

Ispitivanje reoloških svojstava kozmetičkih proizvoda

Povrženić, Sanja

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:353875>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-08**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sanja Povrženić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Sanja Povrženić

Predala je izrađen završni rad dana: 19. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Gordana Matijašić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 22. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sanja Povrženić

**ISPITIVANJE REOLOŠKIH SVOJSTAVA KOZMETIČKIH
PROIZVODA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Gordana Matijašić

Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Gordana Matijašić

Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, rujan 2022.

*Završni rad izrađen je u Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo Fakulteta
kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.*

ZAHVALA

Prije svega, zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Gordani Matijašić na stručnom vodstvu pri izradi ovog rada, konstruktivnim savjetima i razumijevanju.

Zahvaljujem asistentici Teodori Prebeg na strpljenju i trudu prilikom rada u laboratoriju.

Za kraj, veliko hvala Renati, Žaji, Dubravki, Petri, Katarini, Bruni i mojim roditeljima što su uvijek bili uz mene, motivirali me i pružali mi podršku.

SAŽETAK

Zbog snažnog razvoja kozmetičke industrije i potrebe za konstantnim inovacijama i poboljšanjima proizvoda potrebno je pronaći što prihvatljivija rješenja.

Da bi to bilo moguće potrebno je poznavati reološka svojstva kozmetičkih proizvoda i modele po kojima se ponašaju. Ako je to poznato, onda su poznati i parametri određenih modela te kako se na njih može utjecati da bi se dobili proizvodi željenih fizikalnih i kemijskih svojstava.

Za dobivanje željenih svojstava koriste se polimeri, odnosno modifikatori reološkog ponašanja koji mogu biti prirodni i sintetski. Sintetski polimeri su umjetni te se dobivaju spajanjem postojećih monomera, dok se prirodni mogu dobiti iz biljaka, životinja ili mikroorganizama. Upotrebljavaju se za zgušnjavanje te poboljšavaju strukturu i teksturu proizvoda i omogućavaju duži rok trajanja.

U ovom radu ispitan je utjecaj karbomera na reološko ponašanje pripremljenih proizvoda. Karbomeri su klasa polimera koji služe kao reološki modifikatori jer u vodenim otopinama povećavaju viskoznost, pomažu stvaranju gelova i stvaraju emulzije.

Ključne riječi: kozmetika, reološka svojstva, reološki modifikatori, prirodni polimeri, sintetski polimeri, karbomeri

ABSTRACT

Investigating the rheological properties of cosmetic products

Due to the strong development of the cosmetics industry and the need for constant innovation and product improvements, it is necessary to find the most acceptable solutions.

In order for this to be possible, it is necessary to know the rheological properties of cosmetic products and the models by which they behave. If this is known, then the parameters of certain models are also known and how they can be influenced to obtain products with the desired physical and chemical properties.

To obtain the desired properties, polymers are used, i.e. modifiers of rheological behavior, which can be natural or synthetic. Synthetic polymers are artificial and are obtained by combining existing monomers, while they can be obtained naturally from plants, animals or microorganisms. They are used as thickeners and improve the structure and texture of the product and enable a longer shelf life.

In this paper, the emphasis is on carbomer. Carbomers are a class of polymers that serve as rheological modifiers because in aqueous solutions they increase viscosity, help form gels and form emulsions.

Key words: cosmetics, rheological properties, rheological modifiers, natural polymers, synthetic polymers, carbomers

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Upotreba polimera u kozmetičkim proizvodima	2
2.1.1. Sintetski polimeri	2
2.1.2. Prirodni polimeri	3
2.2. Reološko ponašanje	4
2.2.1. Modeli reološkog ponašanja.....	5
2.2.2. Modifikatori reološkog ponašanja	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	10
3.1. Materijali i oprema	10
3.2. Metode	11
3.2.1. Gustoća.....	11
3.2.2. pH otopina	12
3.2.3. Reološka svojstva	12
4. REZULTATI.....	14
5. RASPRAVA.....	27
6. ZAKLJUČAK	29
7. LITERATURA.....	30

1. UVOD

S obzirom na ubrzani razvoj kozmetičke industrije, također se brzo razvija i istraživanje o primjeni polimernih materijala u kozmetici. [1]

Primarni cilj kozmetičke industrije je na tržište staviti proizvod kojim će korisnici biti zadovoljni te ga nastaviti upotrebljavati. Zato proizvod treba biti upečatljiv i oku ugodan, za što je zaslužno pakiranje, no zaista bitno je ono što je u pakiranju. Proizvod treba imati odgovarajuća fizikalna i kemijska svojstva i ispunjavati svoju ulogu.

Za dobivanje željenih svojstava važna su reološka svojstva proizvoda te ispitivanje istih. Podešavanje odgovarajuće gustoće, viskoznosti i stabilnosti postiže se upotrebom prirodnih ili sintetskih polimera, odnosno modifikatora reološkog ponašanja. [2]

Da bi bilo moguće ispitivanje reološkog ponašanja kozmetičkih proizvoda i pronalaženje optimalnog modifikatora potrebno je znati osnovne modele reološkog ponašanja i njihove parametre. Osnovna podjela fluida je na Newtonove i ne-Newtonove. Kod Newtonovih fluida viskoznost je neovisna o brzini smicanja, dok kod ne-Newtonovih fluida postoji više modela ovisnosti. [3]

U ovom je radu pripremljen kozmetički proizvod koji se upotrebljava za životinje. Ispitana su reološka svojstva proizvoda i opisana odgovarajućim matematičkim modelom. Dodatkom sintetskog polimera, karbomera, modificirana su reološka svojstva proizvoda te je su modeli reološkog ponašanja povezani s pH vrijednostima pripravaka.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Upotreba polimera u kozmetičkim proizvodima

Polimeri se koriste u mnogim proizvodima za osobnu njegu i kozmetičkim proizvodima. Iskorištavaju se različita svojstva polimera kako oni bi dali jedinstvene prednosti proizvoda. Raspon svojstava i klasa polimera koji se upotrebljavaju su raznoliki. Koristeći polimere, mogu se stvoriti proizvodi visoke učinkovitosti. Prirodni, sintetski te organski polimeri, kao i silikoni koriste se u širokom rasponu kozmetičkih proizvoda i proizvoda za osobnu njegu za stvaranje filma, kao emulgatori, zgušnjivači, modifikatori, zaštitne barijere i pojačivači estetike. [4]

Polimeri se upotrebljavaju za modificiranje reoloških svojstava jer su molekularna i supramolekularna kemija i fizika implicitne u reologiji. Modificiranje zahtijeva razmatranje temeljnih fizikalno-kemijskih aspekata koji će činiti koristan temelj za druge primjene polimera. Zgušnjivači ili reološki modifikatori se koriste u osobnoj njezi kako bi se postigla stabilnost, odnosno spriječilo taloženje tijekom skladištenja i kako bi se osigurale željene karakteristike kada potrošač dođe u kontakt s proizvodima. Na primjer, reološki modifikatori trebaju poboljšati strukturu, glatkoću i svilenkastost, kako bi proizvod bio estetski ugodniji. [5]

2.1.1. Sintetski polimeri

Sintetski polimeri su umjetni polimeri. Polimeri se sastoje od višestrukih strukturnih jedinica poznatih kao monomeri.

U kemijskoj industriji proizvode se sintetski polimeri s ciljem dobivanja proizvoda poboljšanih svojstava. Stalna ispitivanja potaknuta kreativnošću i željom za poboljšanjem rezultirala su mnoštvom proizvoda koji su sveprisutni na tržištu i u okruženju. [6] Sintetski polimeri nalaze se u većini današnjih plastičnih materijala s kojima se čovjek može susresti u svakodnevnom životu, što je vidljivo na slici 1. [7]

Jedna od podjela polimera je na homopolimere i kopolimere. Homopolimeri se sastoje od lanaca s identičnim vezama za svaku monomernu jedinicu, to uglavnom znači da je polimer napravljen od svih identičnih molekula monomera. Kopolimeri su sastavljeni od lanaca s dvije ili više veza koje podrazumijevaju dvije ili više različitih vrsta monomernih jedinica. [8] Prikaz strukture polimera vidljiv je na slici 2.

Sintetski polimeri imaju važnu ulogu u kozmetičkoj industriji jer se njihova svojstva mogu prilagoditi za specifične primjene, uglavnom su jeftiniji od prirodnih polimera i mogu se proizvesti u velikim količinama. Najčešće se upotrebljavaju polimeri na bazi akrilne kiseline, poliakrilamida, silicija i polietilen glikola. Polietilen glikoli i njihovi derivati koriste se kao emulgatori koji pospješuju miješanje vode sa komponentama na bazi ulja te pomažu sastojcima da dospiju dublje u kožu. [9]

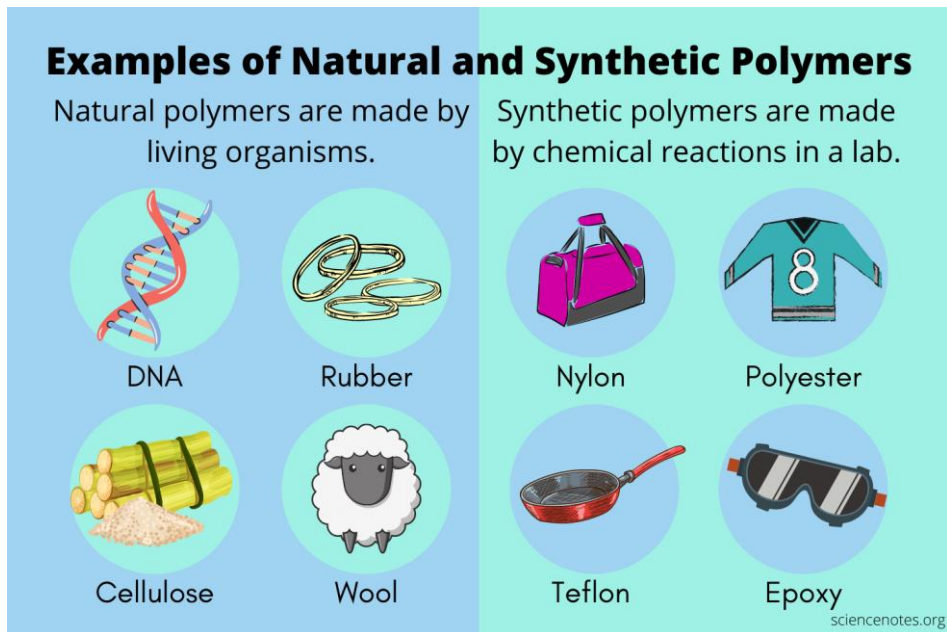
Najpoželjnija značajka mnogih sintetskih polimera je njihova kemijska inertnost, otpornost na razne vrste kemijske degradacije. No, to svojstvo također znači da njihova razgradnja traje dugo, što je vrlo štetno za okoliš i stoga treba brinuti o načinu njihovog odlaganja. [7]

