Při vystavení vzorku 4 po dobu 18 hodin frekvenci 4 000 otáček za minutu a teplotě 25 °C bylo zjištěno, že dochází k rozdělení systému do dvou fází, kdy se u dna nachází vodná fáze, nad ní je vrstva olejová (viz *Obrázek 11*). V transmitančním profilu je také vidět rostoucí pík v poloze zhruba 108,5 mm, který ukazuje na vytváření třetí fáze na povrchu vzorku. Vznik třetí fáze je pak jasně patrný v transmitančních profilech získaných při měření za zvýšených teplot, viz *Obrázek 11* a *Obrázek 12*. Tyto profily se od předchozího výrazně liší, což značí krátkodobou stabilitu soustavy. Z jednotlivých křivek získaných profilů je patrná rychlá sedimentace částic, kdy zpočátku docházelo k jejich akumulaci a po překročení prahové koncentrace začala probíhat zónová sedimentace a následně postupné stlačování částic. Sediment se tak čeril a postupně se u dna vytvářela vodná fáze. Při vyšší teplotě bylo pozorováno urychlení tohoto procesu. Tento vzorek lze tedy s ohledem na probíhající změny při 25 °C a při vyšších teplotách označit jako nestabilní. Tento závěr odpovídá výsledkům sledování stability při teplotách 5 °C a 25 °C. V případě vzorku, který byl dlouhodobě skladovaný v prostředí o teplotě 5 °C, došlo k oddělování vodné fáze na povrchu soustavy. Při teplotě 25 °C pak sice nedošlo k viditelnému rozdělení soustavy, avšak na základě zjištěných indexů nestability můžeme tento vzorek zařadit mezi méně stabilní, viz *Tabulka 5*. Index nestability vzorku ale postupně klesal, což ukazuje na postupnou rostoucí stabilitu v čase. K rozdělení jednotlivých fází vzorku nedošlo ani při skladování v sušárně, v tomto případě ale byl pozorován vznik barevných skvrn uvnitř soustavy a vzorek byl proto označen jako nevyhovující.

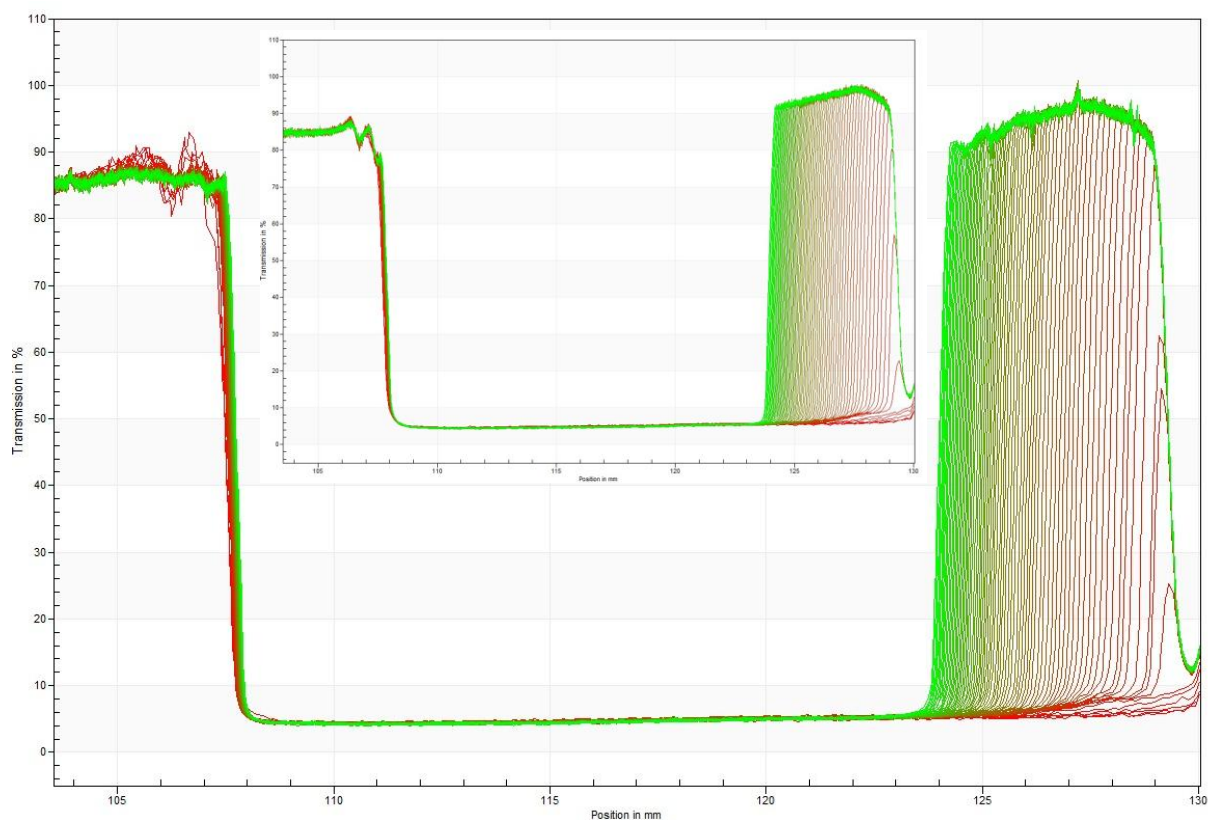


Obrázek 11: Vzorek 4, 35 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15; zmenšený obrázek představuje vzorek 4, 25 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15

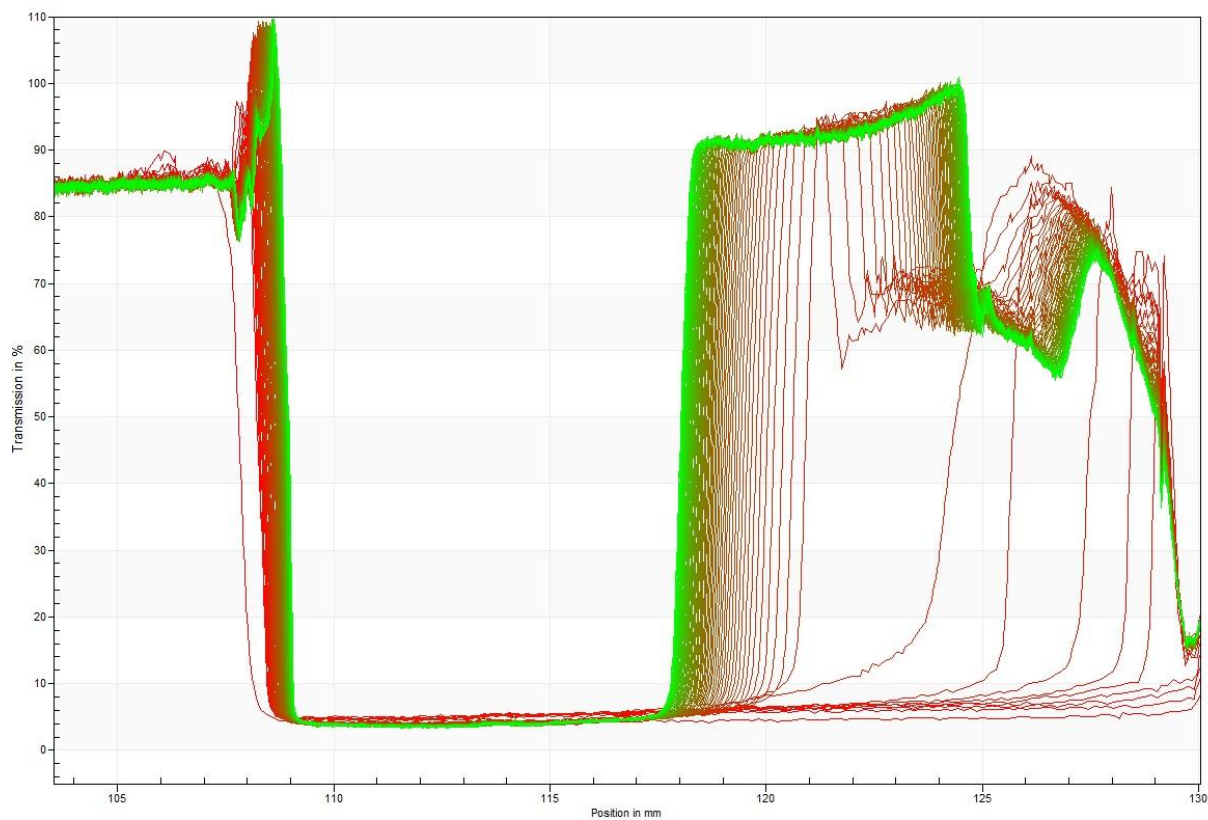


Obrázek 12: Vzorek 4, 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15

Vzorek 5 vykazoval během měření při teplotách 25 a 35 °C stejné chování, viz *Obrázek 13*. Docházelo k dělení do dvou fází, přičemž u dna se vytvářela čirá vodná vrstva, nad kterou se vytvářela vrstva sedimentu. Jednotlivé transmitanční křivky umožňují sledovat proces postupného rozšiřování vodné vrstvy. Z transmitančního profilu, který byl získán pro měření při teplotě 45 °C je patrné značné rozšíření vodné vrstvy, která je však u dna výrazněji zakalená (viz *Obrázek 14*). Jednotlivé křivky tohoto profilu ukazují stejně jako u vzorku 4 na změnu velikosti částic vlivem destabilizace vyvolané zvýšenou teplotou a na následnou zónovou sedimentaci. Vzorek tedy s největší pravděpodobností nebude vykazovat dlouhodobou stabilitu. Stejný závěr byl získán také během sledování stability při teplotách 5 °C a 25 °C, kdy sice nebylo sledováno pozorovatelné dělení fází, ale pomocí indexu nestability byla zjištěna nejvýraznější destabilizace v čase, viz *Tabulka 4* a *Tabulka 5*. Rozdělování fází soustavy ale nebylo pozorováno ani během sledování v sušárně a vzorek byl tedy v tomto případě označen jako stabilní.

