

UTICAJ TIPA MASNE FAZE NA FIZIČKO-HEMIJSKE I REOLOŠKE OSOBINE KREMOVA STABILISANIH POLIMERNIM EMULGATOROM SALCARE® SC 91

DANINA KRAJIŠNIK, JELA MILIĆ, GORDANA VULETA,
MIRJANA STUPAR

*Institut za farmaceutsku tehnologiju i kozmetologiju, Farmaceutski fakultet, Vojvode Stepe 450,
11221 Beograd
e-mail: danina@pharmacy.bg.ac.yu*

Kratak sadržaj

U radu su prikazani rezultati ispitivanja model kremova izrađenih sa polimernim emulgatorom u formi tečne disperzije, Salcare® SC 91 (Natrijum Akrilat Kopolimer/Tečni parafin/PPG-1 Tridecet-6; 3 % (m/m) i 30 % (m/m) masne faze različite polarnosti (tečni laki parafin, trigliceridi srednje dužine lanca i bademovo ulje). U cilju fizičko-hemijske karakterizacije i procene stabilnosti izrađenih kremova sprovedena su ispitivanja izgleda, fizičke stabilnosti, pH vrednosti i električne provodljivosti kao i reološka analiza (kontinualna i oscilatorna) u periodu od 3 meseca. Svi ispitivani uzorci pokazali su zadovoljavajući izgled i fizičku stabilnost a vrednosti pH bile su u opsegu prihvatljivom za preparate za primenu na kožu. Reološka merenja su pokazala da tip upotrebljene masne faze može imati znatan uticaj na aplikativne karakteristike i stabilnosti datih emulzionih sistema. Uzorci model kremova izrađenih sa masnim fazama veće polarnosti pokazali su se stabilnijim u odnosu na krem sa najmanje polarnom masnom fazom.

Ključne reči: polimerni emulgator, tečna disperzija polimera,
u/v kremovi, polarnost masne faze, reološka merenja,
fizička stabilnost

Uvod

Značajan deo podataka o istraživanju stabilnosti emulzionih sistema odnosi se na ispitivanje uloge udela sastavnih komponenata sistema, sastava vodene faze (npr. njene pH vrednosti, jonske jačine) i tipa PAM ili polimera (ugušćivača) upotrebljenih za stabilizaciju. Sa druge strane, mnogo manje se zna o uticaju sastava masne faze na stabilnost emulzionog sistema (1). Smatra se da sastav i polarnost masne faze mogu imati veliki uticaj na izgled, osobine i stabilnost farmaceutskih i kozmetičkih emulzija (2).

U procesu izrade emulzija lipidi se obično dele na one „lake za upotrebu” kao što je parafinsko i „problematične” trigliceride, posebno one prirodnog porekla, koji nisu stalnog hemijskog sastava.

Salcare[®] SC 91 je polimerni emulgator (proizvođač Ciba Specialty Chemical, Švajcarska) zasnovan na koncepciji tečne disperzije polimera (eng. *Lyquid Dispersion Polymers*)(3). Tečna disperzija polimera sastoji se iz tri komponente: polimera, nosača (eng. *carrier oil*) i aktivatora. Polimer može biti anjonske ili katjonske prirode. Ulje nosač može biti mineralno ulje, kozmetički estar ili prirodno ulje.

Tečne disperzije polimera uvek daju emulzije tipa U/V, a mogu se koristiti i za stabilizaciju emulzija tipa V/U. Emulzije stabilisane tečnom disperzijom polimera imaju osobine koje su slične gelu ili kremu i daju prijatan osećaj na koži (4).

Cilj ovog rada je bio da se izrade jednostavni model kremovi izrađenih sa Salcare[®] SC 91 polimernim emulgatorom i masnim fazama različite polarnosti, te izvrše ispitivanja njihovih fizičko-hemijskih osobina i procena stabilnosti.

Eksperimentalni deo

Materijali

Za izradu ispitivanih uzoraka model kremova korišćene su sirovine navedene u Tabeli I.