2.1.2. Prirodni polimeri

Prirodni polimeri se naširoko koriste u raznim biomedicinskim primjenama kao što su lijekovi i sredstva za isporuku lijekova. Prirodni polimeri mogu se dobiti iz biljaka, životinja ili mikroorganizama. Zbog svoje sličnosti s izvanstaničnim matriksom, mehaničke prilagodljivosti, visoke biokompatibilnosti i velikog kapaciteta zadržavanja vode, koriste se u proizvodima za regeneraciju kože. [10]

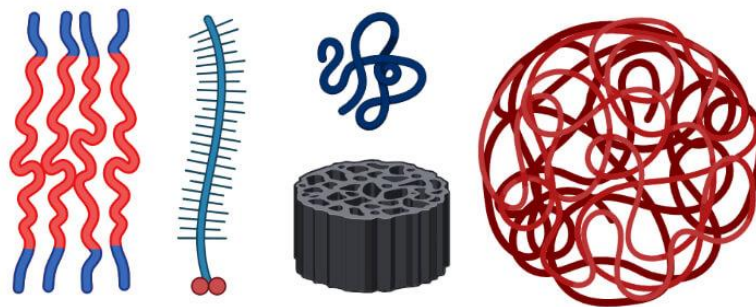
Klasificiraju se uglavnom u tri skupine: polisaharide, polipeptide i polinukleotide. Polimere na bazi polisaharida, karakterizira visoka biokompatibilnost, biorazgradivost, pristupačnost, stabilnost te niska cijena. Razni polisaharidi, kao što su škrob, dekstran, pululan, alginat, pektin, hitin, hitozan, hijaluronska kiselina, albumin, želatina i guar guma, koriste se za razvoj nosača lijekova, a posebno za liječenje raka. [11]

Mnogi prirodni polimeri imaju veliku komercijalnu vrijednost. Na primjer, biljni ekstrudat lateks (guma) koristi se u industriji, guma je polimer izoprena. Grafit i dijamant, također su prirodni anorganski polimeri nastali katenacijom ugljika. Kao što je vidljivo na slici 1., neki od najpoznatijih primjera prirodnih polimera su: ugljikohidrati, proteini, deoksiribonukleinska kiselina i ribonukleinska kiselina (DNK i RNK), hitin, guma i svila. [12]



Slika 1. Primjeri prirodnih i sintetskih polimera [13]

Natural vs Synthetic Polymers



Slika 2. Usporedba strukture prirodnih i sintetskih polimera [14]

2.2. Reološko ponašanje

Reologija je znanost o deformaciji materijala i bavi se pitanjem „Kako materijal reagira na silu?“. Naziv je prvi upotrijebio Eugene Bingham, koji je osnovao Društvo za reologiju u SAD-u, a korijen leži u grčkoj uzrečici *panta rhei*, što znači „sve teče“. Uključuje teoriju na kojoj se temelji deformacija i praksu mjerenja deformacije. [15]

Postoje dva temeljna aspekta u reologiji za opisivanje materijala, viskoznost i granica tečenja uzrokovana smičnim naprezanjem. Viskoznost je otpor koji materijal predstavlja gibanju sustava.

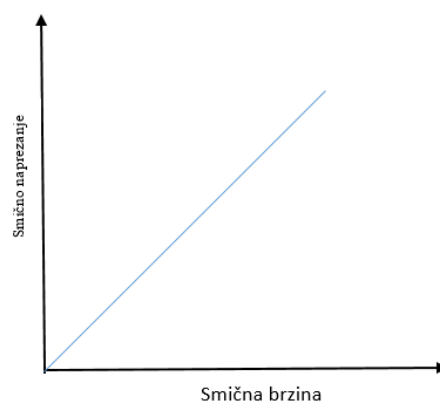
Procjena reološkog ponašanja materijala provodi se pomoću reometra, to je mjerni instrument posebno razvijen za očitavanje smičnog naprezanja kako bi se dobila početna granica tečenja i viskoznost. [16]

Razumijevanje reologije i viskoznosti važno je kako bi se obradom dobila željena svojstva polimera. Polimeri su podijeljeni u više kategorija na temelju njihovog ponašanja pri protoku kada su izloženi vanjskoj sili. [17]

2.2.1. Modeli reološkog ponašanja

Fluidi se dijele u nekoliko kategorija prema njihovom ponašanju promatranom na reološkim dijagramima. Općenito, osnovna podjela fluida na temelju reološkog ponašanja je u dvije široke kategorije: Newtonovi i ne-Newtonovi fluidi. [3]

Newtonove fluide, poput vode ili ulja, karakterizira viskoznost koja je neovisna o brzini smicanja. Ovi fluidi pokazuju linearni odnos između smičnog naprezanja i brzine smicanja (slika 3.). Jedini parametar potreban za opisivanje modela je nagib odnosa smično naprezanje – brzina smicanja. Prema definiciji, ovaj nagib odgovara viskoznosti, η (Pa s). [18]



Slika 3. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za Newtonove fluide

Smično naprezanje se može prikazati kao tangencijalna sila na površinu, što je dano izrazom iz jednadžbe 1:

$$\tau = \eta \cdot \left(\frac{dv}{dy} \right) \quad (1)$$

Pri čemu je τ smično naprezanje, a $\left(\frac{dv}{dy} \right)$ gradijent brzine. [19]

Ne-Newtonovi fluidi, su oni kod kojih viskoznost ovisi o smičnoj brzini, kao što su krv, sinovijalna tekućina i sluz. [20] Za ne-Newtonovo ponašanje fluida uzrok mogu biti razni čimbenici, a svi su povezani sa strukturnom reorganizacijom molekula fluida uslijed toka. U polimernim talinama i otopinama, poravnanje visoko anizotropnih lanaca kao rezultat ima smanjenu viskoznost. [21]

Vremenski ovisni ne-Newtonovi fluidi mogu biti tiksotropni i reopeksni.

Tiksotropija je pojava smanjenja viskoznosti s vremenom. Što je fluid duže izložen naprezanju, viskoznost mu je manja. [19]. Suprotno tiksotropiji, reopeksija je povećanje viskoznosti s vremenom. [22]

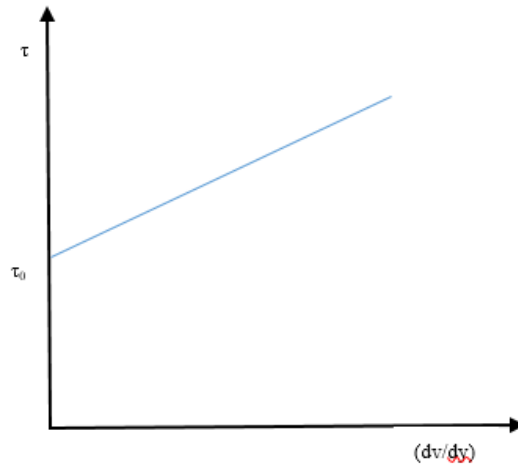
Neki od modela vremenski neovisnih ne-Newtonovih fluida su Binghamov, Herschel-Bulkleyev i Ostwald de Waeleovi.

Binghamov plastični model je dvoparametarski te uključuje granicu tečenja i plastičnu viskoznost tekućine. Fluid se u početku opire strujanju dok smično naprezanje ne prijeđe određenu vrijednost (slika 4.). Nakon što fluid počne teći, postoji linearni odnos između smičnih naprezanja i brzine smicanja. [23] Na to ukazuje jednadžba 2:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \left(\frac{dv}{dy} \right) \quad (2)$$

U ovoj jednadžbi τ_0 predstavlja granicu tečenja, a η_p plastičnu viskoznost.

Binghamovi fluidi iz svakodnevnog života su kečap, majoneza i zubna pasta. [19]



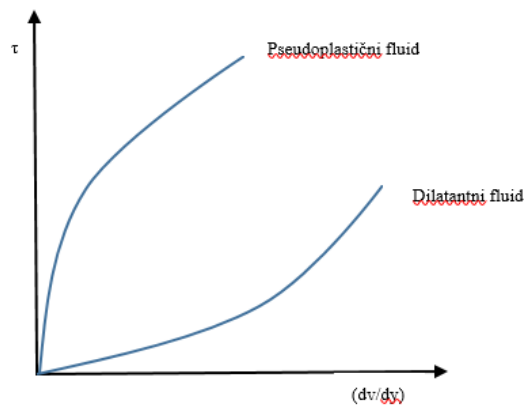
Slika 4. Binghamov plastični model

Ostwald de Waeleovi fluidi se opisuju potencijskim modelom:

$$\tau = K \cdot \left(\frac{dv}{dy} \right)^n \quad (3)$$

K je koeficijent konzistencije, a n je indeks ponašanja toka. [19]

Spomenuti fluidi dijele se u dvije skupine s obzirom na vrijednost indeksa ponašanja toka, pseudoplastične ($n < 1$) i dilatantne ($n > 1$). Usporedba reološkog ponašanja je vidljiva na slici 5.



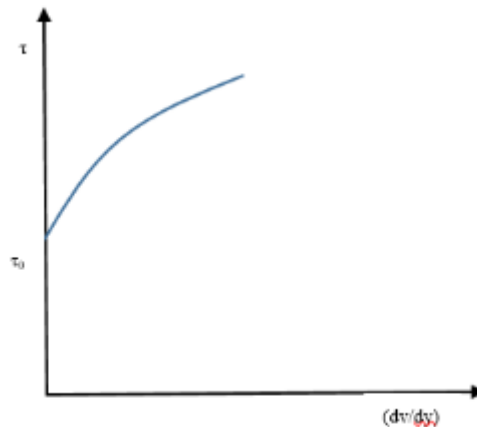
Slika 5. Prikaz Ostwald de Waeleovih fluida u reološkom dijagram

Herschel-Bulkleyjev model također se naziva modificirani potencijski model, uz dodatak granice tečenja (slika 6). [3]

Ovaj model ima tri parametra i definira ponašanje fluida prema sljedećoj jednadžbi:

$$\tau = \tau_0 + K_{HB} \cdot \left(\frac{dv}{dy} \right)^n \quad (4)$$

Pri čemu τ_0 označava granicu tečenja, K_{HB} koeficijent konzistencije, a n indeks ponašanja toka. [19]



Slika 6. Prikaz Herschel-Bulkleyjevog modela u reološkom dijagramu

2.2.2. Modifikatori reološkog ponašanja

U mnogim slučajevima se željena reološka svojstva mogu osigurati primarnim sastojcima proizvoda, ali kada to nije slučaj poseže se za modifikatorima reološkog ponašanja. Polimerni modifikatori mogu utjecati na više aspekata, uključujući strukturu, stabilnost i puni profil proizvoda. Reološki parametri koji utječu na proizvode za osobnu njegu su viskoznost, granica tečenja i viskoelastičnost.

