



### Zadania pomiarowe w pracach badawczo-rozwojowych

Głównym przedmiotem zainteresowań farmacji i kosmetyki w tym zakresie są emulsje, takie jak kremy i płyny kosmetyczne, jak również żele i roztwory zawierające środki powierzchniowo-czynne mające często złożone właściwości reologiczne. Jest to powód, dla którego wyznaczanie, optymalizacja, zarządzanie i sterowanie właściwościami związanymi z płynięciem odgrywa znaczącą rolę przy opracowywaniu nowych produktów.

Ponadto, uwzględnia i bierze się pod uwagę niżej wymienione, ważne charakterystyki reologiczne:

- ⇒ Wyznaczanie optymalizacja i sterowanie granicą płynięcia, występującą przede wszystkim w kremach, w powiązaniu z warunkami przepakowywania, magazynowania i stosowania.
- ⇒ Ocena, optymalizacja i sterowanie właściwościami związanymi z płynięciem, którym towarzyszą zróżnicowane prędkości ścinania w całym cyklu produkcyjnym, od jej początku i przetwarzania (mieszanie, sedymentacja, dyspergowanie, homogenizacja, pompowanie), poprzez fazę końcową produkcji (przepakowywanie, wytlaczanie, barwienie), transport i magazynowanie, aż do korzystania z wyrobu końcowego przez konsumenta (wyciskanie z tubki, rozprowadzanie na powierzchni skóry).
- ⇒ Ocena, optymalizacja i sterowanie właściwościami zależnymi od czasu (tikotropia).
- ⇒ Ocena, optymalizacja i sterowanie strukturą produktu (właściwości lepkosprężyste).

### Możliwe prędkości ścinania występujące w pełnym cyklu produkcyjnym

- |  |            |                           |
|--|------------|---------------------------|
| • Magazynowanie:                                     |            | 0 s <sup>-1</sup>         |
| • Swobodne spływanie, sedymentacja:                  | 0,001 ...  | 1 s <sup>-1</sup>         |
| • Pompowanie, przetłaczanie:                         | 1 ...      | 1 000 s <sup>-1</sup>     |
| • Dyspergowanie, wytlaczanie, walcowanie, barwienie: | 1 000 ...  | 100 000 s <sup>-1</sup>   |
| • Rozprowadzanie: na skórze:                         | 10 000 ... | 100 000 s <sup>-1</sup>   |
| • Homogenizacja wysokociśnieniowa:                   | 10 000 ... | 1 000 000 s <sup>-1</sup> |

**Przed wszystkim należy zwracać uwagę na stabilność produktu podczas magazynowania oraz podczas transportu. Procesy sedymentacji i mieszania są sobie przeciwne. W tych wszystkich procesach decydującą rolę odgrywa optymalne ustawienie granicy płynięcia i optymalnej lepkości w warunkach obciążenia. Granica płynięcia i optymalna lepkość w warunkach obciążenia stanowią również istotne kryteria podczas stosowania wyrobu (wyciskanie i rozprowadzanie na skórze).**

## **Ocena produktu i kontrola jakości**

Kontrola jakości w pierwszej kolejności dostarcza dane dotyczące właściwości reologicznych, powtarzalne i poprawne pod względem metrologicznym. Charakterystyki uzyskiwane za pomocą reometrów muszą być porównywalne z całym asortymentem produkcji danego wytwórcy, jak również powinny być metrologicznie istotne zarówno dla dostawców jak i dla służb kontroli jakości.

Aby scharakteryzować właściwości płynięcia środków farmaceutycznych i kosmetycznych, konieczne jest sporządzanie krzywych płynięcia w dostatecznie szerokim zakresie prędkości ścinania oraz **dokładne wyznaczenie granicy płynięcia wyrobu finalnego**. *Przybliżone wyznaczenie granicy płynięcia na podstawie pomiarów odkształceń lub przy korzystaniu z reometrów rotacyjnych oraz dalszej ekstrapolacji, mogą prowadzić do znacznych rozbieżności i tym samym do powstawania defektów produkcji i dlatego można je zalecać tylko doraźnie w wyjątkowych przypadkach.* Ponadto konieczne jest wykonywanie pomiarów **wytrzymałości struktury badanego materiału** (tikotropii), a także **wyznaczenie właściwości lepkosprężystych**.