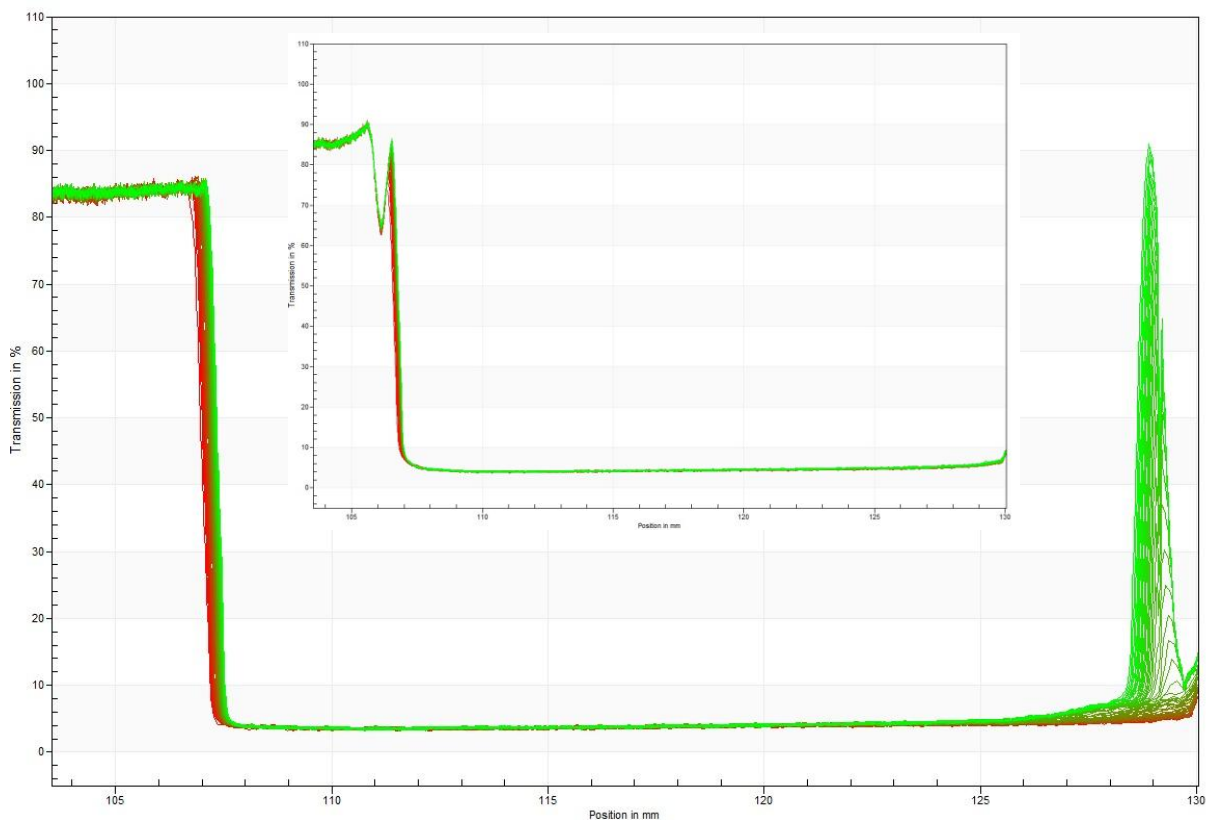


Obrázek 13: Vzorek 5, 35 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15; zmenšený obrázek představuje vzorek 5, 25 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15



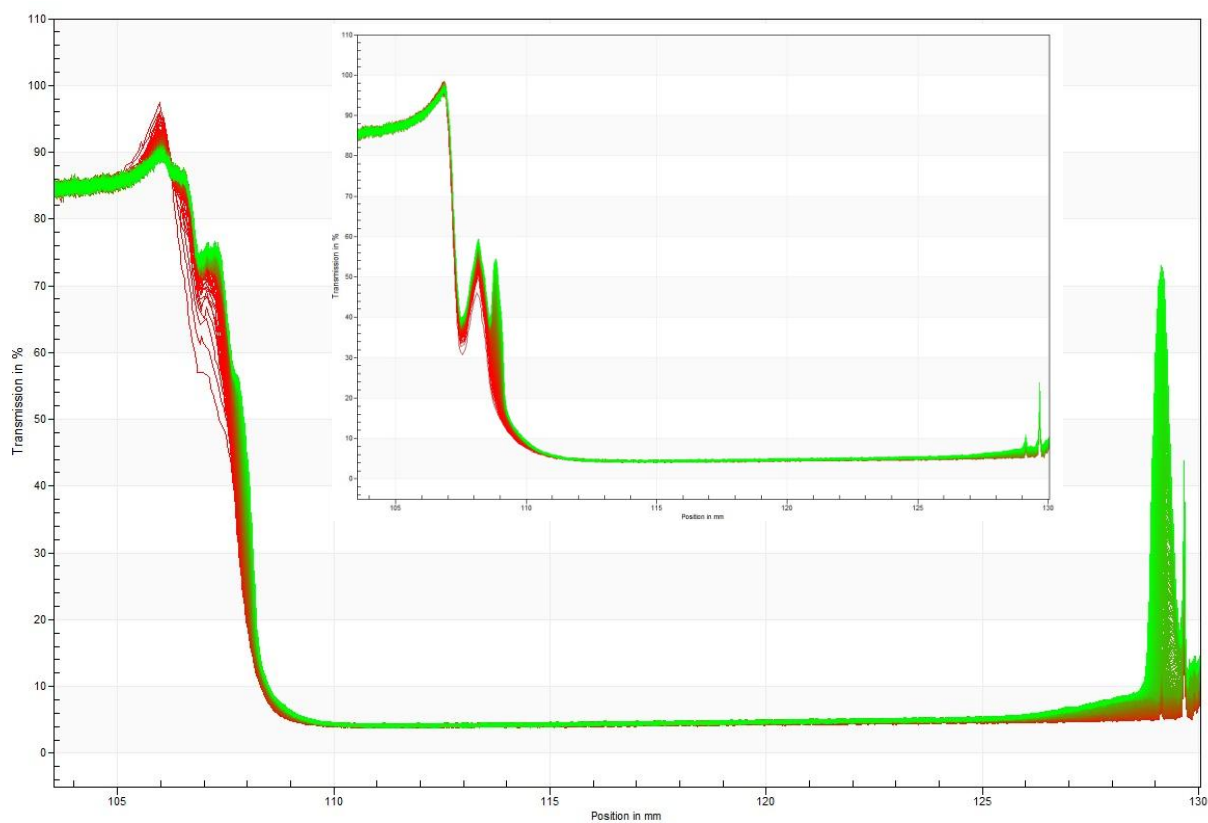
Obrázek 14: Vzorek 5, 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15

Vystavením vzorku 6 měření při 25 a 35 °C nebylo dosaženo žádných pozorovatelných změn soustavy (viz *Obrázek 15*). Vzorek se tedy jevil být stabilní. Až při zvýšení teploty na hodnotu 45 °C byla zpozorována první změna tohoto vzorku, kdy došlo k vytvoření vodné vrstvy u dna kyvety. Vykázání pouze takové poměrně nepatrné změny při takto náročných podmínkách svědčí o značné stabilitě vzorku. Stabilitu vzorku potvrzují také předchozí testy, kdy nebyly zaznamenány žádné pozorovatelné změny ani změny v transmitančních profilech.

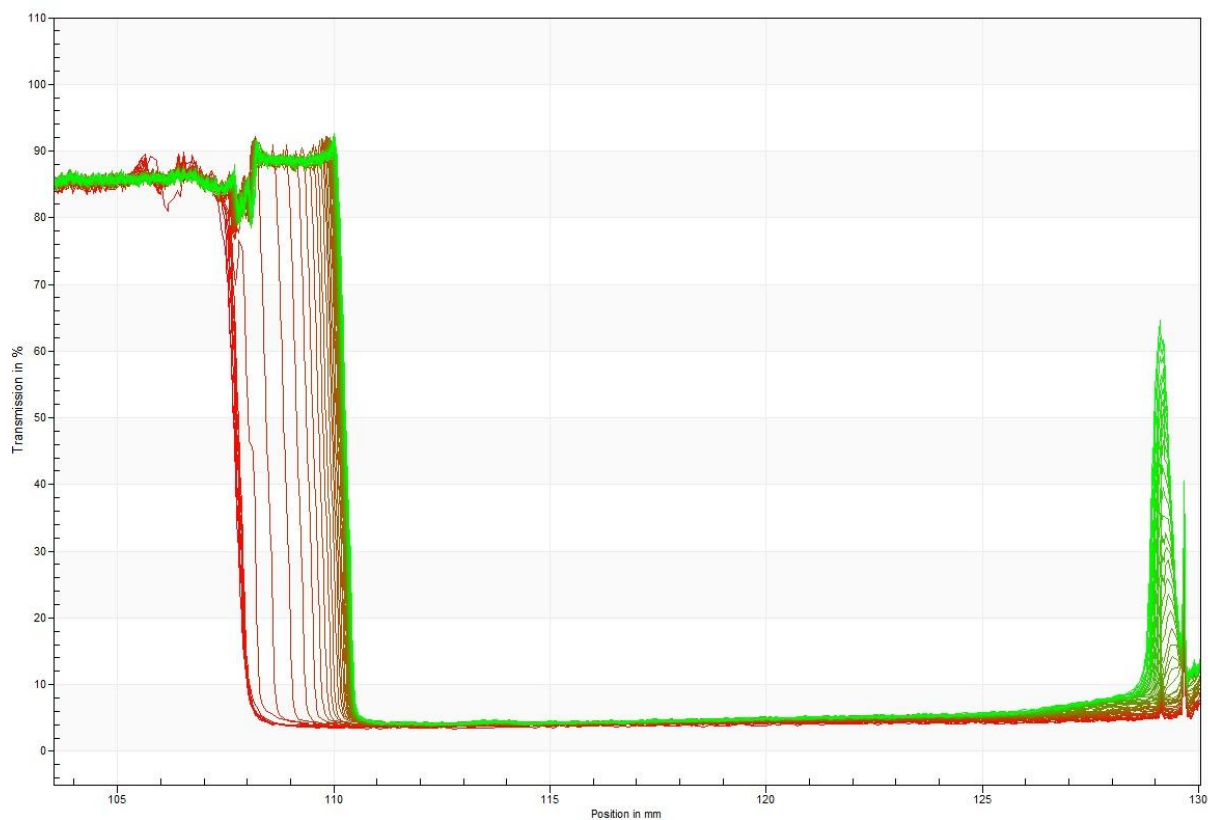


Obrázek 15: Vzorek 6, 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15; zmenšený obrázek představuje vzorek 6, 25 °C, resp. 35 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h

Vzorek 7 vykazoval při měření za teploty 25 °C poměrně nepatrný náznak tvorby vodné vrstvy u dna kyvety a olejové vrstvy na povrchu, viz *Obrázek 16*. Dělení do těchto fází se pak výrazněji projevilo při měření za vyšších teplot, *Obrázek 17*. Jednotlivé křivky profilu získaného pro měření při 45 °C ukazují na zónovou sedimentaci v oblasti olejové vrstvy a umožňují pozorovat postupné čerení vodné fáze. Výraznější rozdělování soustavy na jednotlivé fáze při zvýšené teplotě bylo prokázáno také předchozími testy. Během dlouhodobého sledování vzorku při teplotách 5 °C a 25 °C se soustava zdála být stabilní, čemuž také odpovídaly nízké a téměř neměnné hodnoty indexu nestability. Až během skladování vzorku v sušárně bylo pozorováno rozdělování fází.



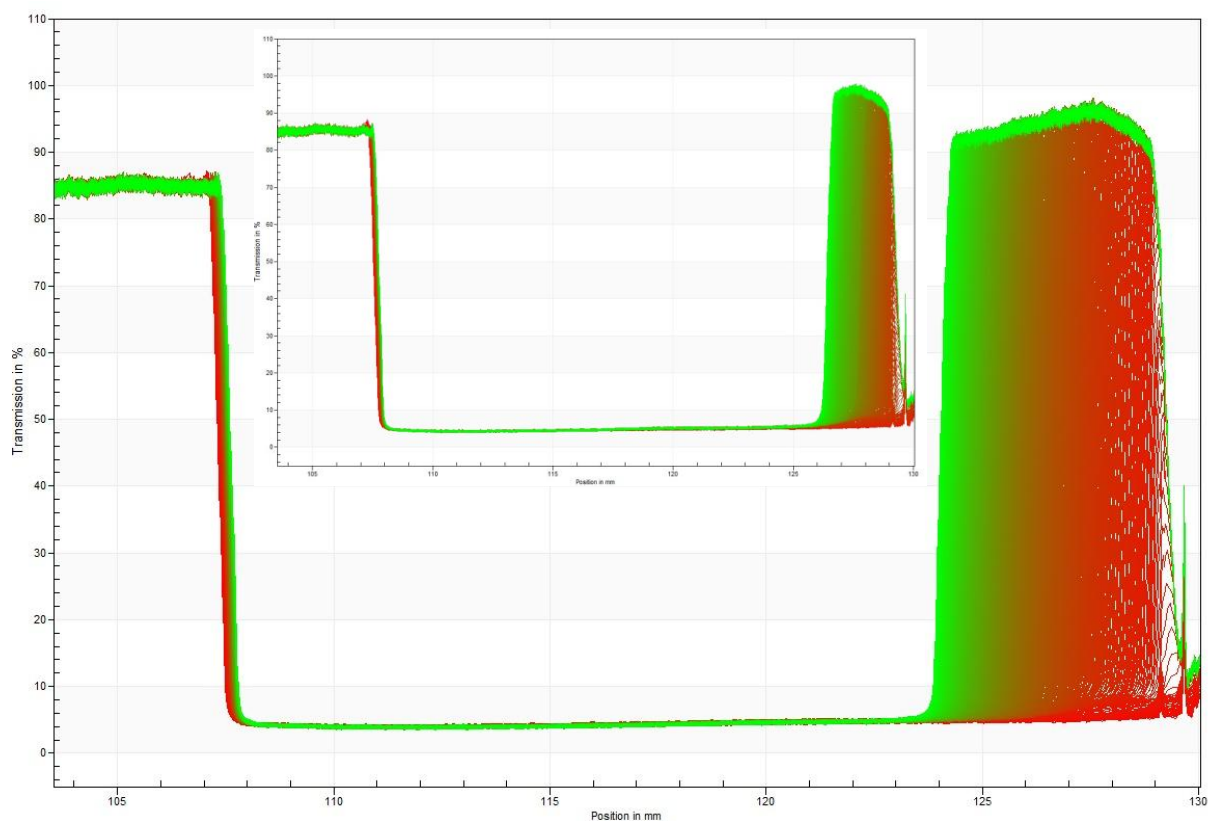
Obrázek 16: Vzorek 7, 35 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h; zmenšený obrázek představuje vzorek 7, 25 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h