Tabela I Pregled supstanci korišćenih za izradu model kremova**Table I** List of substances used for preparation of test cream samples

Funkcija	Supstanca/ INCI naziv- srpski/eng.	Trgovački naziv/ Proizvođač	Kvalitet
Masna faza	Parafin, tečni laki/ Paraffin light liquid (43,7)*	BASF, Nemačka	Ph. Jug. V
	Trigliceridi, srednje dužine lanca / <i>Medium chain triglycerides</i> (21,3)	Mygliol® 812/ Henkel, Nemačka	DAB 10
	Bademovo ulje/ <i>Almond oil</i> (20,3)	SB Trade	Ph. Jug. II
Emulgator	Natrijum Akrilat Kopolimer/Tečni parafin/PPG-1 <i>Tridecet-6/ Sodium Acrylates/Paraffinum Liquidum/PPG-1 Trideceth-6</i>	Salcare® SC 91/ <i>Ciba Specialty Chemicals, Švajcarska</i>	Specif. proizvođača
Vodena faza	Prečišćena voda/ <i>Purified Water</i>	Prečišćena voda/ <i>Galenska laboratorija, AU Beograd</i>	Ph. Jug. IV

* indeks polarnosti (mN/m)

Metode

Sastav izrađenih model kremova dat je u Tabeli II.

Tabela II Sastav i oznake izrađenih model kremova**Table II** Composition and labels of test cream samples

Sastojci % (m/m)	Oznaka uzorka		
	S ₁	S ₂	S ₃
Parafinsko ulje	30,0		
Mygliol®812		30,0	
Bademovo ulje			30,0
Salcare® SC 91	3,0	3,0	3,0
Voda qs	do 100	do 100	do 100

Svi uzorci su pripremljeni direktnim postupkom na sobnoj temperaturi (20 ± 2 °C).

Polimer je dispergovan u vodenoj fazi uz intenzivno mešanje (1050 obrtaja u minuti, laboratorijska mešalica Heidolph RZR 2020, Nemačka) u toku 5 min do nastanka glatke disperzije (gela), a zatim je uz mešanje u tu disperziju postepeno dodavana masna faza. Mešanje (pri istoj brzini) je nastavljeno još dodatnih 15 min u cilju homogenizacije uzoraka.

Uzorci model kremova su nakon izrade pakovani u plastične kutije od polipropilena i čuvani na sobnoj temperaturi (20 ± 2 °C). Ispitivanja pripremljenih uzoraka kremova su izvedena u periodu 7, 30 i 90 dana nakon izrade.

Karakterizacija model kremova

Praćenje organoleptičkih parametara

Vizuelnim posmatranjem uzoraka procenjeni su boja, miris, sjaj, konzistencija dok je homogenost uzoraka procenjena razmazivanjem na staklenoj pločici. Senzorne (taktilne) osobine uzoraka (razmazivost, subjektivni osećaj vlaženja, moć upijanja, lepljivost, klizavost, mekoća i masnoća filma na koži) procenjeni su nakon nanošenja uzorka na kožu. Vizuelno je praćeno da li se u toku perioda ispitivanja pojavljuju znaci fazne separacije.

Test centrifugiranja

Ovaj test je korišćen za procenu fizičke stabilnosti uzoraka krema. Test centrifugiranja je izveden 2 x 15 min na 3000 obr/min pomoću laboratorijske centrifuge LC 320 (Tehtnica, Slovenija). Nakon 15 i 30 min posmatrana je eventualna fazna separacija i meren je sloj izdvojene masne faze u mm na površini uzoraka.

Merenje pH vrednosti

Merenje pH vrednosti izvedeno je potenciometrijskom metodom (Ph.Jug. V) direktno u pripremljenim uzorcima uranjanjem elektrode pH metra (HI 8417, Hanna Instruments, SAD) u ispitivane uzorke. Pre početka rada, aparat je kalibrisan standardnim puferima pH 7,0 i pH 4,0.

Merenje električne provodljivosti

Merenje električne provodljivosti u cilju određivanja tipa emulzije, i praćenja eventualnih promena u toku perioda ispitivanja, izvedeno je direktnim uranjanjem elektrode konduktometra (CDM 230, Radiometar, Konpenhagen, Danska) u ispitivane uzorke. Merna elektroda je pre početka rada kalibrisana 0,01 M rastvorom KCl na sobnoj temperaturi (20 ± 2 °C).

Ispitivanje reoloških karakteristika

Kontinualna (rotaciona) reološka merenja izvedena su primenom rotacionog reometra (Rheolab MC 120, Paar Physica Stuttgart, Nemačka) upotrebom kupa-ploča mernog sistema. Ovaj aparat integrisan je sa softverskim paketom US 200 (5) koji omogućava elektronsku kontrolu merenja i automatsku obradu dobijenih rezultata. Izabrana merna geometrija bila je MK 22 (poluprečnika 25 mm, 1 ° ugao), a temperatura merenja je bila ($20 \pm 0,1$ °C).