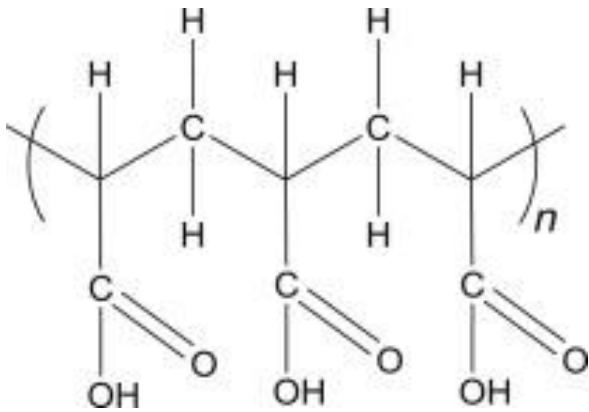
Najčešće korišteni sintetski polimerni modifikatori reološkog ponašanja su modificirani polimeri na bazi sulfonske kiseline, poliakrilne kiseline i alkalni polimeri u obliku emulzije.

Primarna uloga polimernih modifikatora je povećati viskoznost otapala. [24]

Također, važna funkcija polimernih modifikatora je osigurati granicu tečenja. Fluidi s granicom tečenja počinju teći tek kada su vanjske sile koje djeluju na njega veće od τ_0 . U praksi se granica tečenja koristi za procjenu snage modifikatora i predviđanje vijeka trajanja proizvoda.

Treći kritični reološki parametar u stvaranju proizvoda za osobnu njegu je viskoelastičnost, ona predstavlja ravnotežu između viskoznosti i elastične komponente materijala. [24]

Karbomeri (slika 7 i 8) su klasa umreženih polimera akrilne kiseline koji u vodenim otopinama povećavaju viskoznost, formiraju gelove, stabiliziraju emulzije i suspendiraju čestice. Kada se pravilno dispergiraju u vodenom mediju, karbomeri se nalaze u obliku nabubrenih mikrogelova. Upravo zbog toga se koriste kao zgušnjivači. Karbomeri se lako dispergiraju u vodi i u smjesama polarnih organskih otapala s vodom, kao što je otopina etanola i vode. [5]



Slika 7. Strukturna formula karbomera [25]



Slika 8. Karbomer 974P [26]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i oprema

Kemikalije

- Polietilen glikol (PEG 400) (Lach-Ner d.o.o.)
Viskozna, bistra kapljevina koja se često koristi u farmaceutskoj industriji zbog niske toksičnosti.
- Saharoza (Lach-Ner d.o.o.)
Kristalni bijeli šećer, ubraja se u ugljikohidrate.
- Glicerol (maseni udio = 85 %) (Lach-Ner d.o.o.)
Viskozna kapljevina, upotrebljava se za proizvodnju eksploziva i u farmaceutskoj industriji.
- Etanol (maseni udio = 96 %) (Lach-Ner d.o.o.)
Najvažniji alkohol, u kozmetičkoj industriji se najčešće koristi kao otapalo.
- Karbomer 974 P (Lach-Ner d.o.o.)
Krutina bijele boje i praškaste teksture. Sintetski polimer koji se upotrebljava kao reološki modifikator, djeluje kao zgušnjivač, povećava viskoznost.
- Destilirana voda
- Natrijev hidroksid (Lach-Ner d.o.o.)
Pri sobnoj temperaturi se nalazi u obliku bijelih kristala. Jako je korozivan te se upotrebljava za proizvodnju sapuna, eksploziva, papira i naftnih derivata. Vrlo je jaka baza stoga znatno utječe na pH vrijednost otopine.

Mjerni instrumenti

- Mehanička miješalica (RW 20 digital, IKA)
- Analitička vaga (ALJ 220-4NM, Kern)
- Tehnička vaga (PB602-S, Mettler Toledo)
- Reometar (DV-III+, Brookfield)
- Densitometar (30PX, Mettler toledo)
- pH metar (pH/Cond 740, inoLab)

3.2. Metode

Pripremljene su tri serije otopina (A-0167, B-0225 i C-0284) koje se razlikuju u masenom udjelu dodanog karbomera. U osnovne otopine, čiji je sastav prikazan u tablici 1, dodano je 0 mg, 10 mg, 20 mg, 30 mg, 40 mg, 50 mg, 60 mg, 80 mg ili 100 mg NaOH čime je promijenjen pH otopina. Uzorci su označeni tako da prvi dio predstavlja seriju koja odgovara udjelu karbomera (A-0167) uz dodatak koji označava masu dodanog NaOH (A-0167-0, A-0167-10, itd.)

Tablica 1. Sastavi pripremljenih otopina

NAZIV	A-0167	B-0225	C-0284
	masa/g		
Polietilen glikol (PEG 400)	9,508	9,508	9,508
Saharoza	5,283	5,283	5,283
Glicerol ($w = 85\%$)	14,79	14,79	14,79
Etanol ($w = 96\%$)	3,698	3,698	3,698
Destilirana voda	72,12	72,12	72,12
Karbomer 974 P	0,176	0,238	0,300

Otopine su pripremljene u dva stupnja. Prvo je pripremljena otopina polietilen glikola i glicerola. Zatim je u destiliranoj vodi otopljenah saharoza te je dodan karbomer. Otopina je miješana propellerskim miješalom 90-120 minuta pri 300 okretaja u minuti dok nije dobivena homogena otopina bez grudica. U pripremljenu otopinu karbomera je dodana otopina PEG-a i glicerola te etanol. Ukupna količina otopine podijeljena je u devet jednakih dijelova te je u svaki dio dodana odgovarajuća količina NaOH (0 – 100 mg). Dobivene otopine ponovno su stavljene na miješanje nekoliko minuta kako bi se homogenizirale.

Na isti način pripremljene su i ostale serije, B-0225 i C-0284.

3.2.1. Gustoća

Gustoća otopina izmjerena je pomoću denzitometra 30PX, Mettler Toledo (slika 9). Provedena su tri mjerenja za svaki uzorak te je izračunata srednja vrijednost gustoće.



Slika 9. Mjerenje gustoće pomoću denzitometra

3.2.2. pH otopina

Vrijednost pH otopina izmjerena je pH-metrom pH/Cond 740, inoLab. pH-elektrodu je potrebno isprati destiliranom vodom, uroniti u otopinu kojoj se mjeri pH te pričekati dok se vrijednost na ekranu ne ustali. Prvo je mjerena pH vrijednost otopine bez dodatka NaOH, a zatim redom sa sve većim udjelom NaOH. Između svakog mjerenja elektroda je isprana destiliranom vodom.

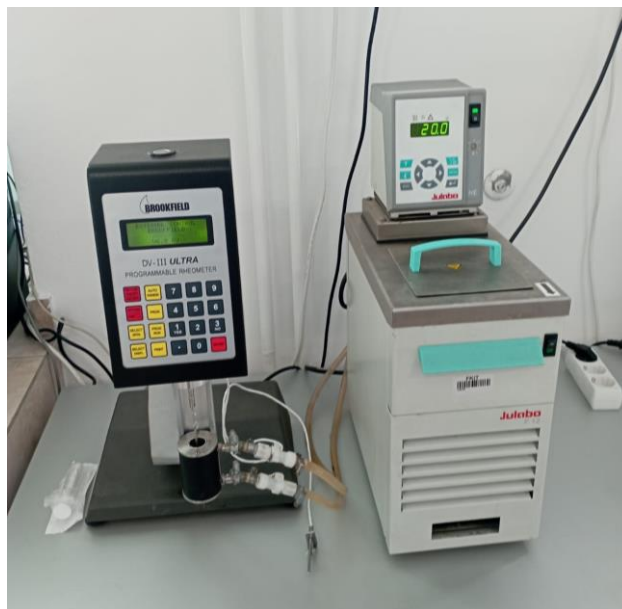
3.2.3. Reološka svojstva

Reološki dijagrami snimljeni su pomoću reometra DV III+ (slika 10), proizvođača Brookfield, spojenog na računalo i upravljano programom Rheocalc.

Za mjerenja se koristi ćelija za mali volumen uzorka (engl. *Small sample adapter*) i prikladno vreteno (engl. *Spindle*) SC-34 za dani raspon viskoznosti.

Ćelija za mjerenje sadrži vanjsku ovojnicu pomoću koje su otopine termostahirane na temperaturu 25 °C.

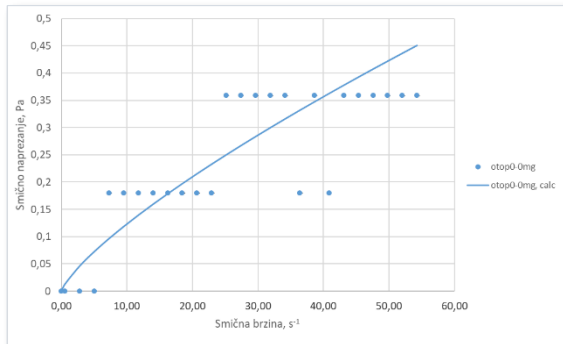
U ćeliju se stavlja 10 ml uzorka i unutar nje se smješta vreteno koje je pričvršćeno na motor koji ga pokreće. Mjerenja su provedena uz odgovarajući program koji definira brzinu vrtnje vretena (0 do 194 o/min; korak 4 o/min) koja odgovara rasponu smičnih brzina od 0 do 60 s⁻¹. Između svakog mjerenja ćelija i vreteno se ispiru destiliranom vodom.