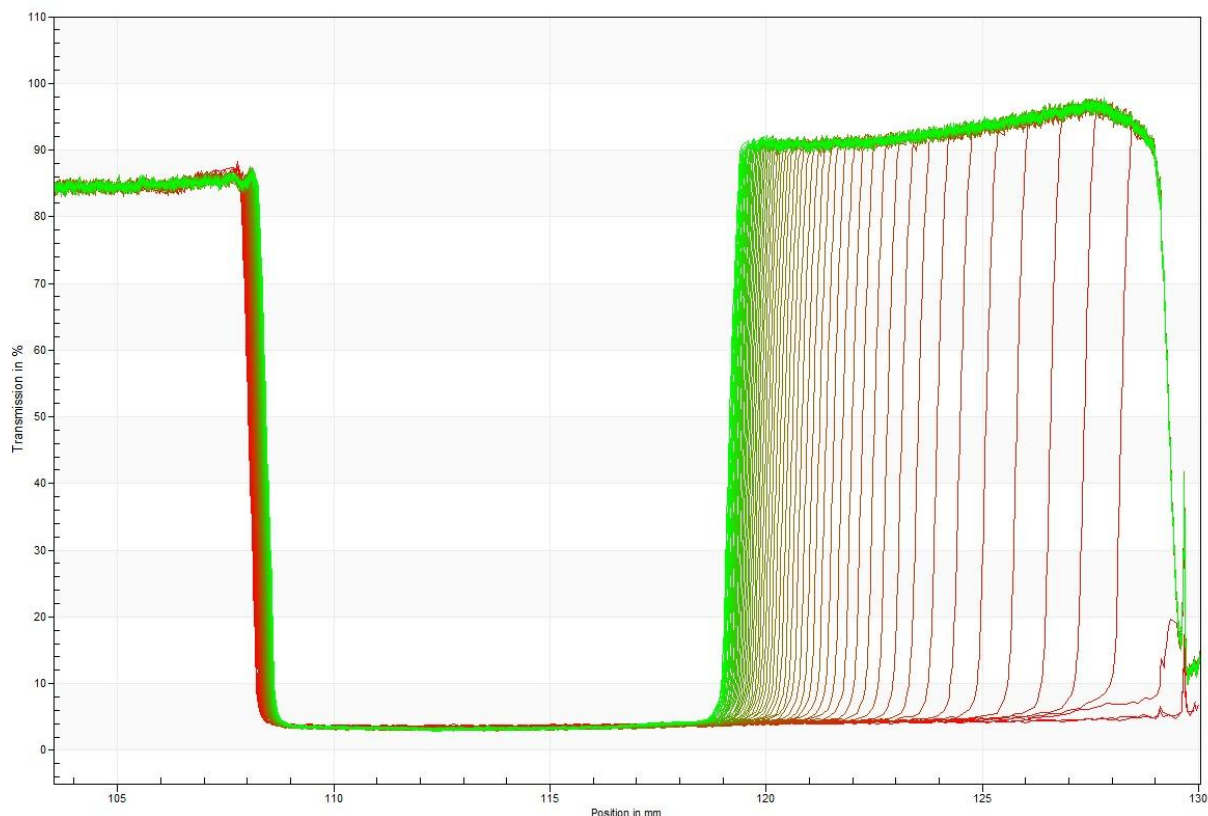
Obrázek 17: Vzorek 7, 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15

Při měření vzorku 8 bylo pozorováno dělení soustavy do dvou fází, kdy se u dna kyvety tvoří vodná fáze, nad ní pak vrstva sedimentu, viz *Obrázek 18*. Při použití vyšších teplot je možné pozorovat postupné čerění vodné fáze a současné stlačování vrstvy sedimentu, viz *Obrázek 19*. Jednotlivé křivky transmitančních profilů ukazují na zónovou sedimentaci, která poukazuje na síťovou strukturu částic.

Stejné chování vzorku bylo zjištěno také pomocí výše uvedených testů. Dělení soustavy do dvou fází bylo pozorováno také během skladování v sušárně. Během sledování za nižších teplot sice dělení zjištěno nebylo, ale rostoucí indexy nestability soustavy ukazují na postupnou destabilizaci v čase, viz *Tabulka 5*.

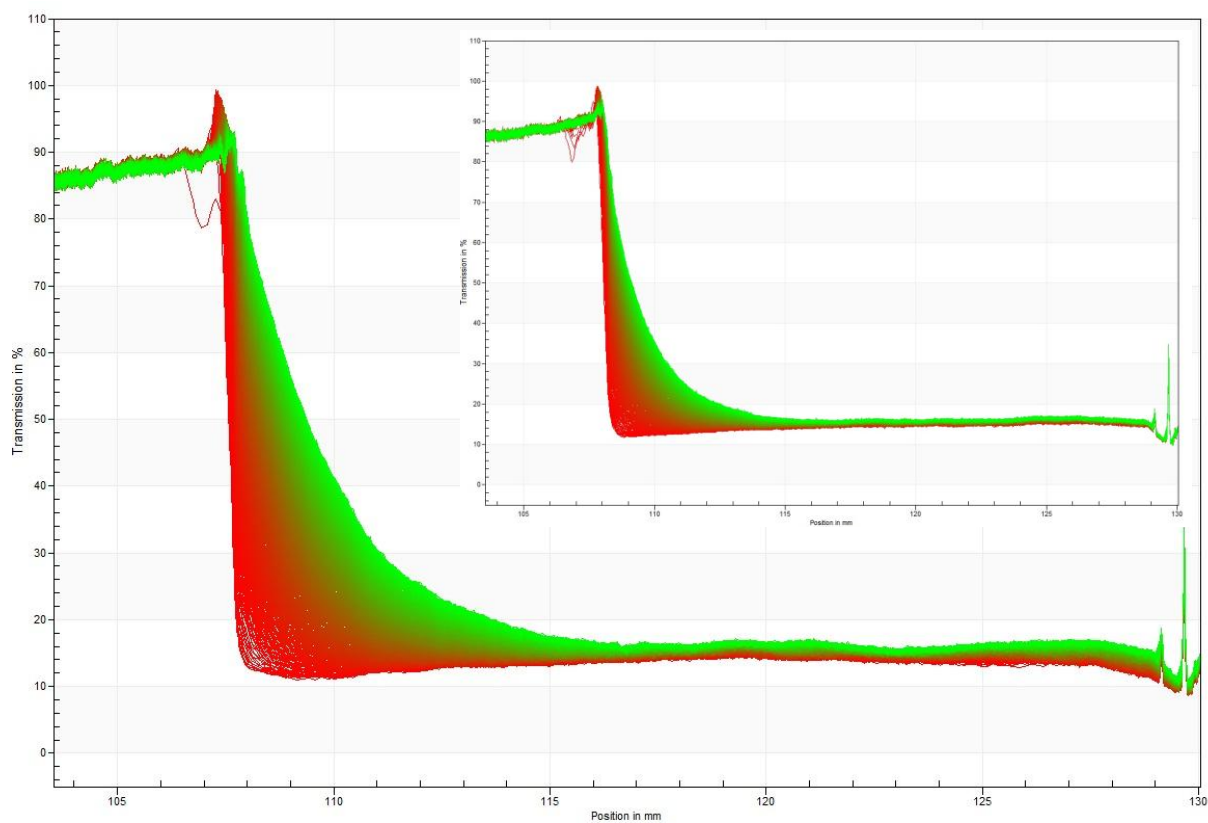


Obrázek 18: Vzorek 8, 35 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h; zmenšený obrázek představuje vzorek 8, 25 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h

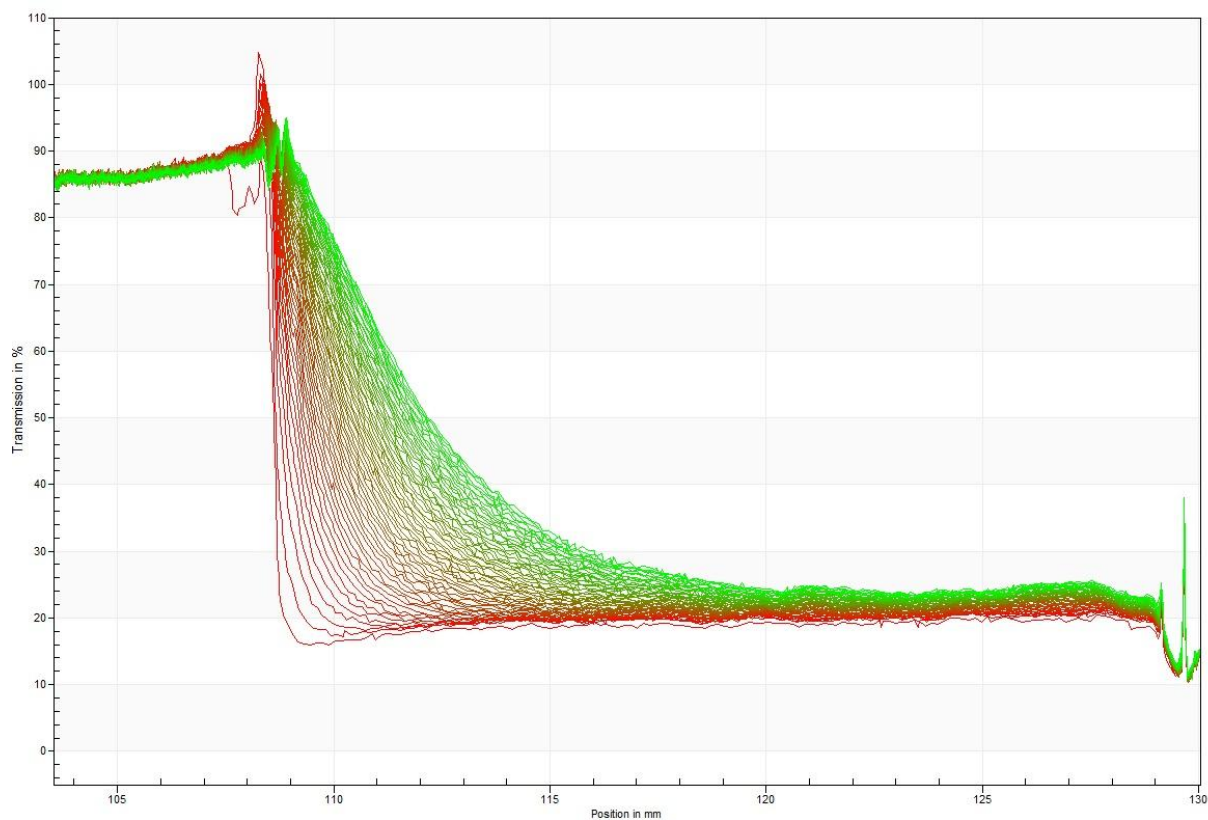


Obrázek 19: Vzorek 8, 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15

V případě vzorku 9 bylo během měření pozorováno rozpadání soustavy do dvou fází. Na povrchu vzorku docházelo k postupnému čerění olejové fáze, pod touto vrstvou se vytvářel sediment. Při měření za teplot 25 °C a 35 °C bylo dosaženo téměř stejného výsledku, viz *Obrázek 20*. Při teplotě 45 °C pak bylo pozorováno výraznější rozdělení soustavy, viz *Obrázek 21*. Jednotlivé křivky profilu získaného pro měření při 45 °C ukazují na postupnou sedimentaci. Destabilizaci vlivem zvýšené teploty odpovídají i výsledky předchozích testů, kdy během sledování soustavy při teplotách 5 °C a 25 °C nedošlo k viditelnému rozdělení soustavy a na základě indexů nestability byla soustava řazena mezi stabilnější, viz *Tabulka 4* a *Tabulka 5*. Během uchovávání vzorku v sušárně se však rozdělování jednotlivých fází viditelně projevilo.