Za dobijanje krivih proticanja izabran je metod "histerezne petlje" tako što je brzina smicanja povećavana od 0 do 200 s^{-1} (uzlazna kriva), a zatim smanjivana sa 200 do 0 s^{-1} (silazna kriva).

Oscilatorna (dinamička) merenja izvedena su primenom istog aparata upotrebom kupa-ploča mernog sistema. Izabrana merna geometrija bila je MK 24 (poluprečnika 37,5 mm, 1 ° ugao), a temperatura merenja je bila ($20 \pm 0,1$ °C).

Dobijeni rezultati reoloških merenja prikazani su tabelarno i grafički.

Rezultati i diskusija

Indeksi polarnosti upotrebljenih masnih faza (izmereni kao međupovršinski napon ulja i vode)(4, 6) prikazani su u tabeli I. Veća vrednost indeksa označava manju polarnost i obrnuto.

Organoleptičkim ispitivanjima je zapaženo da su kremovi bili beli, sjajni, polučvrste konzistencije i homogenog razmaza na staklenoj pločici. Uzorci izrađeni sa trigliceridima srednje dužine lanca i bademovim uljem bili su nešto čvrće konzistencije od uzorka izrađenog sa parafinskim uljem.

Nanošenjem na kožu dobijao se tanak, masan nelepljiv film, koji se lako „upijao” uz prijatan osećaj hlađenja. Ovakvo ponašanje pri razmazivanju karakteristična je posledica trenutnog kolapsa gelske mreže i oslobađanja masne faze prilikom kontakta krema sa elektrolitima kože (7, 8).

U periodu ispitivanja (90 dana) nisu uočene promene navedenih organoleptičkih karakteristika ni kod jednog uzorka.

Konzistencija »krem-gela« karakteristična je za sisteme koji su izrađeni sa polimernim emulgatorima koji sadrže dodatne PAM kao stabilizatore sistema. Ovi sistemi (krem-geli) se opisuju kao laki, bez lepljivog osećaja, ravnomernog razmaza i osećaja svežine koji ostaje nakon nanošenja. Navodi se da se ovakve formulacije bitno razlikuju od »krema sličnih gelu« koje se dobijaju kombinovanjem tradicionalnih PAM i polimernog ugušćivača (9).

Test centrifugiranja se pokazao kao rigorozan, odnosno doveo je do blage manifestacije fizičke nestabilnosti, kod svih ispitivanih uzoraka, pošto je svaki od njih imao tanak (0,5-1 mm) uljani prsten na površini koji je ostao nepromenjen u toku perioda ispitivanja. Slična pojava izdvajanja masne faze zapažena je i ranije u sistemima stabilisanim polimernim emulgatorima (10) i kao što se pokazalo ne mora biti siguran pokazatelj dugoročne nestabilnosti sistema.

Ova pojava je verovatno posledica istiskivanja masne faze iz površinskog dela uzorka zbog jakih centrifugalnih sila i relativno slabe veze polimernog emulgatora i površine kapljice masne faze, pri čemu su kapljice unutrašnje faze više stabilisane debljinom filma polimernog emulgatora i viskozitetom spoljašnje faze nego jačinom emulgatorskog filma koji se javlja kod primene konvencionalnih emulgatora iz grupe PAM.

Ponašanje uzoraka model emulzija pri dugoročnom posmatranju, pokazalo je da se ova pojava ne može smatrati znakom fizičke nestabilnosti emulzija stabilisanih ovim polimernim emulgatorom, jer se ni u jednom od ispitivanih uzoraka nije javila separacija faza.

Vrednosti pH svih ispitivanih uzoraka (Tabela III) bile su u opsegu dozvoljenom za preparate za primenu na koži (11). Promene u pH vrednosti uzoraka tokom perioda ispitivanja mogle su se pripisati jonizaciji hidrofilnih polimernih lanaca u kontinulnoj fazi, koja sa druge strane ima uticaja na vrednosti električne provodljivosti.