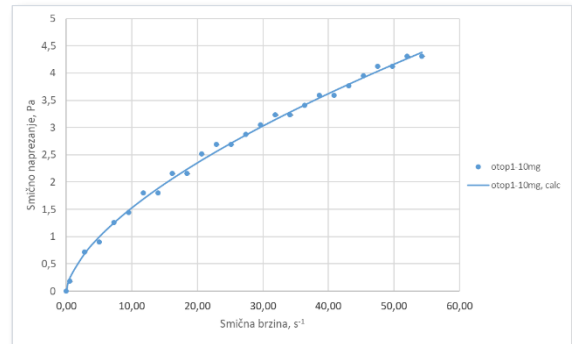
Slika 10. Reometar Brookfield DV-III+

4. REZULTATI

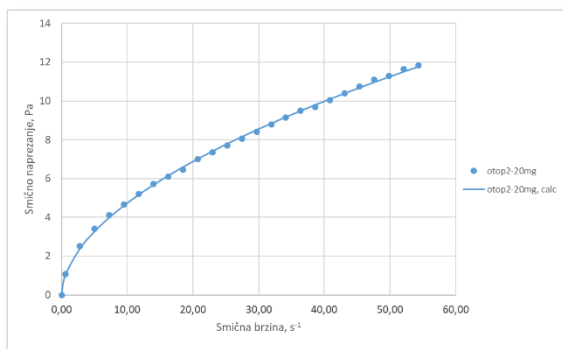
Otopine A-0167



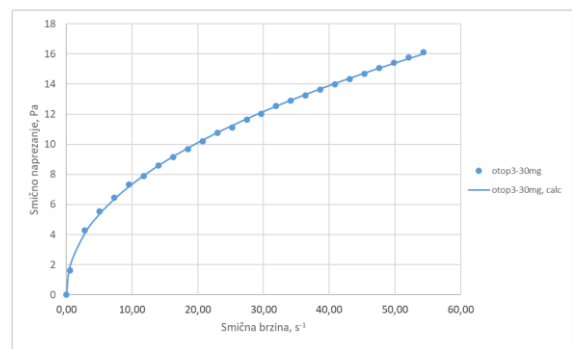
Slika 11. Reološki dijagram za uzorak A-0167-0



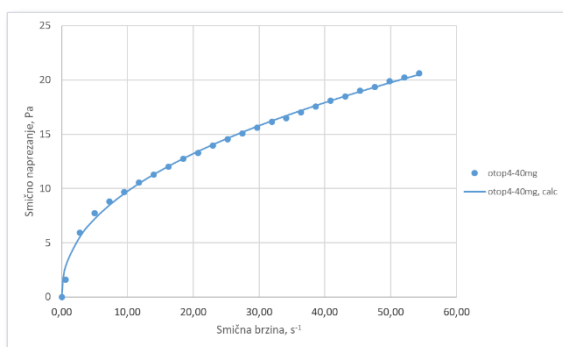
Slika 12. Reološki dijagram za uzorak A-0167-10



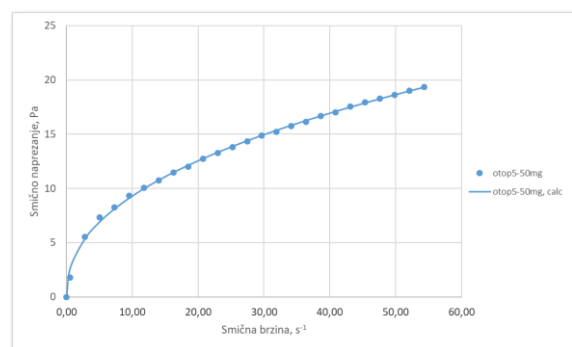
Slika 13. Reološki dijagram za uzorak A-0167-20



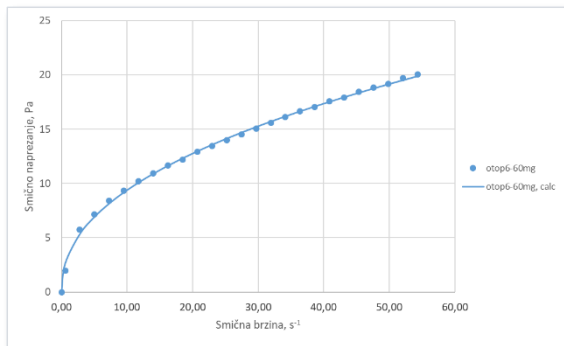
Slika 14. Reološki dijagram za uzorak A-0167-30



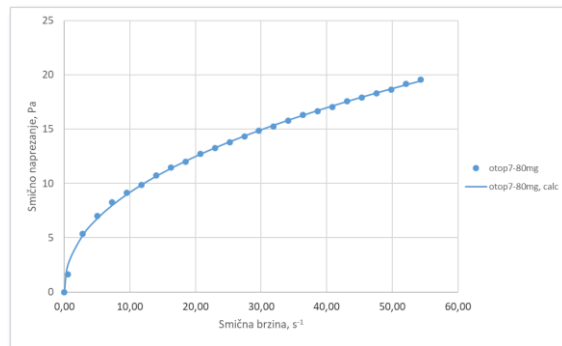
Slika 15. Reološki dijagram za uzorak A-0167-40



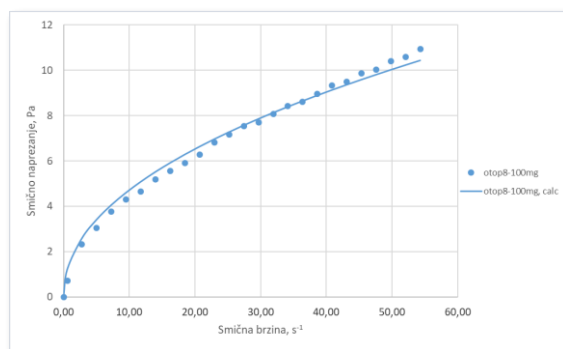
Slika 16. Reološki dijagram za uzorak A-0167-50



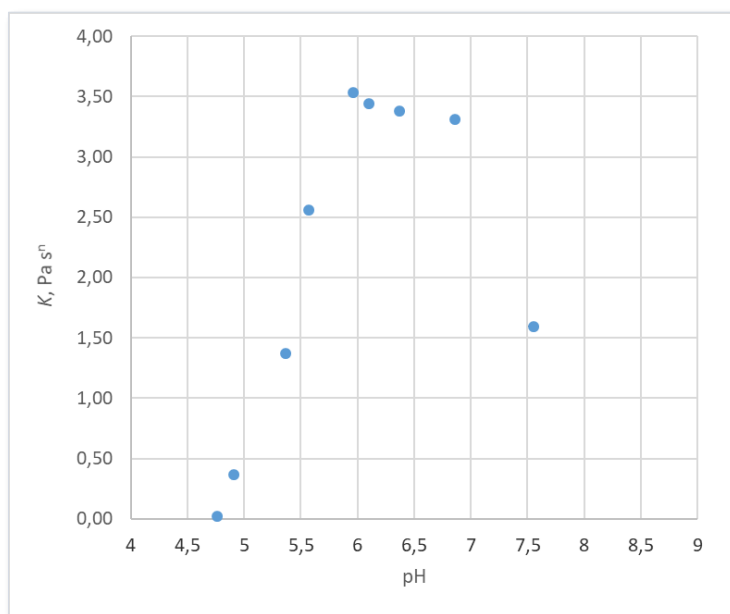
Slika 17. Reološki dijagram za uzorak A-0167-60



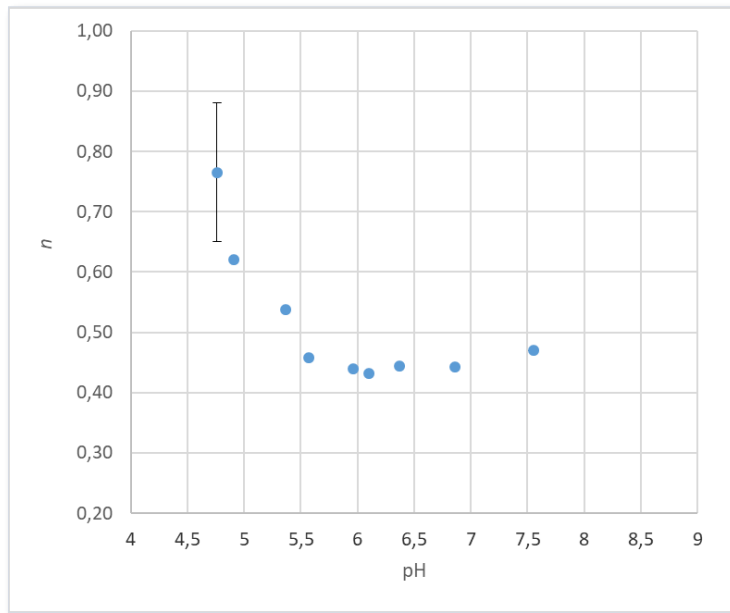
Slika 18. Reološki dijagram za uzorak A-0167-80



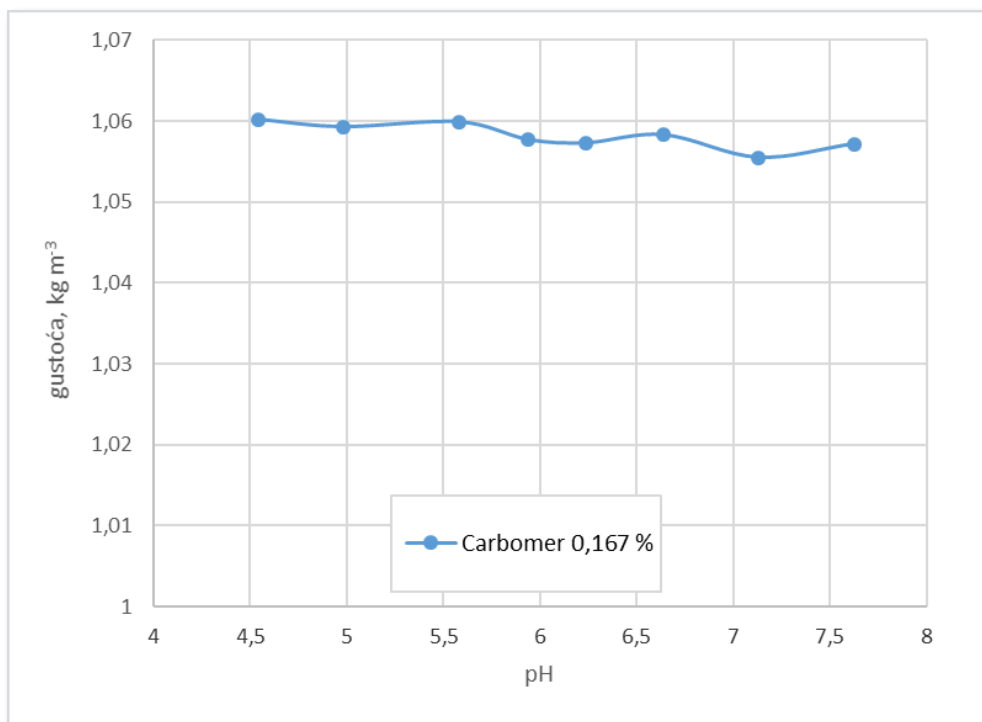
Slika 19. Reološki dijagram za uzorak A-0167-100