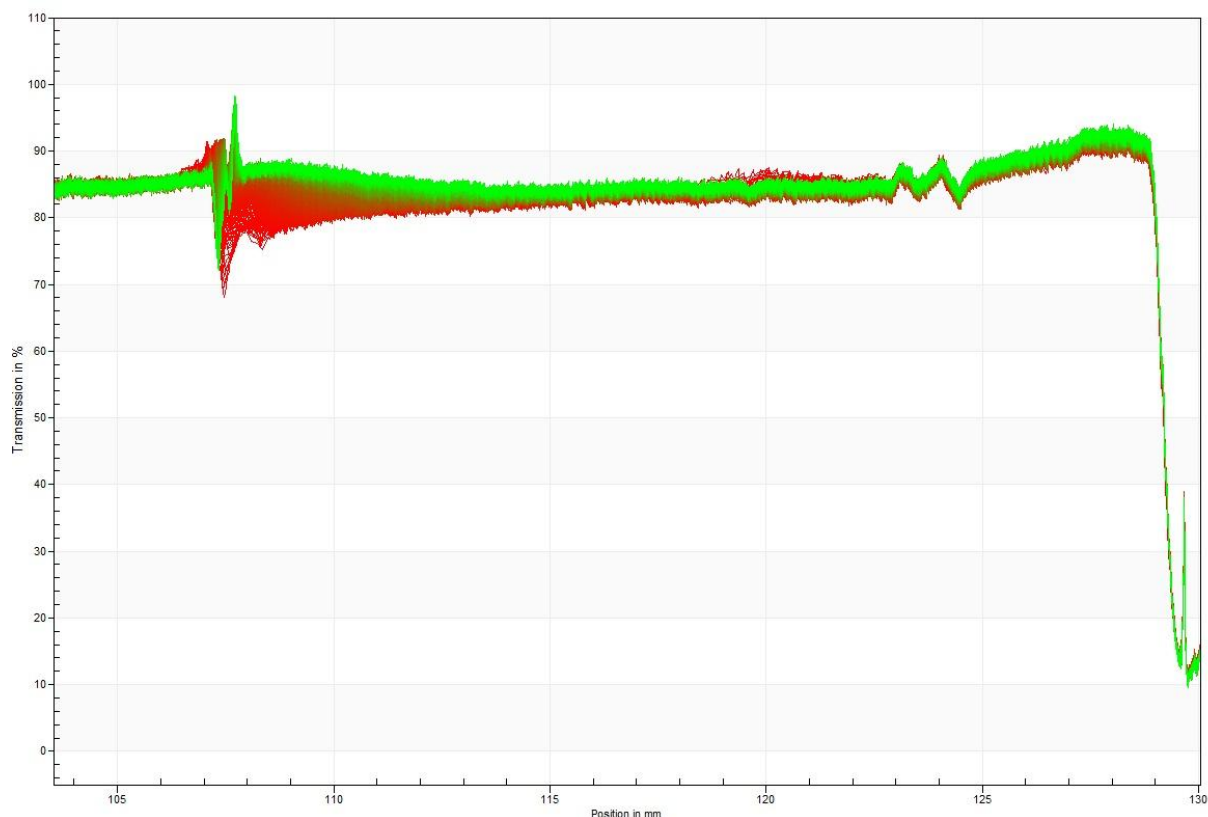


Obrázek 20: Vzorek 9, 35 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h; zmenšený obrázek představuje vzorek 9, 25 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h



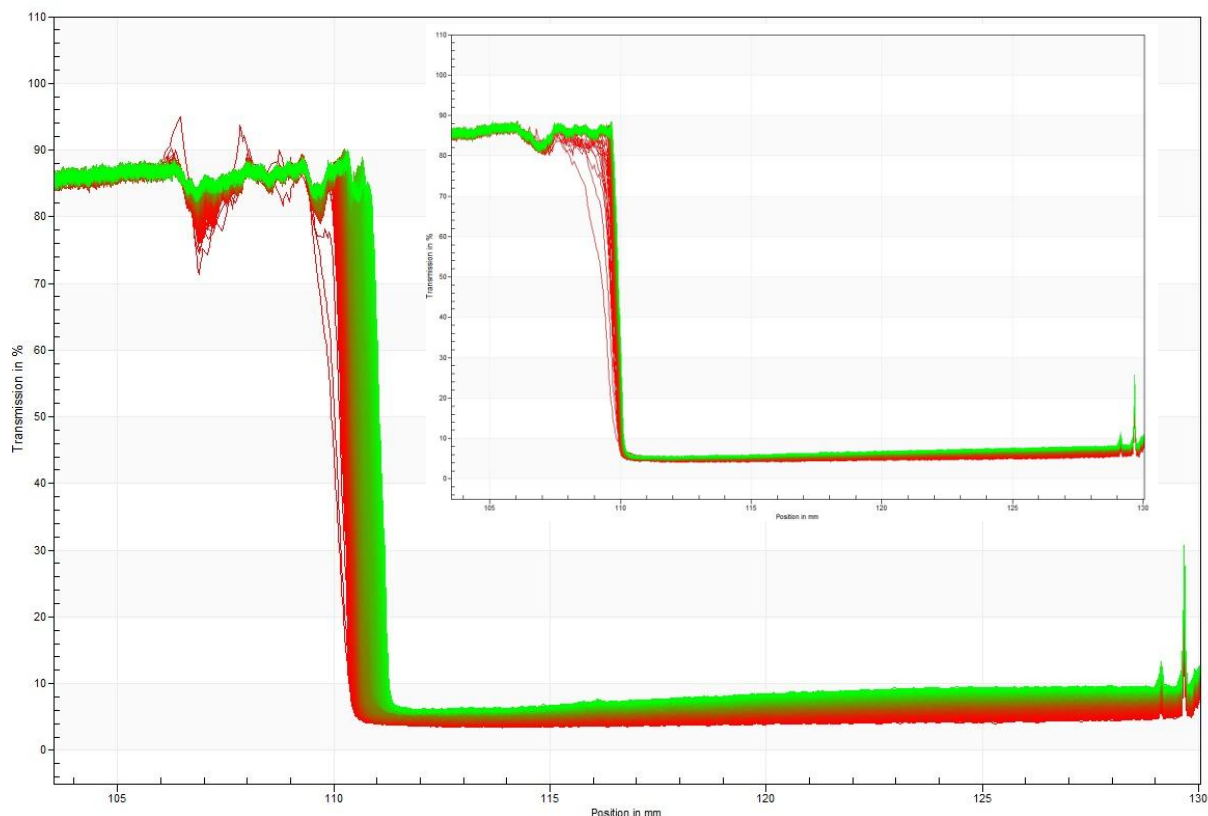
Obrázek 21: Vzorek 9, 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15

Při měření vzorku 10 nebyly za námi použitých podmínek zaznamenány žádné změny transmitance, viz *Obrázek 22*. Vzorek je vysoce transparentní a z toho důvodu není přístroj LUMiSizer schopný zaznamenat případné změny soustavy. Přístroj LUMiSizer je tedy nevhodný pro hodnocení fyzikální stability tohoto vzorku.



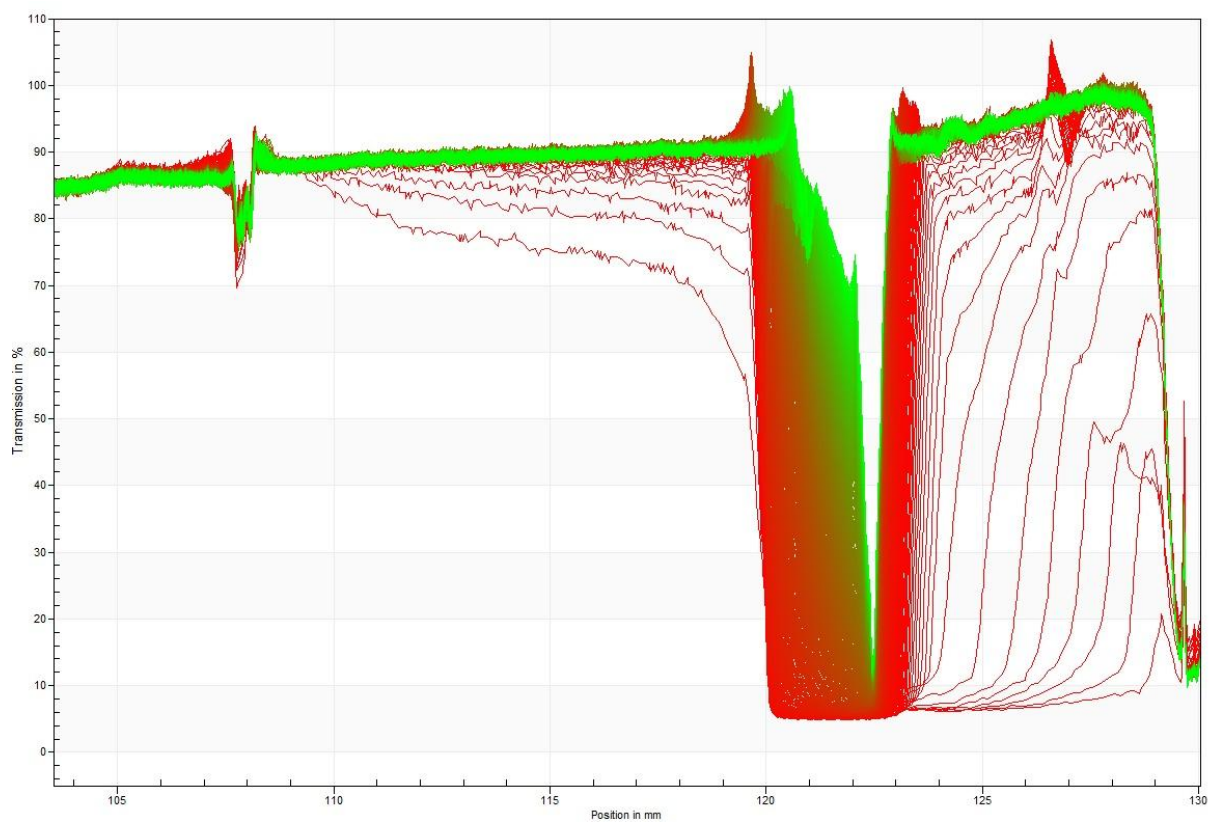
Obrázek 22: Vzorek 10, 25 °C, resp. 35 °C, resp. 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h

Vzorek 11 vykazoval při vystavení námi použitým podmínkám poměrně nevýrazné změny. Jednotlivé profily ukazují na vytváření tenké vodní vrstvy na povrchu soustavy a na zónovou sedimentaci. Dělení soustavy bylo pro měření za teplot 25 °C a 35 °C téměř nepozorovatelné, zřetelněji se projevilo až při měření za teploty 45 °C, viz *Obrázek 23*. Zónová sedimentace pak poukazuje na síťovou strukturu částic ve vzorku. Vykázání pouze takových nepatrných změny při takto náročných podmínkách ukazuje na stabilitu vzorku. Tomuto tvrzení odpovídají výsledky sledování soustavy při 5 °C a 25 °C, kdy nebylo pozorováno dělení fází a na základě indexů nestability zjištěných při těchto teplotách byl pak vzorek řazen mezi stabilnější, viz *Tabulka 4* a *Tabulka 5*. Viditelné dělení fází pak bylo pozorováno až během uchovávání vzorku v sušárně.