Tabela III Vrednosti pH i električne provodljivosti ispitivanih uzoraka
Table III The pH and electrical conductivity values of test cream samples

oznaka uzorka	pH			Električna prodjivost (mS/cm)		
	nakon 7 dana	nakon 30 dana	nakon 90 dana	nakon 7 dana	nakon 30 dana	nakon 90 dana
S ₁	6,47	6,40	6,50	1,336	1,303	1,250
S ₂	6,43	6,46	6,40	1,940	1,810	1,740
S ₃	6,30	6,32	6,35	2,650	1,815	1,748

Vrednosti električne provodljivosti veće od 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabela III) su karakteristika emulzionih sistema U/V tipa. Višestruko veće vrednosti od ove su karakteristične za sisteme sa polimernim emulgatorima (10) i mogu se očekivati u slučaju upotrebe stabilizatora sa velikim brojem jonizovanih grupa, kao što je ovde slučaj.

Promene vrednosti navedenih parametara u obe serije ispitivanih uzoraka nisu se mogle smatrati pokazateljem nestabilnosti sistema.

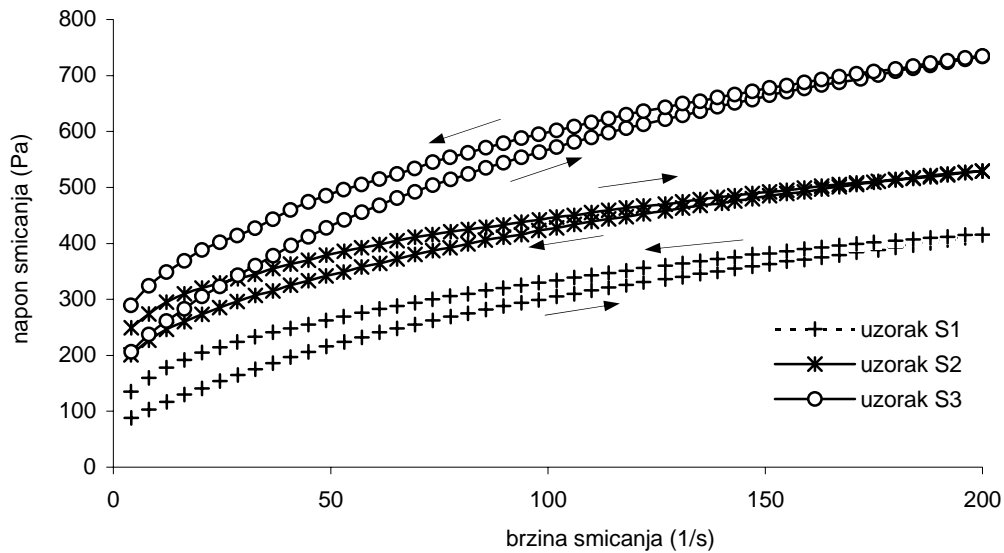
Reološka ispitivanja pokazala su da je za sve uzorke karakteristično nenjutnovsko tiksotropno ili antitiksotropno ponašanje.

Krive proticanja su analizirane softverskim paketom koji je sastavni deo mernog uređaja. Vrednosti sa uzlazne krive proticanja su u opciji Auto-Regression fitovani u nekoliko matematičkih modela (Bingham, Hershel-Bulkey i Casson) koji odgovaraju uočenom plastičnom tipu proticanja.

Na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije ($R > 0,9999$) model koji je najbolje odgovarao datom tipu proticanja je bio Hershel-Bulkey za sve uzorke u toku čitavog perioda ispitivanja.

Napon popuštanja je izračunat korišćenjem regresionog matematičnog modela dok su vrednosti maksimalnog prividnog viskoziteta ekstrapolisane sa uzlazne krive. Softverski paket mernog uređaja ima sposobnost automatskog merenja površine između uzlazne i silazne krive (Slika 1).

Napon popuštanja se često koristi za procenu kvaliteta proizvoda (12) a po nekim autorima je najpouzdaniji pokazatelj stabilnosti (13). Poželjno je da preparati za primenu na kožu pokazuju napon popuštanja, jer ovaj parametar, ukazuje na ponašanje preparata u uslovima malih brzina smicanja, odnosno da neće doći do tečenja preparata (npr. pre i nakon aplikacije).



Slika 1. Krive proticanja uzoraka S₁-S₃, 7 dana nakon izrade
Figure 1. Flow curves for the cream samples S₁-S₃, 7 days after preparation

Kremovi izrađeni sa mineralnim uljem imali su najmanje a uzorci izrađeni sa srednjelančanim trigliceridima najveće vrednosti napona popuštanja i prividnog viskoziteta η'_{max} (Tabele IV i V).