Slika 20. Ovisnost koeficijenta konzistencije o pH za otopine A-0167

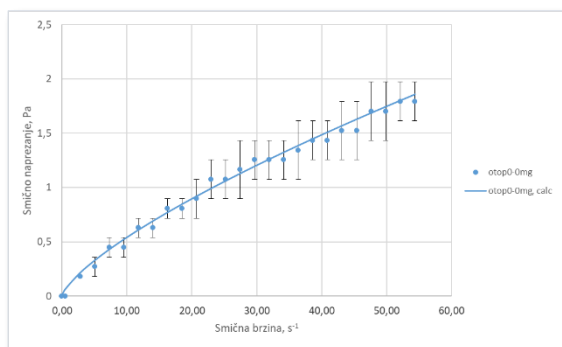


Slika 21. Ovisnost indeksa ponašanja toka o pH za otopine A-0167

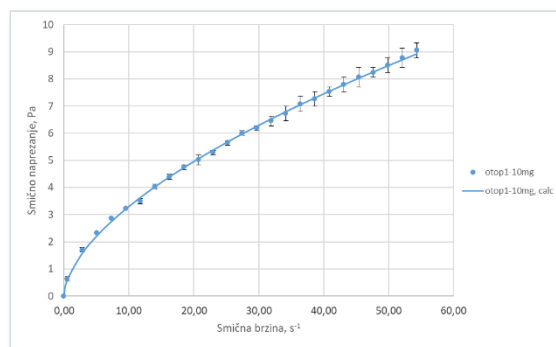


Slika 22 Ovisnost gustoće o pH za otopine A-0167

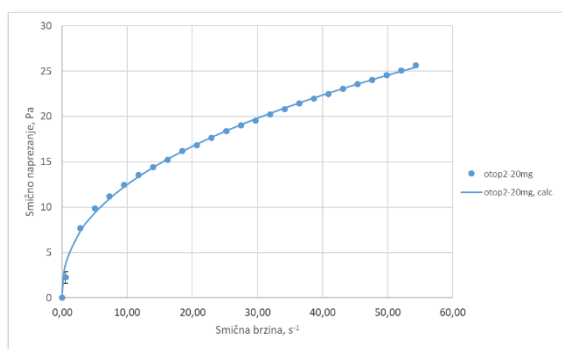
Otopine B-0225



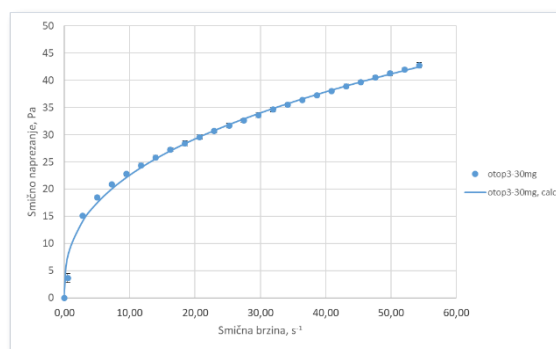
Slika 23. Reološki dijagram za uzorak B-0225-0



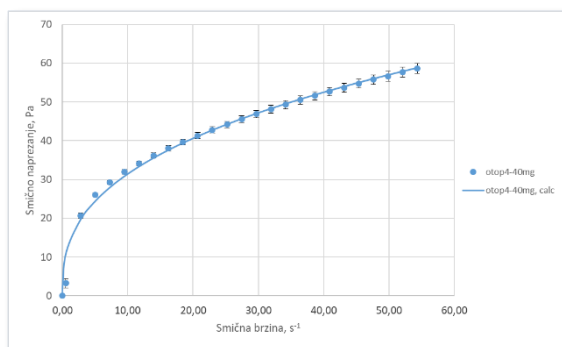
Slika 24. Reološki dijagram za uzorak B-0225-10



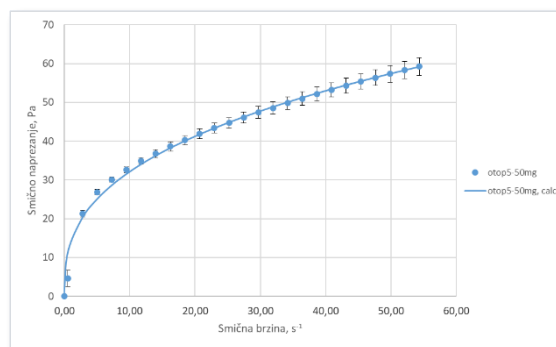
Slika 25. Reološki dijagram za uzorak B-0225-20



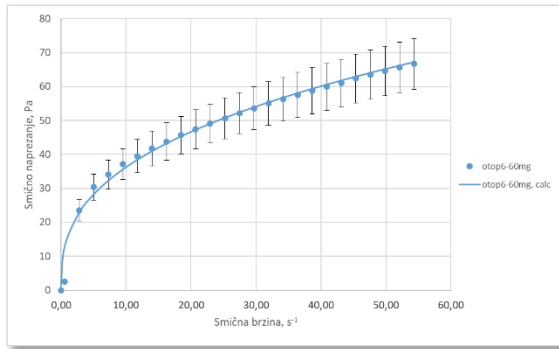
Slika 26. Reološki dijagram za uzorak B-0225-30



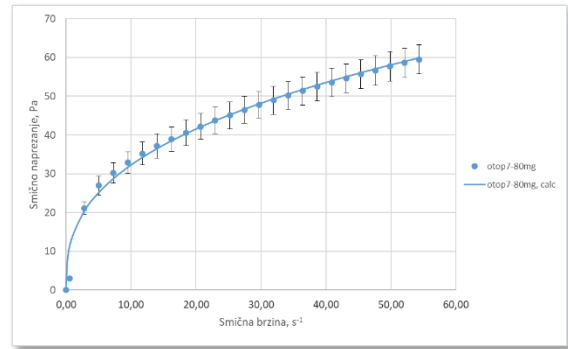
Slika 27. Reološki dijagram za uzorak B-0225-40



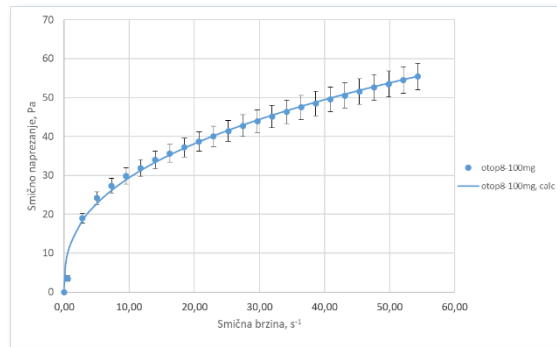
Slika 28. Reološki dijagram za uzorak B-0225-50



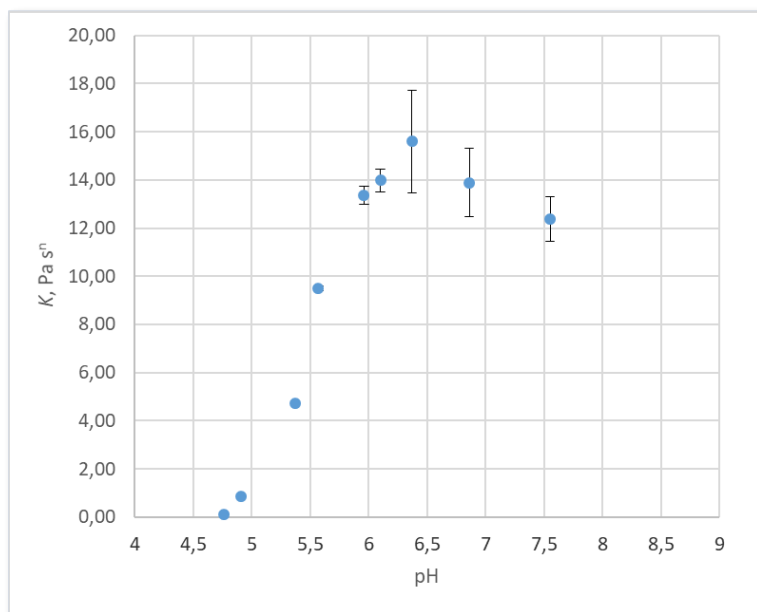
Slika 29. Reološki dijagram za uzorak B-0225-60



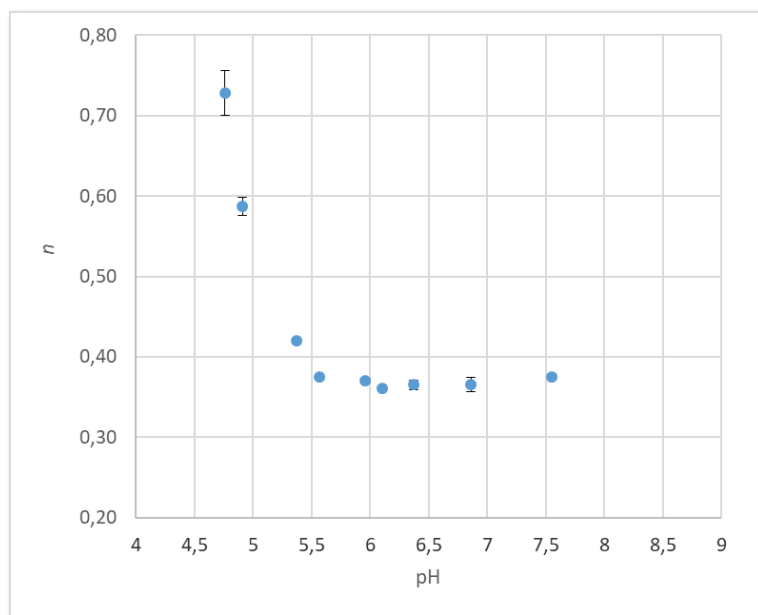
Slika 30. Reološki dijagram za uzorak B-0225-80