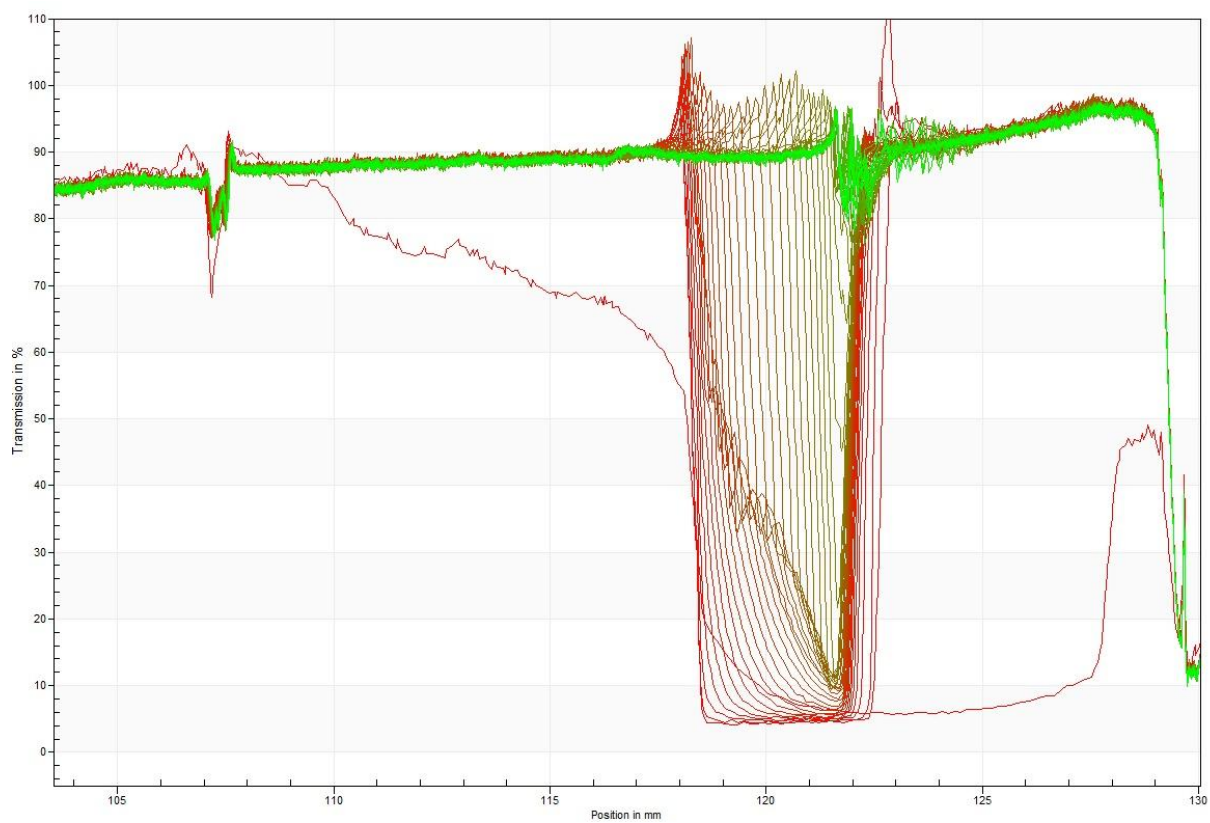


Obrázek 23: Vzorek 11, 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h; zmenšený obrázek představuje vzorek 11, 25 °C, resp. 35 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h

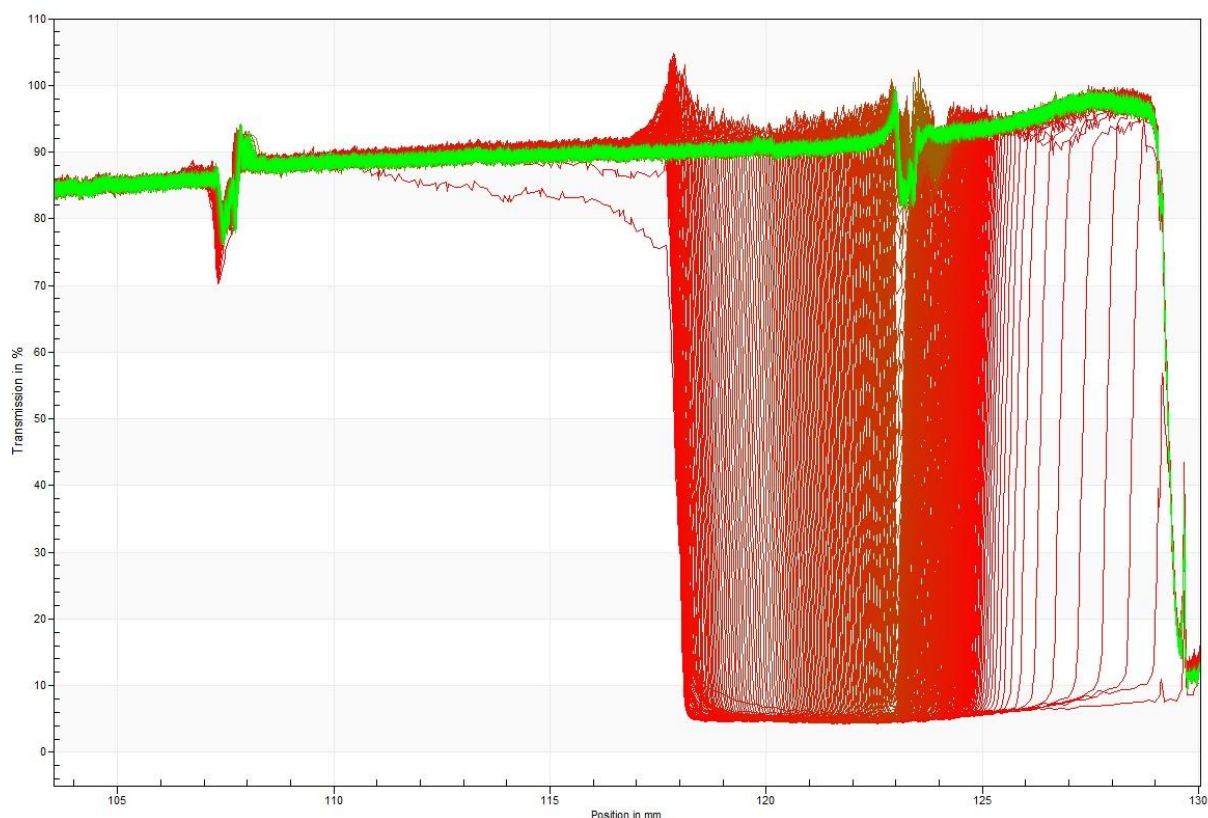
V případě vzorku 12 bylo pozorováno neobvyklé chování. Měření při teplotě 25 °C ukazuje na rozdělování soustavy do tří fází, kdy se u dna tvoří vodná vrstva, na povrchu vzorku vrstva olejová a uprostřed se vytváří sediment, viz *Obrázek 24*. Z jednotlivých křivek tohoto profilu je vidět, že docházelo ke změně velikosti částic. Z profilu získaného pro měření při teplotě 35 °C pak vidíme, že se vodná i olejová fáze rozšířily, zatímco vrstva sedimentu postupně zanikla, viz *Obrázek 25*. Z průběhu jednotlivých křivek tohoto profilu je také patrné, že probíhala postupná sedimentace. Měření při 45 °C pak ukázalo na další rozšiřování olejové vrstvy na úkor vodné fáze, viz *Obrázek 26*. Měření tedy potvrdilo, že vzorek 12 je značně nestabilní.



Obrázek 24: Vzorek 12, 25 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h



Obrázek 25: Vzorek 12, 35 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15



Obrázek 26: Vzorek 12, 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h

Pro jednotlivá měření byla za účelem kvantifikace míry stability stanovena hodnota indexu nestability vzorků, viz *Tabulka 6*. Jak již bylo zmíněno, obecně platí, že čím menší je index nestability, tím je soustava stabilnější. Ze zjištěných hodnot je patrné, že index nestability roste s rostoucí teplotou měření. S rostoucí teplotou tedy klesá stabilita vzorků. Jedinou výjimkou je nestabilní vzorek 12, pro který byla zjištěna klesající hodnota indexu s rostoucí teplotou, tento vzorek se tedy stává stabilnější za vyšší teploty. I přes to ale byly pro tento vzorek zjištěny nejvyšší hodnoty indexu nestability. Narůstající hodnoty indexů, včetně změn v transmitančních profilech, byly očekávané, protože, jak již bylo zmíněno výše, zvýšení teploty urychluje procesy vedoucí k destabilizaci soustavy. Z tohoto důvodu jsou také pro hodnocení dlouhodobé stability vzorků nejvhodnější hodnoty indexů, které byly získané pro měření při teplotě 45 °C.

Porovnáním jednotlivých hodnot indexů nestability můžeme říci, že největší stabilitu vykazuje vzorek 6. Pro tento vzorek byla zjištěna minimální hodnota indexu nestability i pro měření při teplotě 45 °C, což ukazuje na dlouhodobou stabilitu. Dále můžeme mezi stabilnější zařadit vzorky 9 a 11. Naopak jako nejméně stabilní můžeme označit vzorky 4, 5 a 12, pro které byly zjištěny nejvyšší hodnoty indexu nestability. Tento závěr se shoduje s výsledky získanými pro sledování stability při teplotách 5 °C a 25 °C, kdy při pohledu na jednotlivé indexy nestability můžeme také vzorky 6, 9 a 11 zařadit mezi stabilnější, vzorky 4, 5 a 12 mezi méně stabilní, viz *Tabulka 4* a *Tabulka 5*. Při vizuálním sledování vzorků v sušárně ale byly vzorky 9 a 11 označeny jako nestabilní, naopak u vzorku 5 nebyly pozorované žádné změny a vzorek byl tedy označen jako vyhovující.