Tabela IV Vrednosti fitovanih reoloških parametara za uzlazne krive proticanja u odgovarajućim vremenskim intervalima

Table IV The fitted rheological parameters for ascendent flow curve during testing period

Oznaka uzorka	Model proticanja (fitovane vrednosti)		
	nakon 7 dana	nakon 30 dana	nakon 90 dana
S ₁	40 + 20 D ^{0,6}	42 + 18 D ^{0,6}	43 + 15 D ^{0,6}
S ₂	170 + 47 D ^{0,4}	179 + 37 D ^{0,4}	177 + 31 D ^{0,4}
S ₃	105 + 46 D ^{0,5}	107 + 40 D ^{0,5}	104 + 42 D ^{0,5}

* Herschel-Bulkey model: $\tau = \tau_y + K \times D^n$,
 τ - napon smucanja (Pa), τ_y - prinosni ili napon popuštanja,
 K – Herschel-Bulkey koeficijent viskoziteta, D – brzina smicanja, n – indeks brzine

Tabela V Vrednosti maksimalnog prividnog viskoziteta i histereznih površina ispitivanih uzoraka

Table V Maximal apparent viscosity and hysteresis area values of test cream samples

Oznaka uzorka	η'_{\max} (Pas)/4,08 s ⁻¹			Histerezna površina (Pa/s)		
	nakon 7 dana	nakon 30 dana	nakon 90 dana	nakon 7 dana	nakon 30 dana	nakon 90 dana
S ₁	21,5 (0,33)	21 (0,4)	21 (0,5)	-6439 (222,6)	-7044 (314,0)	-7068 (385,8)
S ₂	61 (0,9)	60 (1,0)	57 (1,6)	4291 (148,4)	2444 (108,9)	1855 (101,2)
S ₃	50 (0,8)	48 (0,8)	48 (1,3)	-7101 (245,6)	-10317 (459,9)	-10134 (553,1)

† vrednosti u zagradi su standardne devijacije (n=3)

Kod svih uzoraka uočene su varijacije u vrednostima pomenutih reoloških parametara u toku perioda ispitivanja. Promene u vrednostima reoloških parametara mogu se pripisati strukturaciji sistema, do koje verovatno dolazi zbog uspostavljanja sekundarnih hemijskih veza (14). Strukturacija je i ranije zapažena u sistemima stabilisanim polimernim emulgatorima i dešava se obično nekoliko dana do nekoliko meseci nakon izrade (9, 14). Kada emulzija pokazuje značajnu vrednost napona popuštanja to ukazuje da je stabilna, ali veliko povećanje vrednosti ovog parametra ne mora obavezno značiti i poboljšanje u stabilnosti, pošto različiti mehanizmi stabilizacije mogu biti uključeni u efekte polimernog emulgatora na stabilnost emulzionih sistema (15). Glavni faktor u formiranju strukture je interakcija na granici hidrofilne i lipofilne faze (16).

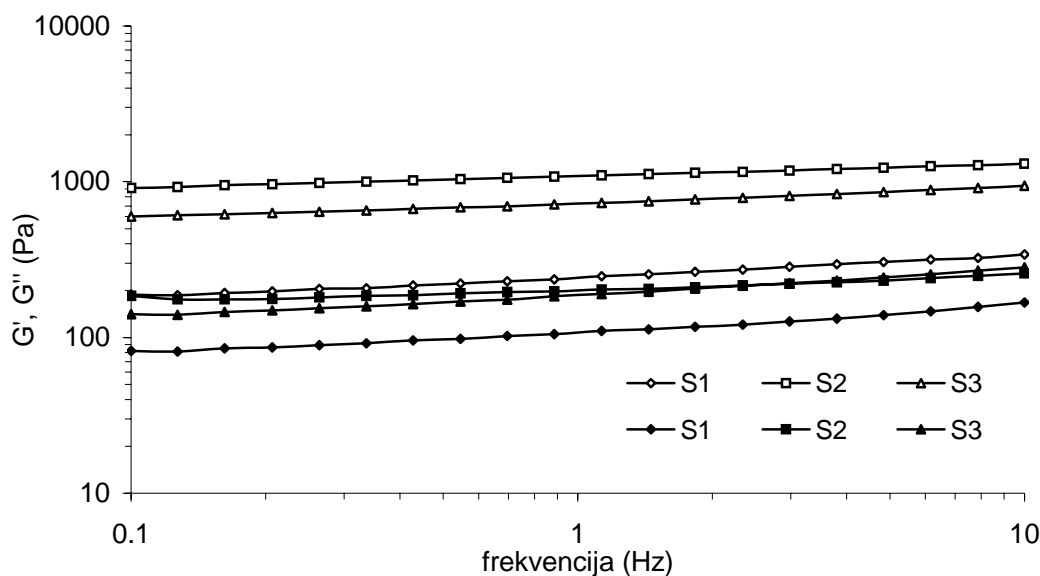
Promene u vrednostima histereznih površina u toku ispitivanja takođe ukazuju na različito ponašanje uzoraka u toku smicanja odnosno na različite strukturne promene do kojih dolazi u njima.