Ważnymi parametrami charakteryzującymi produkt jest granica płynięcia i oczywiście zmiana lepkości, a także stopień oraz szybkość degradacji i odbudowy struktury jak również czas trwania powrotu sprężystego i wartość modułu sprężystości. Standardowe metody pomiaru powinny implementować dobrą powtarzalność i porównywalność. Należy również brać pod uwagę termiczne i mechaniczne przygotowywanie próbki do badań (historię próbki) a także specyficzny algorytm służący do oceny danego produktu.

### **Procedura pomiarowa wyznaczenia lepkości pozornej, zależnej od prędkości ścinania.**

Testy ze sterowaną prędkością (CR-Tests)

- ⇒ Krzywa równowagowa w zakresie prędkości ścinania  $0,04 \dots 20\,000 \text{ s}^{-1}$  przy badaniu właściwości reologicznych zależnych od gradientu prędkości.  
Przykład – patrz rys. 1
- ⇒ Pętla histerezy przy sterowaniu prędkością ścinania w obu kierunkach, sporządzana w celu zbadania właściwości reologicznych zależnych od czasu ścinania (tikotropia).  
Przykład – patrz rys. 2

### **Procedura pomiarowa wyznaczenia kinetyki degradacji i odbudowy struktury.**

Testy ze sterowaną prędkością (CR-Tests)

- ⇒ Testy krokowych zmian przy sterowaniu prędkością ścinania w celu badania odbudowy lub degradacji struktury.  
Przykład – patrz rys. 3.

Testy ze sterowanym naprężeniem (CS-Tests)

- ⇒ Testy krokowych zmian przy sterowaniu naprężeniem ścinającym w celu badania odbudowy lub degradacji struktury.  
Przykład – patrz rys. 4.

### Procedura pomiarowa wyznaczania granicy płynięcia i lepkości „zerowej”

Testy ze sterowanym naprężeniem (CS-Tests)

- ⇒ Krzywe płynięcia przy sterowaniu naprężeniem ścinającym w celu wyznaczania granicy płynięcia lub lepkości „zerowej”.  
Przykład – patrz rys. 5.

### Procedura pomiarowa wyznaczania właściwości lepkosprężystych

Testy ze sterowanym naprężeniem (CS-Tests)

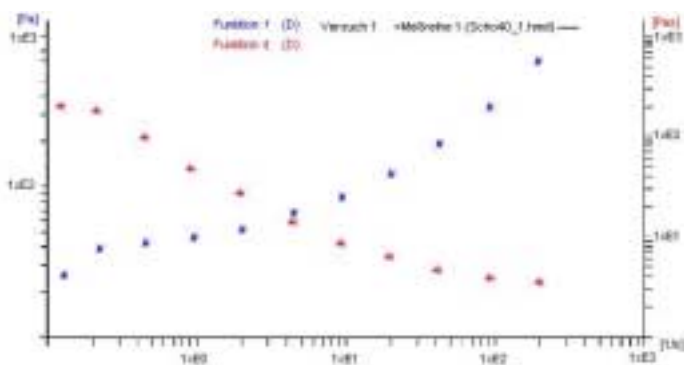
- ⇒ Testy pełzania i powrotu sprężystego przy sterowaniu naprężeniem ścinającym w celu wyznaczania materiałowych właściwości lepkosprężystych.  
Przykład – patrz rys. 6.