Tabulka 6: Index nestability pro sledování vlivu teploty na stabilitu vzorků; průměr z 3 měření; b.z. = beze změny; * odchylku nebylo možné stanovit

vzorek	teplota [°C]	index nestability [den ⁻¹]	vzorek	Teplota [°C]	index nestability [den ⁻¹]
1	25	0,451±0,000	7	25	b.z.
	35	1,236±0,034		35	0,036±0,010
	45	2,162±0,231		45	0,452±0,010
2	25	0,102±0,017	8	25	0,111±0,004
	35	0,300±0,007		35	0,510±0,0120
	45	0,450±0,014		45	1,787±0,003
3	25	0,022±0,003	9	25	0,145±0,005
	35	0,059±0,005		35	0,237±0,012
	45	0,678±0,035		45	0,385±0,042
4	25	0,244±0,051	10	25	b.z.
	35	17,126±1,107		35	b.z.
	45	12,843±0,139		45	b.z.
5	25	0,259±0,108	11	25	b.z.
	35	0,314±0,054		35	0,146±0,002
	45	2,938±0,333		45	0,177±0,000
6	25	b.z.	12	25	82,936±0,471
	35	b.z.		35	73,890*
	45	0,022±0,002		45	60,958±0,508

4.6 Cykly zmrazení-tání

Cílem testu bylo na základě článku Cosmetic Stability Test – Freeze Thaw Cycles [26] vyhodnotit dlouhodobou stabilitu vzorků.

Po proběhnutí prvního cyklu zmrazení-tání byly na základě vizuálního hodnocení vyloučeny vzorky 8, 10 a 12, u kterých došlo k oddělení jednotlivých fází. Ostatní vzorky nevykazovaly viditelné změny. Po skončení druhého cyklu pak byly zjištěny vizuální změny dalších čtyř vzorků. Na povrchu vzorku 1 byl pozorován vznik olejových kapiček. U vzorku 5 byl zjištěn náznak tvorby vodné vrstvy u dna vialky. V případě vzorků 7 a 11 došlo ke snížení viskozity, ale nebyla pozorována separace fází. Protože u žádného vzorku nedošlo k jednoznačnému oddělení fází, ale byly pozorovány jen náznaky změn, byly vzorky podrobeny i závěrečnému cyklu zmrazení-tání. Po skončení tohoto cyklu byly na základě vizuálního hodnocení označeny jako stabilní pouze vzorky 6 a 9. Také velice nízké a v podstatě konstantní hodnoty indexů nestability, které byly zjištěny pro jednotlivé cykly, vypovídají o neměnnosti těchto soustav v průběhu celého testu. Po průběhu posledního cyklu byl ale v transmitančním profilu vzorku 6 zjištěn pík značící tvorbu vodné fáze u dna vialky. Tento projev mírné destabilizace soustavy se však neodráží v hodnotě indexu nestability, což potvrzuje, že takto malé změny transmitance neumožňují spolehlivě kvantifikovat stabilitu vzorku pomocí indexu nestability. Je tedy vhodné kombinovat metody kvantifikace míry stability se sledováním průběhu transmitančních profilů. Transmitanční profily získané po průběhu jednotlivých cyklů pro vzorek 9 pak ukazovaly na tvorbu olejové fáze na povrchu vzorku, ale jejich průběh se výrazně neměnil. Vzorek 9 tedy neprojevoval destabilizaci vlivem vystavení střídavým teplotám. Pro vzorek 3 byla také zjištěna velice nízká a téměř konstantní hodnota indexu. Tento vzorek nebyl vyhodnocen jako stabilní na základě vizuálního hodnocení, kdy se vrchní část vzorku zdála být méně viskózní, než zbytek objemu. Toto mohl být projev probíhající sedimentace, nebo jen důsledek stékání vodních par, které kondenzovaly na stěnách vialky. V transmitančních profilech ale nebyly zaznamenány žádné

změny. Pro přesnější zjištění, zda v soustavě během jednotlivých cyklů probíhají destabilizační procesy, byl pro vzorek test zahrnující dva cykly opakován, viz 3.2.6. Ani vyhodnocením druhého testu nebyly zjištěny změny v transmitančních profilech a hodnoty indexu nestability byly taktéž nízké a v podstatě neměnné. Na základě těchto zjištění tedy můžeme vzorek 3 také označit jako stabilní. Je tedy patrné, že vizuální hodnocení je velice subjektivní a při malých změnách soustavy také značně nepřesné. Pro vzorek 1 byly zjištěny taktéž téměř neměnné (avšak téměř nejvyšší) indexy nestability, také průběh transmitančních profilů se během testu nelišil. Při vizuálním hodnocení vzorku ale byla po druhém i po třetím cyklu pozorována tvorba žlutých olejových kapek na povrchu i v objemu vzorku, což značí destabilizaci soustavy. Vzorek byl tedy opět vystaven dvou cyklům pro přesnější sledování změn uvnitř soustavy. Při vyhodnocení druhého testu však bylo zjištěno, že transmitanční profily i indexy nestability se pro vzorky odebrané z vrchní, prostřední a spodní části soustavy výrazněji neliší. Chování vzorku 1 se tedy v průběhu testu také neměnilo. V případě vzorku 2 sice nebyla během vizuálního hodnocení pozorována separace fází, ale v místech, kde vzorek ulpěl na stěně vialky, docházelo k tvorbě sraženin. Mírná destabilizace vzorku však byla patrná z průběhu transmitančních profilů a byla také kvantitativně potvrzena. Při vizuálním hodnocení vzorku 4 po třetím cyklu se zdálo, že na povrchu soustavy je vyšší viskozita a opacita než v objemu. Nepatrné destabilizaci také odpovídá mírně zvýšená hodnota indexu nestability a průběh transmitančních křivek jednotlivých profilů. Transmitanční profily vzorku se výrazně lišily od profilů získaných pro výše uvedené testy. Byly zjištěny dva píky s maximy v poloze zhruba 120 mm a 128 mm. Po prvních dvou cyklech byl tvar těchto píků téměř shodný, po průběhu třetího cyklu však došlo k jejich výraznějšímu rozšíření. Vzorek 4 tedy vykázal destabilizaci vlivem střídavých teplot. V případě vzorku 5 byl po průběhu třetího cyklu pozorován náznak tvorby vodné fáze u dna vialky, vizuálně se tedy vzorek jevil být stejný, jako po druhém cyklu. Tvorba vodné fáze byla také potvrzena transmitančními profily, jejichž průběh byl však po všechna 3 měření stejný. Hodnoty indexu nestability pak ukazují na mírnou stabilizaci soustavy po třetím cyklu. Toto hodnocení opět dokazuje, že je vhodné při hodnocení vzorků vzít v úvahu jak průběh transmitančních profilů, tak i metodu kvantifikace míry stability. Při vizuálním hodnocení vzorku 7 po třetím cyklu se zdálo, že u dna se vytváří vodná vrstva a viskozita soustavy postupně vzrůstá směrem k povrchu vzorku. To by ukazovalo na destabilizaci soustavy po provedení závěrečného cyklu. Transmitanční profily zjištěné po jednotlivých cyklech pak vykazovaly výrazně odlišný průběh, přičemž po třetím cyklu již nebyly zjištěny žádné změny transmitance. Toto nezvyklé chování bylo důvodem opětovného vystavení vzorku dvěma cyklům pro přesnější sledování probíhajících procesů v soustavě. Opět byla již z transmitančních profilů zjištěna destabilizace, která byla také kvantitativně potvrzena. Porovnáním profilů, které byly získané pro vzorky odebrané na povrchu, uprostřed a u dna soustavy, bylo zjištěno, že destabilizace probíhá ode dna k povrchu vzorku. Při vizuálním hodnocení vzorku 11 se zdálo, že se na povrchu soustavy tvoří vodná vrstva, což by ukazovalo na mírnou destabilizaci. Tomu také odpovídá nepatrný vzrůst hodnoty indexu nestability. Pro přesnější sledování průběhu destabilizace byl pro vzorek 11 opakován test o dvou cyklech. Z hodnot indexu nestability je patrné, že destabilizace probíhala shora dolů ke dnu vialky. Pozorované změny transmitance však byly minimální a i hodnoty indexu nestability byly velice nízké, což nasvědčuje, že se i přes pozorovanou změnu jedná o stabilní soustavu.

Jako nejméně stabilní vzorky můžeme na základě cyklů zmrazení-tání označit vzorky 8, 10 a 12, které se rozdělily na jednotlivé fáze již po prvním cyklu. Destabilizace soustavy pak byla pozorována také pro vzorky 2, 4 a 7. Jako nejstabilnější se pak jevily být vzorky 6 a 9, pro které nebyla vizuálně sledována žádná změna, a dále vzorek 3, který byl sice na základě vizuálního hodnocení označen jako nestabilní, destabilizace však byla následně pomocí přesnějšího prostudování chování vzorku během cyklů vyvrácena. Aplikací konvenční metody získáváme stejné výsledky pro vzorky 4, 7, 8, 6 a 12. Vzorek 10 byl ale konvenční metodou vyhodnocen jako stabilní. Rozdílné výsledky získáváme také pro vzorky 3 a 9, u kterých v sušárně došlo k viditelnému rozdělení fází a dále vzorek 2, který byl

na základě výsledků konvenční metody hodnocen jako stabilní. Téměř stejné výsledky však byly získány během stanovení stability v čase pro vzorky uchovávané při 5 °C a 25 °C. Výsledky se liší pouze pro vzorek 8, který zůstal při skladování v laboratoři a v lednici stabilní. Velice podobné výsledky byly získány také během sledování vlivu teploty na stabilitu vzorků. V tomto případě se výsledky liší pouze pro vzorek 3, u kterého byla při měření za teploty 45 °C zjištěna destabilizace. Můžeme tedy říci, že cykly zmrazení-tání mají při praktickém využívání přístroje LUMiSizer k vyhodnocení stability kosmetických disperzí smysl. Díky změnám teplot byla také zjištěna destabilizace vysoce transparentního vzorku 10, pro který není přístroj LUMiSizer schopný zaznamenat případné změny.

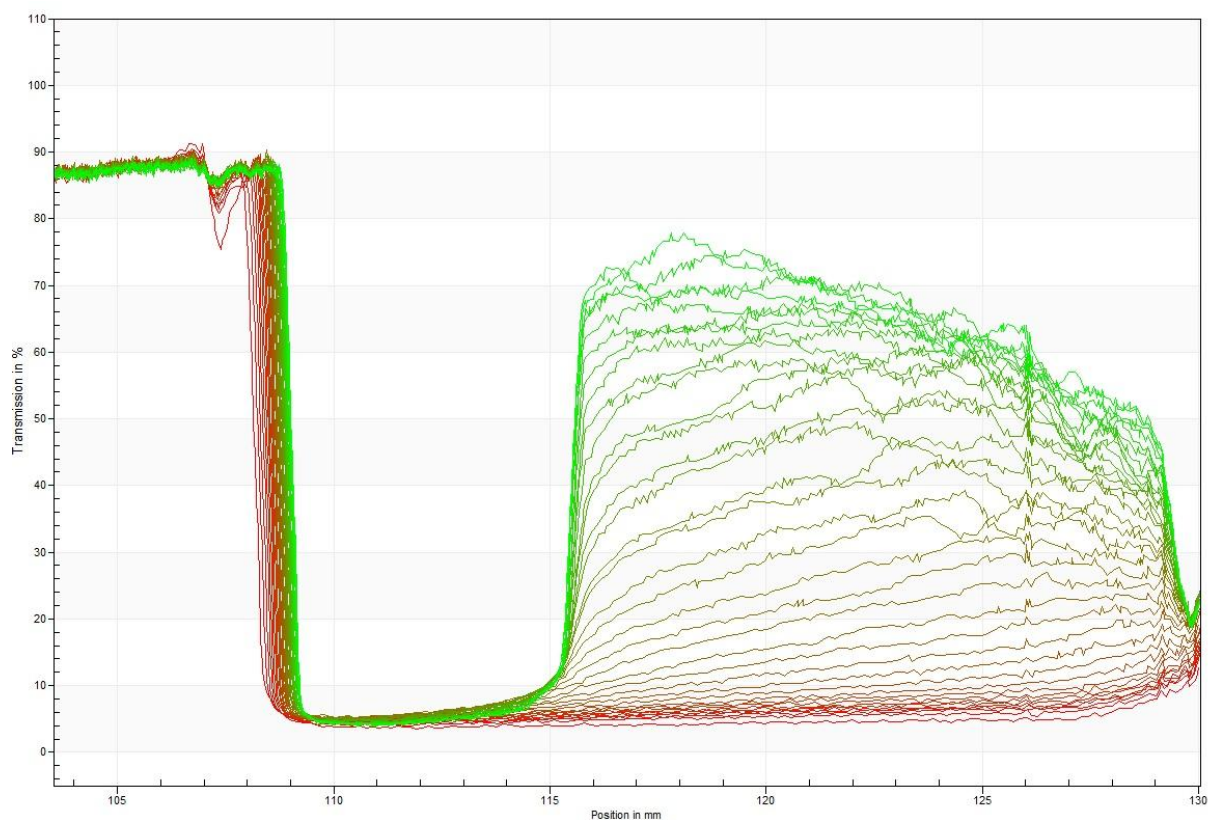
4.7 Porovnání chování stabilních vzorků s komerčně dostupnými produkty