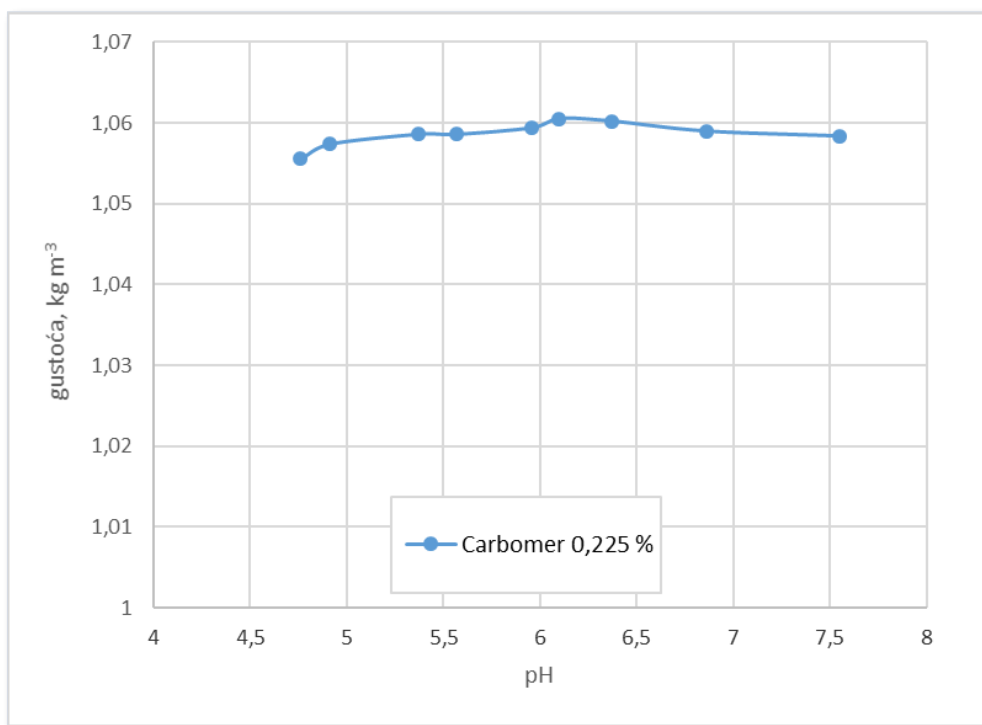
Slika 31. Reološki dijagram za uzorak B-0225-100



Slika 32. Ovisnost koeficijenta konzistencije o pH za otopine B-0225

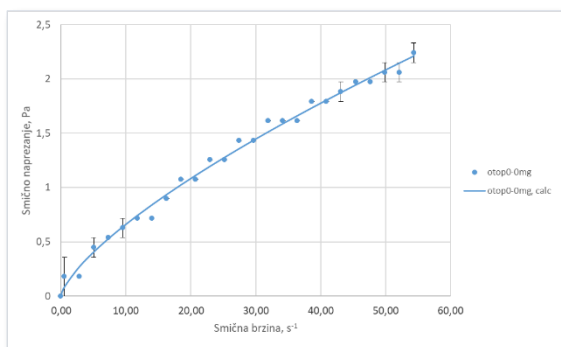


Slika 33. Ovisnost indeksa ponašanja toka o pH za otopine B-0225

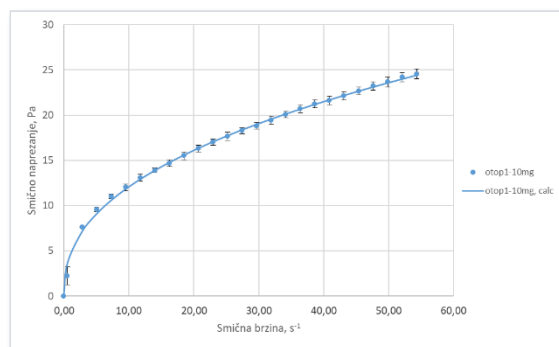


Slika 34 Ovisnost gustoće o pH za otopine B-0225

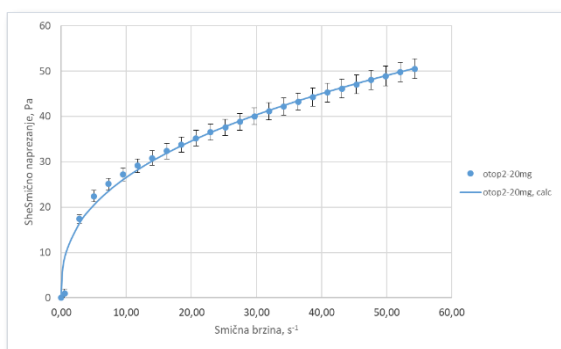
Otopine C-0284



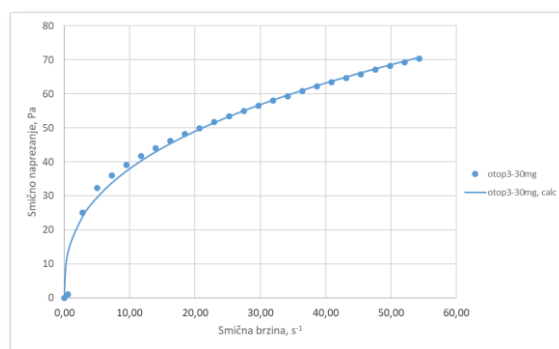
Slika 35. Reološki dijagram za uzorak C-0284-0



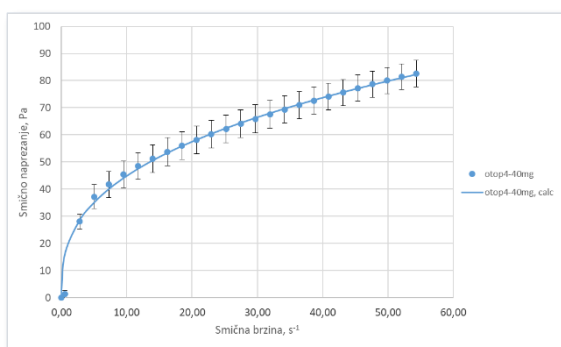
Slika 36. Reološki dijagram za uzorak C-0284-10



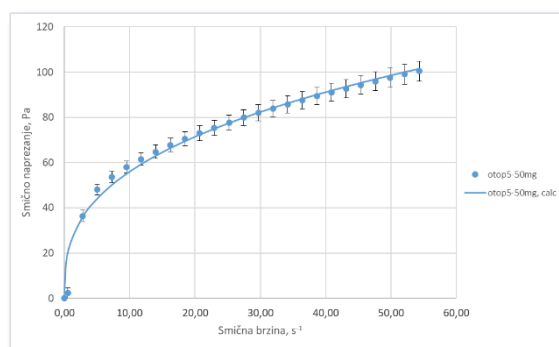
Slika 37. Reološki dijagram za uzorak C-0284-20



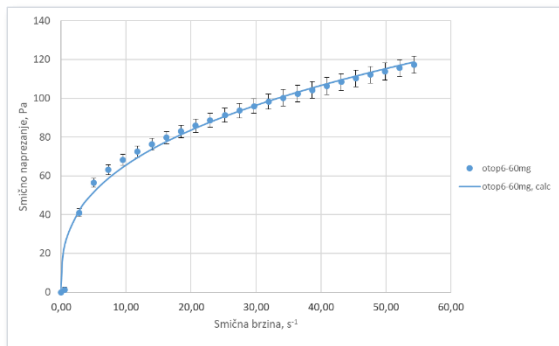
Slika 38. Reološki dijagram za uzorak C-0284-30



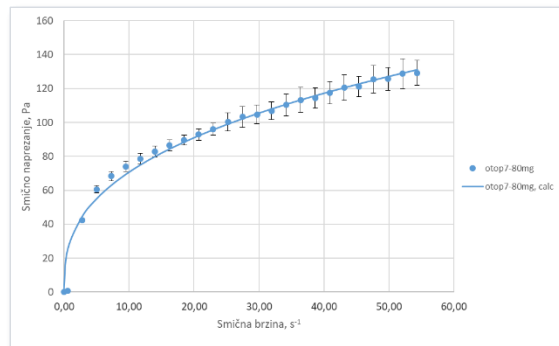
Slika 39. Reološki dijagram za uzorak C-0284-40



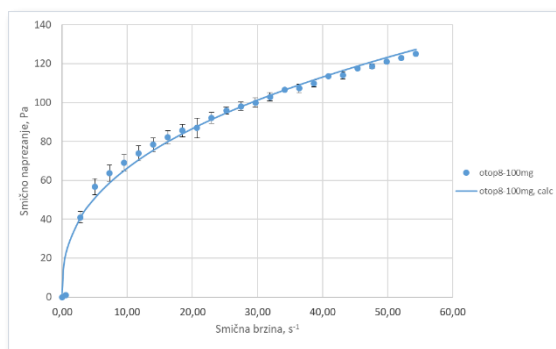
Slika 40. Reološki dijagram za uzorak C-0284-50



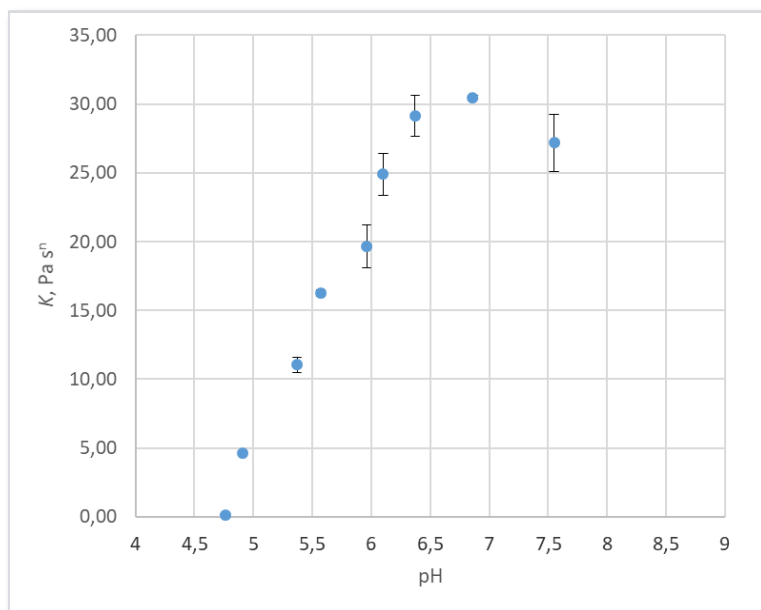
Slika 41. Reološki dijagram za uzorak C-0284-60



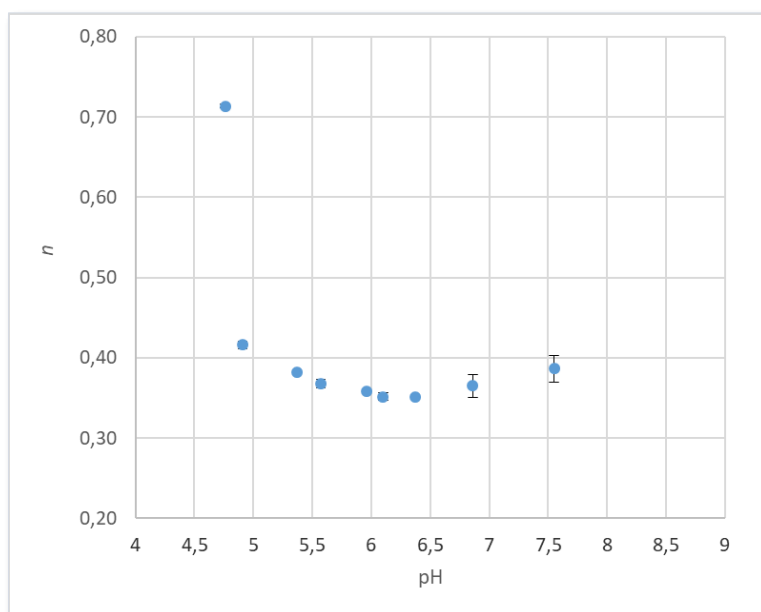
Slika 42. Reološki dijagram za uzorak C-0284-80