### Zadania pomiarowe:

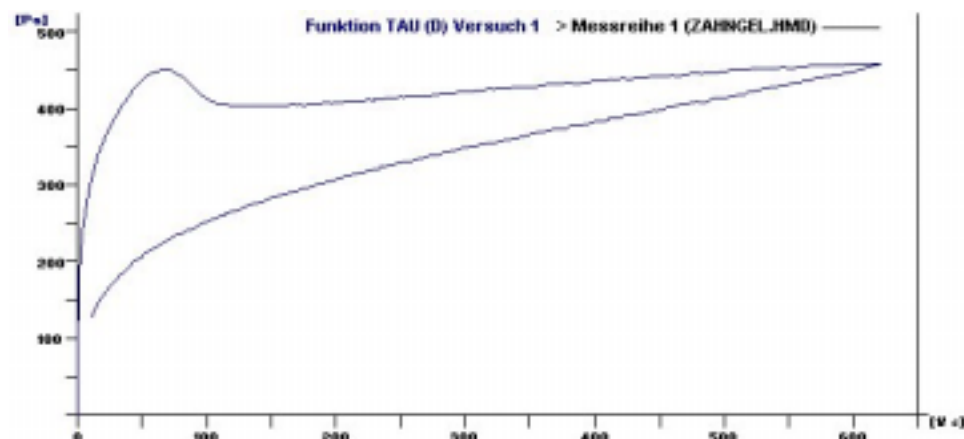
Badanie właściwości reologicznych zależnych od prędkości ścinania i od czasu ścinania.

Wyznaczanie wpływu składu, warunków produkcji na zmiany lepkości przy różnych prędkościach ścinania (krzywe równowagowe) i na czas odbudowy struktury (tikstotropia)

Dane równowagowe krzywych płynięcia lub krzywych lepkości mają szczególne znaczenie dla procesów przetwórczych (pompowanie, mieszanie). Są one również skorelowane z percepcją wyrobu przez użytkownika (a dodatkowo z działaniem na skórę). Dane równowagowe uzyskane na podstawie krzywych płynięcia (pętli histerezy) przy sterowaniu prędkością ścinania w obu kierunkach, są szczególnie interesujące dla charakteryzowania struktury wewnętrznej i stabilności emulsji oraz żeli.



Rys. 1. Równowagowe krzywe płynięcia



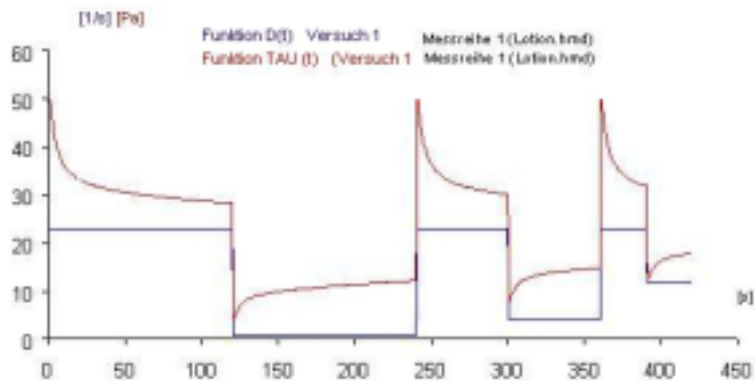
Rys. 2. Pętla histerezy przy sterowaniu prędkością ścinania w obu kierunkach (pole histerezy)

### Uwagi:

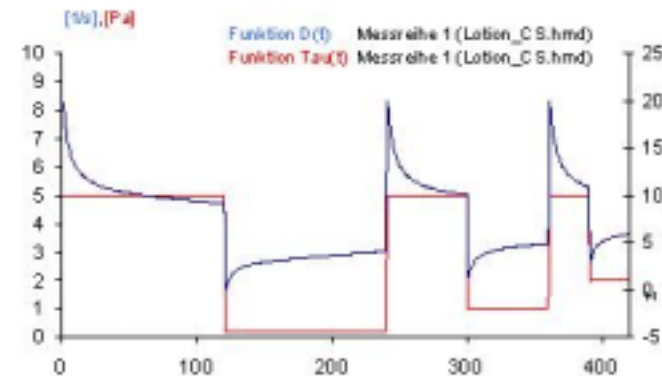
Dla wyznaczenia lepkości w funkcji prędkości ścinania niezbędne jest utrzymywanie ustalonej temperatury. Ponadto, istotne znaczenia ma czas pomiaru. Konieczne jest uzyskiwanie równowagi przy każdej prędkości ścinania. Oznacza to, że przy małych prędkościach ścinania wymagany jest dłuższy czas pomiaru, a przy wysokich gradientach prędkości – krótszy czas pomiaru. Efekty zmian czasowych i prędkości ścinania są rejestrowane w postaci krzywych pętli histerezy wyznaczanych przy ustalonych zmianach prędkości ścinania w obu kierunkach.