Cílem testu bylo zjistit, jak se chovají komerčně dostupné produkty za takto náročných podmínek (odstředování při teplotě 50 °C). Test je založen na předpokladu, že produkty, které jsou uvedené na trh, by měly být vysoce stabilní. Testu byly také podrobeny dva vzorky, které byly v rámci výše uvedených testů hodnoceny jako jedny z nejstabilnějších. Cílem bylo také zjistit, zda tyto vzorky vykazují podobné chování jako produkty uvedené na trh a zda se tedy opravdu jedná o vysoce stabilní soustavy.

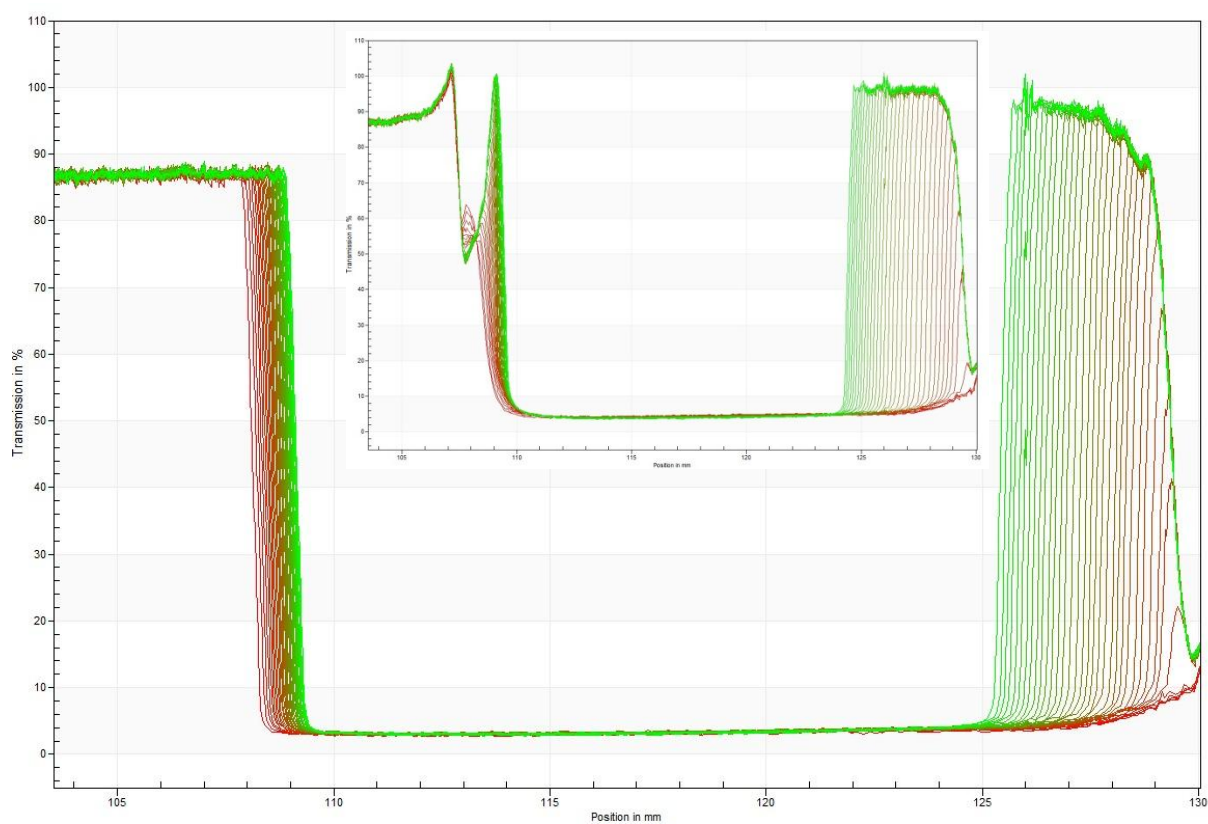
Tělové mléko se projevilo jako nejméně stabilní z použitých vzorků, viz *Obrázek 27*. Došlo k vytváření vodné fáze u dna kyvety, na povrchu se pak tvořila olejová vrstva, pod kterou se vyděloval sediment.

Pro vzorek 6 bylo zjištěno téměř stejné chování jako pro komerčně dostupný krém na ruce, viz *Obrázek 28*. V obou případech došlo k vytvoření vodné vrstvy na dně kyvety a olejové fáze na povrchu vzorku. Z průběhu jednotlivých transmitančních křivek je pak patrné, že probíhala postupná sedimentace. Bylo potvrzeno, že vzorek 6 je vysoce stabilní a jeho chování odpovídá komerčně dostupným produktům.

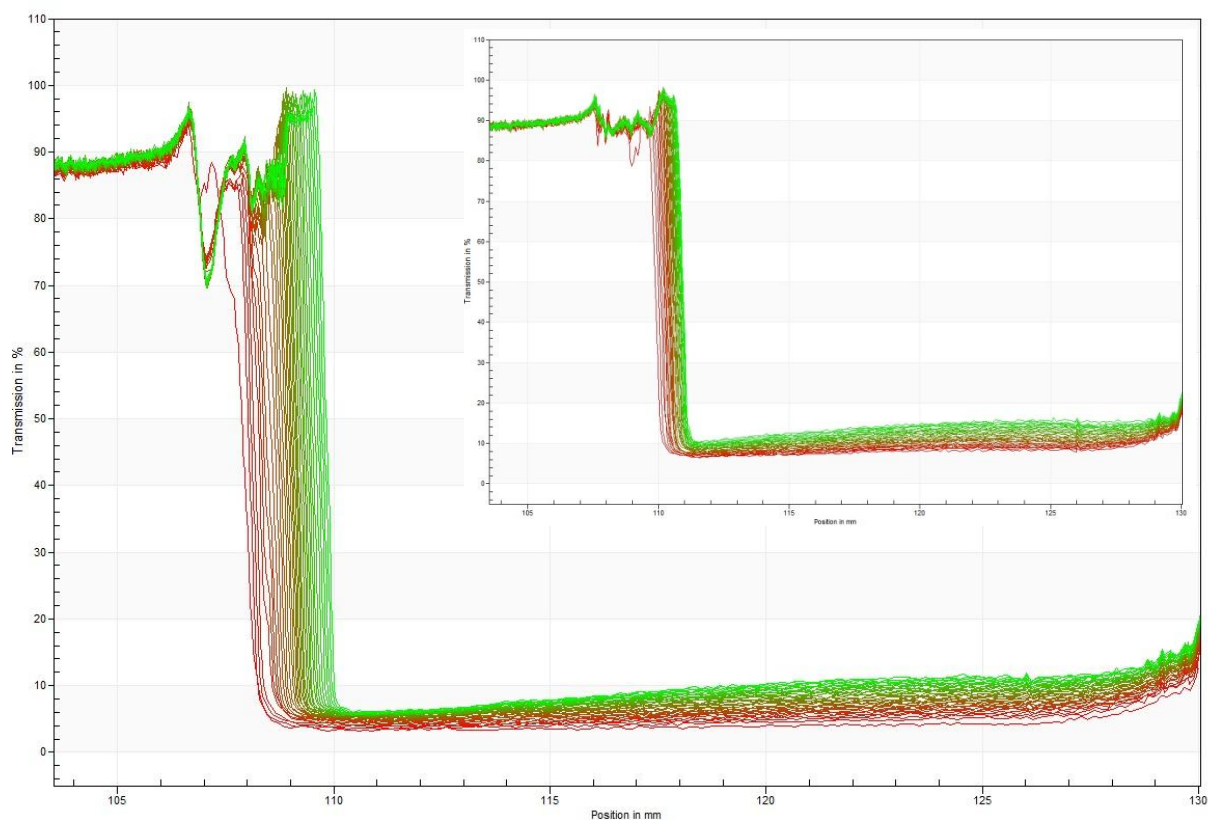
Vzorek 11 vykazoval srovnatelné chování jako vzorek šamponu, viz *Obrázek 29*. Byla zjištěna tvorba vodné fáze na povrchu vzorků a postupné čeření sedimentu. Vykázání pouze takových nepatrných změn za takto náročných podmínek svědčí o extrémní stabilitě vzorků. Tento závěr ale neodpovídá výsledku konvekčního testu, kdy byl vzorek 11 vzhledem k separaci jednotlivých fází hodnocen jako nestabilní.



Obrázek 27: Tělové mléko, 50 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15



Obrázek 28: Vzorek 6, 50 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15; zmenšený obrázek představuje krém na ruce, 50 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15



Obrázek 29: Vzorek 11, 50 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15; zmenšený obrázek představuje šampon, 50 °C, 4 000 ot.min⁻¹, 18 h, zobrazené křivky s krokem 15

5 Závěr

Cílem práce bylo sledovat fyzikální stabilitu vzorků kosmetických produktů pomocí analytické odstředivky LUMiSizer a pomocí běžně prováděných postupů v kosmetickém průmyslu a výzkumu a následně porovnat jednotlivé výsledky a ověřit tak vhodnost využití přístroje LUMiSizer pro zrychlené stanovení fyzikální stability kosmetických produktů.

Aplikací testu dle literatury (50 °C, 3 000 ot.min⁻¹, 30 min) na námi používané vzorky a na vzorek komerčně dostupného BB krému byla zjištěna změna transmitance pouze u vysoce nestabilního vzorku 12. Test byl tedy označen jako nevyhovující.

Vzorky uchovávané při teplotě 5 °C a 25 °C byly v pravidelných časových intervalech proměřovány pomocí přístroje LUMiSizer a byla tak sledována jejich stabilita v čase. Bylo zjištěno, že výsledky získané při skladování za těchto teplot jsou téměř totožné. Za těchto podmínek nebyla po dobu 4 měsíců vizuálně sledována žádná destabilizace použitých vzorků, výjimkou je vzorek 12, který se rozpadal na jednotlivé fáze již do 24 hodin a vykazoval tak výraznou nestabilitu. Při skladování vzorku 4 v lednici pak byla pozorována tvorba vodné vrstvy na povrchu značící destabilizaci vlivem nízké teploty. Nejvýraznější změna indexu nestability byla zjištěna pro vzorek 5.