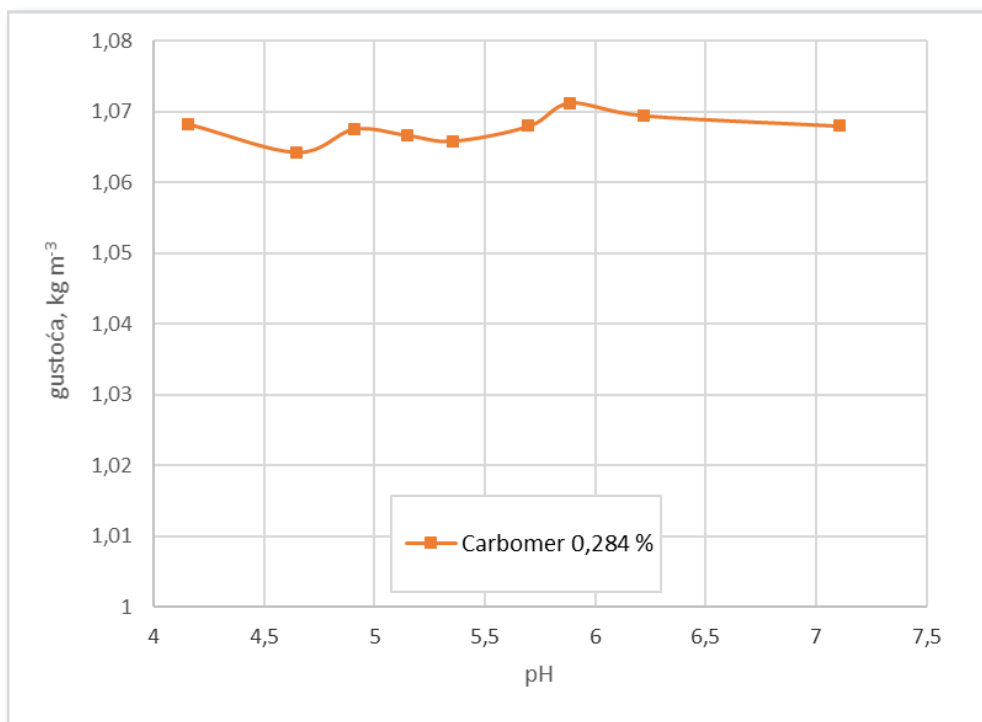
Slika 43. Reološki dijagram za uzorak C-0284-100



Slika 44. Ovisnost koeficijenta konzistencije o pH za otopine C-0284

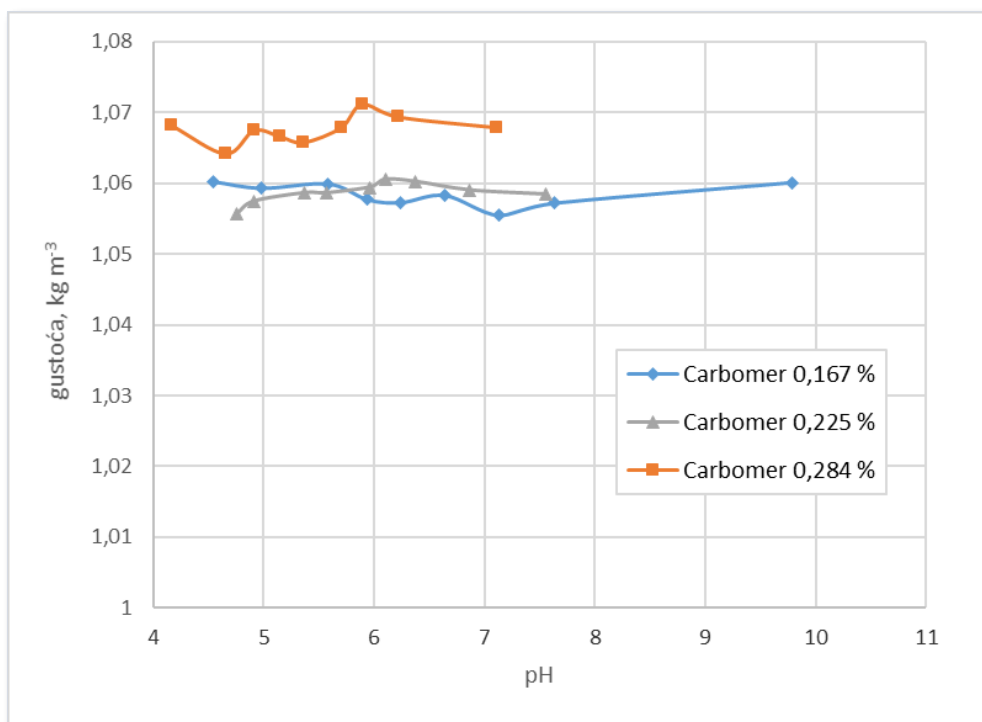


Slika 45. Ovisnost indeksa ponašanja toka o pH za otopine C-0284

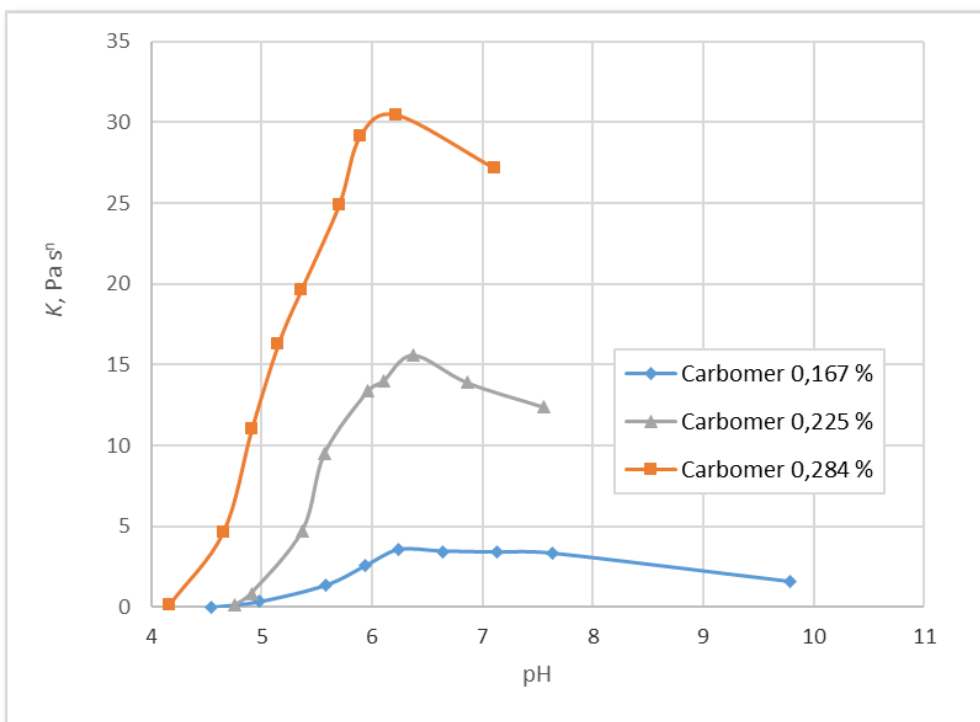


Slika 46. Ovisnost gustoće o pH za otopine C-0284

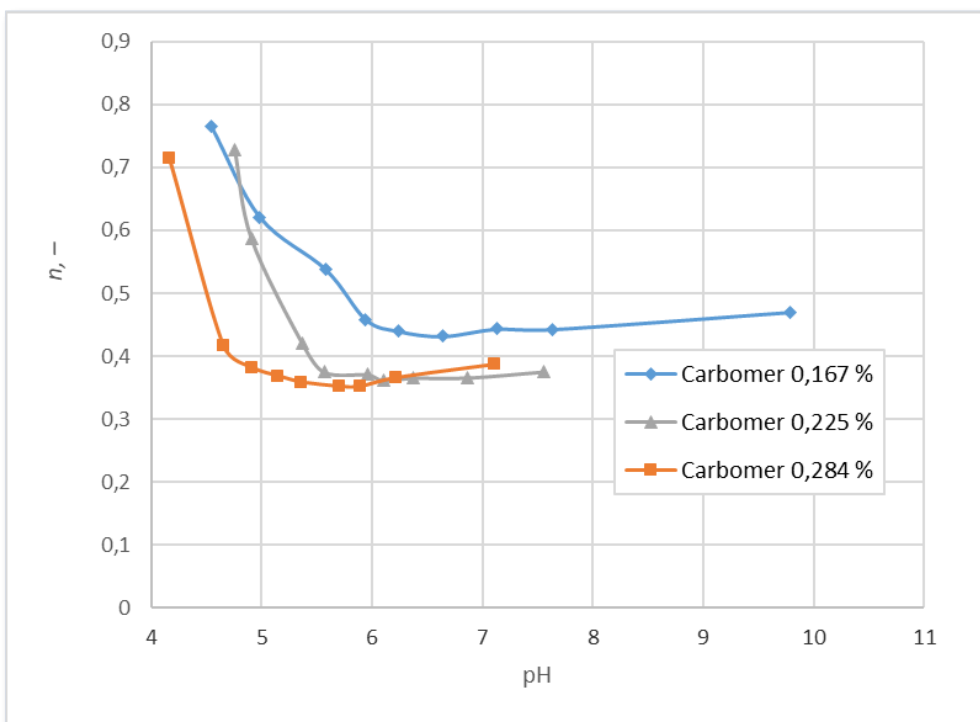
Usporedba rezultata



Slika 47. Usporedba ovisnosti gustoće o pH vrijednosti za sve otopine



Slika 48. Usporedba ovisnosti koeficijenta konzistencije o pH za sve otopine



Slika 49. Usporedba ovisnosti indeksa ponašanja toka u pH za sve otopine



Slika 50. Usporedba otopina B-0225-50 i C-0284-50 nakon dva tjedna

5. RASPRAVA

U ovom radu pripremljene su serije (A-0167, B-0225 i C-0284) otopina, a dodatkom NaOH svaka serija sadržavala je devet otopina različitih vrijednosti pH. Ispitano je reološko ponašanje svih pripremljenih otopina te su određene vrijednosti gustoće i pH.