### Zadania pomiarowe:

Wyznaczanie wpływu składu, warunków produkcji i czasu mieszania na degradację struktury (spadek lepkości), przy obciążeniu (stosowanie) lub na odbudowę struktury w spoczynku albo przy małych obciążeniach (magazynowanie) za pomocą testów skokowych zmian prędkości ścinania (CR) lub skokowych zmian naprężeń ścinających (CS). Na tej podstawie można uzyskać znaczące informacje dotyczące zachowania się emulsji i żeli. Dzięki temu można ocenić wpływ warunków na wytrzymałość struktury i jej zdolność do modyfikacji.



Rys. 3. Pomiary przy sterowaniu skokowymi zmianami prędkości ścinania (CR-Tests)



Rys. 4. Pomiary przy skokowych zmianach naprężenia ścinającego (CS-Tests)

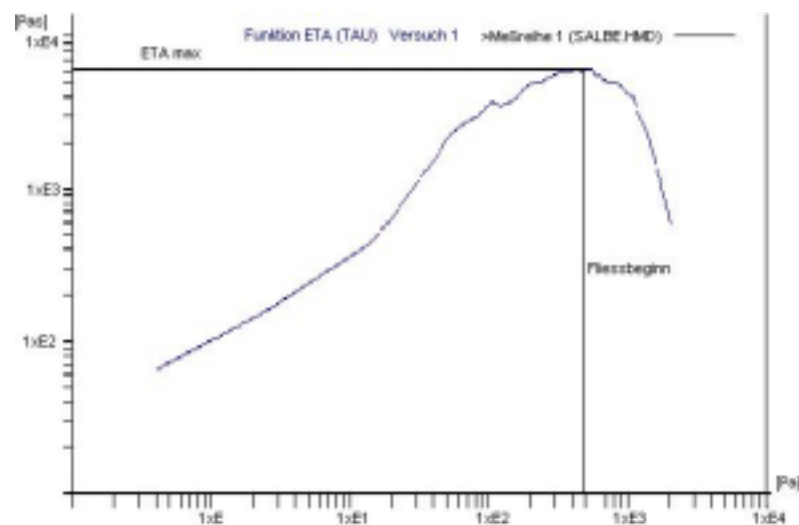
### Uwagi:

Degradacja struktury przez wymuszone ścinanie (CR) daje informację o pożądanym obniżeniu lepkości przy transporcie, przetwarzaniu i pakowaniu półproduktów i wyrobów finalnych. Odbudowa struktury w warunkach spoczynku i przy niskich prędkościach ścinania jest typowa dla uzyskania stabilności **podczas magazynowania**. Degradacja struktury pod obciążeniem przy zdefiniowanych naprężeniach ścinających daje informację o właściwej **stabilności**

**produktu podczas transportu, w przetwórstwie oraz przy pakowaniu** półproduktów i wyrobów finalnych. W czasie pomiarów wykonywanych przy sterowaniu naprężeniami ścinającymi (CS), stabilność produktu (w odróżnieniu od pomiarów wykonywanych przy sterowaniu prędkością ścinania), jest skorelowana z naprężeniami. Odbudowa struktury w warunkach spoczynkowych i przy niskich prędkościach ścinania jest typowa dla stabilności podczas magazynowania. W odróżnieniu od pomiarów wykonywanych przy sterowaniu prędkością ścinania, uzyskuje się w ten sposób granicę płynięcia w sposób bezpośredni.