Pomocí přístroje LUMiSizer byl sledován vliv teploty na stabilitu vzorků. Pro jednotlivá měření byla za účelem kvantifikace míry stability stanovena hodnota indexu nestability. Na základě zjištěných hodnot byl potvrzen předpoklad, že s rostoucí teplotou klesá stabilita vzorků. Z průběhu jednotlivých transmitančních profilů bylo zjištěno odlišné chování vzorků při centrifugaci za různých teplot. Nejnáznornější jsou rozdíly mezi profily získanými při teplotách 25 °C a 45 °C a to zejména pro vzorky 3, 6, 7 a 11. Pro tyto vzorky nebyly při teplotě 25 °C pozorované žádné změny (případně jen změny minimální) a jeví se tedy být stabilní. Ovšem při teplotě 45 °C již bylo dosaženo výraznějšího rozdělení soustav a bylo tedy zjištěno, že za opravdu stabilní lze považovat pouze vzorky 6 a 11, které i za zvýšené teploty vykázaly pouze nepatrné změny. Na základě získaných výsledků tedy bylo zjištěno, že pro hodnocení stability vysoce stabilních kosmetických přípravků je vhodné sledovat jejich chování za podmínek 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹ a 18 h. Interpretací transmitančních profilů získaných pro tyto podmínky s přihlédnutím k hodnotám indexu nestability lze vzorky uvést v následujícím pořadí od nejstabilnějšího k nejméně stabilnímu: 6, 11, 9, 7, 2, 3, 8, 1, 5, 4, 12. Vzorek 10 pak nebylo vzhledem k vysoké transparentnosti možné hodnotit. Podle informací, které byly získány od výrobců jednotlivých vzorků, lze u vzorků 7, 8, 9 a 10 očekávat stabilitu nejméně po dobu jednoho roku. Také vzorek 6, což je vzorek produktu uvedeného na trh, by měl vykazovat dlouhodobou stabilitu. Vzhledem k nejvýraznějším změnám hodnot indexu nestability a ke značně odlišným průběhům transmitančních profilů získaných pro jednotlivé teploty se ale jako nestabilní a nevyhovující projeví být zejména vzorky 3, 8, 1, 5, 4 a 12, tedy i vzorek 8, který by měl dle výrobce vykazovat dlouhodobější stabilitu.

Vzorky byly vystaveny třem cyklům zmrazení-tání. Po průběhu jednotlivých cyklů byly vzorky proměřeny pomocí přístroje LUMiSizer a byla zjištěna hodnota indexu nestability. Na základě vizuálního hodnocení, průběhu transmitančních profilů a hodnot indexu nestability byly jako nejméně stabilní označeny vzorky 8, 10 a 12. U těchto vzorků bylo sledováno rozdělení fází již po průběhu prvního cyklu. Po druhém cyklu pak byly pozorovány známky nestability u vzorků 1, 5, 7 a 11. V případě vzorku 1 byl pozorován vznik olejových kapiček, vzorek 5 vykazoval náznak tvorby vodné vrstvy u dna vialky a u vzorků 7 a 11 došlo ke snížení viskozity. Po třetím cyklu pak byly na základě vizuálního hodnocení jako stabilní vyhodnoceny pouze vzorky 6 a 9. V případě vzorků 3 a 4 byla po třetím cyklu pozorována změna viskozity v objemu. U vzorku 2 pak byla sledována tvorba sraženin. Bylo však zjištěno že vizuální hodnocení je značně subjektivní a odhalení, zda v systému proběhla separace fází, je velmi obtížné. Během našeho experimentu byl pro toto zjišťování využit

přístroj LUMiSizer. Mezi jednotlivými cykly byly odebírány vzorky z vrchní, prostřední a spodní části soustavy, které byly následně přístrojem proměřeny. Na základě získaných transmitančních profilů a indexů nestability pak bylo možné zjistit, zda v soustavě probíhají destabilizační procesy, a tyto procesy pak bylo možné přesněji identifikovat. Výsledky získané aplikací cyklů zmrazení-tání se mírně liší od konvenční metody, a to zejména pro vzorky 1, 5, 10. Lepší shodu získáváme s výsledky odstředování za podmínek 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹ a 18 h, které se však výrazně liší zejména pro vzorek 11.

Vzorky 6 a 11, které během předchozích testování vykazovaly dobrou stabilitu, byly spolu s komerčně dostupnými produkty vystaveny náročným podmínkám (50 °C, 18 h, 4 000 ot.min⁻¹) pro zjištění, jaké chování lze očekávat při takových podmínkách od velice stabilní soustavy a zda chování námi používaných vzorků odpovídá komerčním produktům a můžeme je tedy považovat za vysoce stabilní. Chování vzorků 6 a 11 se téměř nelišilo od produktů, které jsou již uvedeny na trh, a tyto vzorky tedy byly hodnoceny jako vysoce stabilní. Vzorek 11 byl ovšem konvenční metodou hodnocen jako nestabilní, v tomto případě vedl tedy přístroj LUMiSizer ke spornému závěru.

Při aplikaci konvenční metody bylo sedm z dvanácti vzorků vyhodnoceno jako nestabilní. Důvodem byla pozorovaná separace fází, ale i tvorba barevných skvrn uvnitř soustav. Jako nevyhovující byly označeny vzorky 3, 4, 7, 8, 9, 11 a 12. Tři z těchto vzorků (vzorky 7, 8 a 9) jsou ale uváděny s dobou expirace 1 rok. Ostatní vzorky nevykázaly během testu žádné změny a byly tak hodnoceny jako stabilní. Na základě literatury lze tedy očekávat, že budou vykazovat stabilitu při skladování při pokojové teplotě po dobu alespoň 2 let. Aplikací podmínek 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹ a 18 h však byly vzorky 7, 9 a 11 vyhodnoceny jako jedny z nejstabilnějších, naopak vzorky 1 a 5 byly označeny jako nestabilní. Pomocí přístroje LUMiSizer tedy získáváme poměrně odlišné výsledky od konvenční metody provedené v této práci.

Přestože výsledky získané aplikací podmínek 45 °C, 4 000 ot.min⁻¹ a 18 h plně neodpovídají výsledkům konvenční metody provedené v této práci, byl přístroj na základě výsledků dalších provedených experimentů a informací získaných od výrobců používaných vzorků hodnocen jako vhodný nástroj pro posouzení stability vzorků. Bylo ale zjištěno, že pro získání přesnějších závěrů je vhodné aplikovat i další metody. Na základě provedených experimentů bylo dále zjištěno, že malé změny transmitance neumožňují spolehlivě kvantifikovat stabilitu vzorku pomocí indexu nestability a pro interpretaci výsledků je tedy vhodné kombinovat metody kvantifikace míry nestability se sledováním průběhu transmitančních profilů. Také bylo potvrzeno, že vizuální hodnocení separace jednotlivých fází je velice subjektivní a při malých změnách soustav také značně nepřesná, a to i za použití lupy. V tomto případě se přístroj LUMiSizer osvědčil jako dobrý nástroj pro rozhodnutí, zda ve vzorku skutečně došlo k separaci. Přístroj také poskytuje informace o vlastnostech vzorku a o destabilizačním procesu (typ emulze, vzplývání, sedimentace, zónová sedimentace) a poskytuje otisk prstu pro jednotlivé vzorky.

LITERATURA

- [1] *Cosmetic Products Stability Guide*. 2005. 1. vyd. Brazílie: National Health Surveillance Agency Press. ISBN 85-882-3315-0.
- [2] FERŤTEKOVÁ, Vlasta. *Kosmetika v teorii a v praxi*. 4. aktualiz. vyd. Praha: Maxdorf, 2005, s. 115-204. ISBN 80-7345-046-1.
- [3] *Handbook of cosmetic science and technology*. 2. vyd. Editor Marc Paye, André O Barel. New York: Taylor, 2006, 1003 s. ISBN 15-744-4824-2.
- [4] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-708-0579-X.
- [5] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 3. přepr.vyd. Praha: VŠCHT, 1999, 204 s. ISBN 80-708-0337-1.
- [6] SCHRAMM, Laurier L. 2005. *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH. ISBN 35-273-0743-5.
- [7] ALMEIDA, I.F., A.R. FERNANDES, L. FERNANDES, M.R. PENA FERREIRA, P.C. COSTA a M.F. BAHIA. Moisturizing Effect of Oleogel/Hydrogel Mixtures. *Pharmaceutical Development and Technology* [online]. 2008, roč. 13, s. 487-494 [cit. 2014-10-28]. DOI: 10.1080/10837450802282447.
- [8] *Fyzikální chemie a fotochemie /: praktikum*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2003, 114 s. ISBN 80-214-2470-2.
- [9] Kuchyňová, J., *Studium stability emulzí pomocí fyzikálně-chemických a optických metod*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 68 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
- [10] BARTOVSKÁ, Lidmila, Marie ŠIŠKOVÁ a DIBUSZOVÁ. *Co je co v povrchové a koloidní chemii*[online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2014-11-11]. Dostupné z:http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/
- [11] KOVAČÍKOVÁ, B. *Problematika stabilizace tukových základů kosmetických přípravků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 45 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jana Zemanová, Ph.D.
- [12] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2001, 198 s. ISBN 80-708-0422-X.
- [13] CHALABALA, Milan. *Technologie léků*. 2. přeprac. a dopl. vyd. Praha: Galén, 2001, 408 s. ISBN 80-726-2128-9.
- [14] SOBISCH, T. a D. LERCHE. Thickener performance traced by multisample analytical centrifugation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008, roč. 331, 1-2, s. 114-118. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.05.040.
- [15] CHIU, Hsien-Tang, Chi-Yung CHANG, Tzong-Yiing CHIANG, Ming-Tai KUO a Yu-Hsiang WANG. Using analytical centrifugation to characterize the dispersibility and particle size

- distributions of organic/inorganic composite coatings. *Journal of Polymer Research*. 2011, roč. 18, s. 1587-1596. DOI: 10.1007/s10965-011-9563-0.
- [16] DOSKOČIL, Leoš. Charakterizace disperzních soustav pomocí analytické odstředivky. *CHEMPOINT: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. 19.04.2012 [cit. 2015-02-14]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/charakterizace-disperznich-soustav-pomoci-analyticke-odstredivky>
- [17] LERCHE, D. a T. SOBISCH. Direct and Accelerated Characterization of Formulation Stability. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2011, roč. 32, s. 1799-1811. DOI: 10.1080/01932691.2011.616365
- [18] LUMiSizer® Industrial Application. *LUM: The NEXT STEP® in Dispersion Analysis & Materials Testing* [online]. [cit. 2015-02-23]. Dostupné z: http://www.lum-gmbh.com/LUMiSizer_industrial-application.html
- [19] MINER, Philip E. Stability Testing of Cosmetic Products. s. 317-347
- [20] MARX, S. *GUIDELINES ON STABILITY TESTING OF COSMETIC PRODUCTS*. Brussels: Colipa, 2004.
- [21] CANNELL, JOHN S. Fundamentals of stability testing. *International Journal of Cosmetic Science*. 1985, roč. 7, s. 291-303.
- [22] Stability Testing of Cosmetics. *MakingCosmetics: Specializing in Cosmetic Ingredients since 1997* [online]. 2005 [cit. 2015-02-02]. Dostupné z: http://www.makingcosmetics.com/Stability-Testing-of-Cosmetics_ep_59.html
- [23] IDSON, B. STABILITY TESTING OF EMULSIONS. *DCI*. 1993, s. 38–72.
- [24] RIEGER, Martin M. Stability testing of Macroemulsions. *Cosmetics & Toiletries: Science applied*. 1991, roč. 106, s. 59-69.
- [25] MCCLEMENTS, David Julian. Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2007-09-27, roč. 47, s. 611-649. DOI: 10.1080/10408390701289292.
- [26] ROMANOWSKI, Perry. Cosmetic Stability Test – Freeze Thaw Cycles. *CHEMISTS CORNER* [online]. 2009 [cit. 2015-04-14]. Dostupné z: <http://chemistscorner.com/cosmetic-stability-test-freeze-thaw-cycles/>