Na slikama 11 – 19, 23 – 31 i 35 – 43 prikazani su reološki dijagrami svih pripremljenih otopina. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini kod svih se otopina može opisati potencijalnim modelom, a prema indeksu ponašanja toka, otopine pokazuju pseudoplastično ponašanje. [19] Na slici 11 prikazan je reološki dijagram za otopinu A-0167-0 čija je viskoznost najmanja. Značajnije odstupanje od potencijalnog modela posljedica je malih vrijednosti viskoznosti, pa je time ova otopina dospjela na donju granicu mjernog područja za odabranu kombinaciju ćelije i vretena. Za sve otopine opisane potencijalnim modelom izračunate su vrijednosti parametara modela, n i K . Njihova ovisnost o pH prikazana je na slikama 21, 22, 32, 33, 44 i 45. Usporedba rezultata prikazana je na slikama 48 i 49.

Ovisnost gustoće o pH vrijednostima dana je na slikama 23 (A-0167), 34 (B-0225) i 46 (C-0284). Usporedba rezultata prikazana je na slici 47. Kod svih pripremljenih otopina uočeno je da promjena pH nema značajnog utjecaja na gustoću te vrijednosti variraju oko prosječnih. Usporedba gustoća svih otopina pokazala je da otopine serije C-0284 imaju najveću viskoznost što je i očekivano jer sadrže najveći udio karbomera.

Na slici 48 je prikazana usporedba ovisnosti koeficijenta konzistencije o pH vrijednosti. Iz slike je vidljivo kako koeficijent konzistencije postiže maksimum kod pH vrijednosti između 6 i 6,5 za sve serije otopina. Usporedi li se ista vrijednost pH, koeficijent konzistencije raste porastom udjela karbomera te najveće vrijednosti postiže za uzorke C-0284. Budući da je koeficijent konzistencije mjera viskoznosti otopine, rezultati su očekivani i potvrdili su da porastom udjela karbomera raste viskoznost otopina.

Ovisnost indeksa ponašanja toka o pH prikazana je na slici 49. Povećanjem vrijednosti pH dolazi do eksponencijalnog smanjenja indeksa ponašanja toka, a zatim vrijednosti postaju konstantne. Vrijednosti pH pri kojima se ustaljuje indeks ponašanja toka pomiču se prema većim vrijednostima kako raste udio karbomera. Tako se može uočiti da za otopine A-0164, indeks poprima konstantnu vrijednost kod pH = 4,5, za otopine B-0225 kod pH = 5,5, a za otopine C-0284 kod pH = 6. Također se može uočiti da su vrijednosti indeksa ponašanja toka

veće za veći udio karbomera. Otopinama pseudoplastičnog ponašanja mijenja se viskoznost promjenom smične brzine. Poznavanjem funkcionalne ovisnosti indeksa ponašanja toka i koeficijenta konzistencije za različite vrijednosti pH i koncentracije karbomera, moguće je predvidjeti reološko ponašanje otopina prilikom rukovanja i upotrebe kada dolazi do stvaranja različitih smičnih brzina. U tim se uvjetima može izračunati vrijednost prividne viskoznosti proizvoda prema izrazu:

$$\eta_a = K \cdot \left(\frac{dv}{dy} \right)^{n-1} \quad (5)$$

Slika 50 prikazuje otopine B-0225-50 i C-0284-50 nakon što su stajale 2 tjedna. Uočava se da su se u uzorku C-0284-50 stvorili aglomerati koji narušavaju estetiku i fizikalna svojstva proizvoda. Razlog tome je karbomer koji na sebe veže čestice i time povećava viskoznost proizvoda u kojima se koristi. [5] Stoga je potrebno pronaći optimalan udio karbomera koji će osigurati željenu viskoznost i teksturu proizvoda, a neće dovesti do stvaranja aglomerata. Na taj način se postiže stabilnost proizvoda kroz duži vremenski period. U ovom slučaju je to je maseni udio karbomera 0,225 %.

6. ZAKLJUČAK

Pripremljene su tri serije otopina s različitim udjelima karbomera (A-0167, B-0225 i C-0284). Dodatkom sintetskog polimera, karbomera, modificirana su reološka svojstva proizvoda.

Reološko ponašanje opisuje se potencijskim modelom, a indeks ponašanja toka ukazuje na pseudoplastično ponašanje. Modeli reološkog ponašanja povezani su s pH vrijednostima otopina koje su modificirane dodatkom NaOH.

Promjena pH vrijednosti otopina ne utječe značajno na gustoću. Gustoća se povećava porastom udjela karbomera.

Indeks ponašanja toka i koeficijent konzistencije mijenjaju se s promjenom pH i udjela karbomera. Oba parametra reološkog modela rastu porastom udjela karbomera. Koeficijent konzistencije postiže maksimum pri određenim vrijednostima pH. Položaj maksimuma postiže se u rasponu pH vrijednosti između 6 i 6,5. Indeksi ponašanja toka smanjuju se povećanjem pH. Postižu konstantnu vrijednost pri određenom pH. Početak konstantnog područja pomiče se udesno povećanjem udjela karbomera i postiže se pri većim vrijednostima pH.

Stajanjem otopina C-0284 stvorili su se aglomerati koji narušavaju teksturu i nisu poželjni u proizvodu jer narušavaju njihovu estetiku, ali i funkcionalnost. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je optimalan maseni udio karbomera 0,225 %. Pri tom dodatku se stajanjem ne stvaraju aglomerati, a dodatkom 60 mg NaOH se postiže dovoljno velika vrijednost viskoznosti kako bi proizvod imao željenu teksturu gela.

7. LITERATURA

[1]	X. J. Loh, <i>Polymers for Personal Care</i> , Royal Society of Chemistry, 2016.
[2]	D. Laba, <i>Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries</i> , CRC Press, 1993.
[3]	B. Rehm, A. Haghshenas, A. Paknejad, A. Al-Yami, J. Huges i J. Schubert, <i>Underbalanced Drilling: Limits and Extremes</i> , Gulf Publishing Company, 2012.
[4]	A. Patil i M. S. Ferritto, <i>Polymers for Personal Care and Cosmetics</i> , American Chemical Society, 2013..
[5]	R. Y. Lochhead, »The Use of Polymers in Cosmetic Products,« u <i>Cosmetic Science and Technology</i> , Elsevier, 2007., pp. 171-221.
[6]	R. J. Ouellette i J. D. Rawn, <i>Organic Chemistry Study Guide</i> , Elsevier, 2015.
[7]	https://www.vedantu.com/chemistry/synthetic-polymers . (pristup 27. 7. 2022.)
[8]	[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(Bruice)/29%3A_Synthetic_Polymers/29.01%3A_There_Are_Two_Major_Classes_of_Synthetic_Polymers]. (pristup 27. 7. 2022.)
[9]	T. F. Alves, M. Morsnik, F. Batain, M. V. Chaud, T. Almeida, D. A. Fernandes, C. F. da Silva i E. B. Souto, »Applications of Natural, Semi-Synthetic, and Synthetic Polymers in Cosmetic Formulations,« <i>Cosmetics</i> , pp. 75-91, 2020.
[10]	B. t. Horst, N. S. Moiemien i L. M. Grover, »6 - Natural polymers: biomaterials for skin scaffolds,« u <i>Biomaterials for Skin Repair and Regeneration</i> , Woodhead Publishing, 2019, pp. 151-192.
[11]	M. J. Khan, A. Svedberg, A. A. Singh, M. S. Ansari i Z. Karim, »Chapter 13 - Use of Nanostructured Polymer in the Delivery of DRugs for Cancer Therapy,« u <i>Nanostructured Polymer Composites for Biomedical Applications</i> , Elsevier, 2019, pp. 261-273.
[12]	M. Thakur, A. Sharma, M. Chandel i D. Pathania, »Chapter 9 - Modern applications and current status of green nanotechnology in environmental industry,« u <i>Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications</i> , Elsevier, 2022., pp. 259-281.
[13]	https://sciencenotes.org/examples-of-natural-polymers-and-their-monomers/ . (pristup 27. 7. 2022.)
[14]	https://thechemistrynotes.com/natural-vs-synthetic-polymers/ . (pristup 27. 7. 2022.)
[15]	D. I. Wilson, »What is reology,« <i>Eye</i> , pp. 179-183, 01 02 2018.
[16]	R. S. Teixeira, L. Bufalino, G. H. Denzin Tonoli, S. F. dos Santos i S. J. Holmer, »32- Coir fiber as reinforcement in cement-based materials,« u <i>Advances in Bio-Based Fiber</i> , Woodhead Publishing, 2022, pp. 707-739.
[17]	S. Ebnesajjad, <i>Fluoroplastics, Volume 1</i> , William Andrew, 2015.
[18]	P.-C. Aïtcin i R. J. Flatt, <i>Science and Technology of Concrete Admixtures</i> , Woodhead Publishing, 2016..
[19]	G. Matijašić, <i>Mehanika fluida, Skripta s odabranim poglavljima</i> , Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
[20]	M. Kim, A. A. Julius i U. K. Cheang, <i>Microbiorobotics: Biologically Inspired Microscale Robotic Systems</i> , Elsevier, 2017.
[21]	https://www.rheosense.com/applications/viscosity/newtonian-non-newtonian . (pristup 6. 8. 2022.)

[22]	S. S. Ray, »14 - Rheological properties of environmentally friendly polymer nanocomposites (EFPNCs) using biodegradable polymer matrices and clay/carbon nanotube (CNT) reinforcements,« u <i>Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites</i> , Woodhead Publishing, 2013., pp. 415-449.
[23]	B. Rehm, A. Haghshenas, A. Paknejad, A. Al-Yami, J. Hughes i J. Schubert, <i>Underbalanced Drilling: Limits and Extremes</i> , Gulf Publishing Company, 2012..
[24]	R. Galleguillos i L. Gandolfi, »PART 4.2.2 RHEOLOGY MODIFIERS AND CONSUMER PERCEPTION,« u <i>HARRY'S COSMETICOLOGY</i> , Chemical Publishing Company, 2015., pp. 768-806.
[25]	Y. Qiu, G. G. Zhang, R. V. Mantri, Y. Chen i L. Yu, <i>Developing Solid Oral Dosage Forms: Pharmaceutical Theory and Practice</i> , 2017..
[26]	https://www.indiamart.com/proddetail/carbomer-974p-11086082312.html . (pristup 7. 8. 2022.)