### Zadania pomiarowe:

Wyznaczanie wpływu składu, warunków produkcji i czasu mieszania na granicę płynięcia. W tym celu zwiększa się stopniowo w sposób ciągły (w ustalonym okresie czasu) naprężenia ścinające, przy czym w dyskretnych (skokowych) odstępach czasu mierzy się wynikowe prędkości ścinania. Po wykonaniu tych pomiarów, oblicza się na ich podstawie wynikające stąd lepkości pozorne.



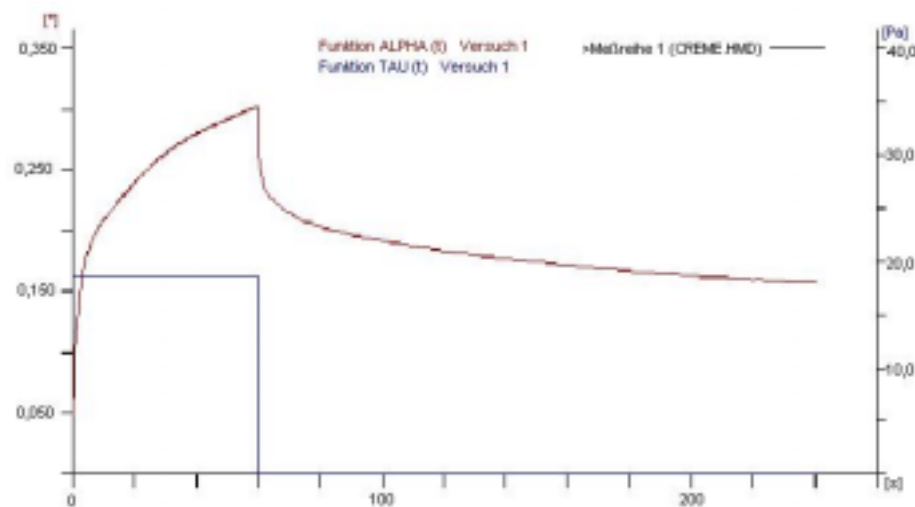
Rys. 5. Wyznaczanie granicy płynięcia wyrobu finalnego

### **Uwagi:**

Przy praktycznej prezentacji danych pomiarowych, można przedstawiać „zależność lepkości w funkcji naprężeń ścinających”. Naprężenie ścinające odpowiadające lepkości maksymalnej jest traktowane jako krytyczne naprężenie ścinające, niezbędne do zainicjowania płynięcia badanego materiału. Takie krytyczne naprężenie ścinające jest skorelowane z pierwszym działaniem na skórę, które obejmuje odczucie pierwszego nałożenia emulsji kosmetycznej. Ponadto, pomiar granicy płynięcia daje ważne informacje o stabilności wyrobu podczas magazynowania, a także mówi o jego skłonności do rozwarstwiania.

## Zadania pomiarowe:

Wyznaczanie składowej lepkiej i sprężystej pozwala na określenie łącznego odkształcenia (deformacji) oraz takich krytycznych wartości jak czas powrotu sprężystego, niezbędnego dla uzyskiwania powtarzalnych wyników. Wymagane do tego celu pomiary powrotu przy pełzaniu opisują pierwsze stadium właściwości związanych z odkształceniem przy ustalonym naprężeniu ścinającym oraz drugie stadium związane z odkształceniem powrotnym próbki po całkowitym usunięciu obciążenia.



Rys. 6. Test powrotu przy pełzaniu

### **Uwagi:**

Pod wpływem działania sił międzycząsteczkowych, w emulsjach tworzy się nadstruktura, która może być zniszczona częściowo lub całkowicie podczas napełniania naczynia (co odpowiada wstępnemu ścinaniu). Destrukcja takiej struktury jest na ogół odwracalna, czemu odpowiada powrót sprężysty przy pełzaniu.

Zależność deformacji lepkiej i sprężystej oraz czasu powrotu sprężystego, jest odzwierciedleniem ważnych właściwości użytkowych z punktu widzenia konsumenta. Wymienione wyżej właściwości lepkosprężyste i krótki czas powrotu sprężystego są skorelowane m.in. z dobrymi właściwościami podczas nakładania makijażu.