U toku perioda ispitivanja najmanje promene u vrednosti histereznih površina uočene su u uzorku S₁ (Tabela V). Smanjenje histerezne površine u uzorku S₂ uz nezatno smanjenje vrednosti prividnog viskoziteta i napona popuštanja u ovom uzorku ukazuju na stabilnu strukturu u posmatranom vremenskom periodu.

Najveća promena histerezne površine uočena je u uzorku S₃, koja je uz to bila praćena i povećanjem antitiksotropije. Iako su promene napona popuštanja i prividnih viskoziteta u ovom uzorku takođe bile neznatne, otežano obnavljanje strukture praćeno uspostavljanjem novih veza može imati znatan uticaj na aplikativne karakteristike.

Detaljniji uvid u strukturne promene ispitivanih sistema pružila su dinamička reološka ispitivanja. U cilju određivanja viskoelastične oblasti za sve uzorke primenjena je merna procedura praćenja zavisnosti G' i G'' od primenjene deformacije na frekvenciji od 1 Hz. Utvrđeno je da se linearna viskoelastična oblast nalazi u oblasti do 10 % deformacija za obe serije uzoraka. Nakon određivanja viskoelastičnog regiona primenjena je merna procedura praćenja parametara oscilatorne reologije u oblasti 0,1-10 Hz pri konstantnoj vrednosti deformacije. Parametri oscilatorne reologije: modul elastičnosti (G'), viskozni modul (G'') i tangens faznog ugla (tan δ) su dobri pokazatelji viskoelastičnih osobina uzoraka i često se koriste za karakterizaciju i predviđanje dugoročne stabilnosti (13, 17).

Promena vrednosti G' i G'' sa frekvencijom ispitivanih uzoraka (Slika 2, Tabela VI) pokazala je da se uzorci međusobno razlikuju po elastičnim osobinama.



Slika 2. Promena vrednosti G' (prazni simboli) i G'' (puni simboli) sa frekvencijom, uzoraka S serije 7 dana nakon izrade

Figure 2. The storage G' modulus (open symbols) and loss G'' modulus (filled symbols) of the test cream samples, 7 days after preparation

Tabela VI Vrednosti elastičnog (G') i viskoznog modula (G'') ispitivanih uzoraka u periodu ispitivanja

Table VI Viscoelastic parameters G' and G'' for test cream samples during testing period

Oznaka uzorka	G' (Pa)/ 1 Hz			G'' (Pa)/ 1 Hz		
	nakon 7 dana	nakon 30 dana	nakon 90 dana	Nakon 7 dana	nakon 30 dana	nakon 90 dana
S_1	242 (3,6)	227 (4,1)	205(5,3)	109(2,2)	106(2,2)	98(2,2)
S_2	1091 (14,6)	1061 (20,4)	889 (26,2)	201 (3,4)	205 (4,6)	174 (4,4)
S_3	723 (9,2)	712 (13,3)	602(17,5)	187 (3,2)	188 (4,5)	170 (4,6)

† vrednosti u zagradi su standardne devijacije (n=3)

U svim ispitivanim uzorcima elastična komponenta složenog viskoelastičnog ponašanja je bila veća od viskozne ($G' > G''$) pri čemu je G' bio nezavisan od frekvencije, ukazujući na prisustvo gel strukture u spoljašnjoj fazi krema. Elastični modul se u toku merenja nije ukrštao sa viskoznim (G'') što je dodatno ukazivalo na dobru „jačinu” gelova (18).

U toku perioda ispitivanja kao posledica strukturiranja došlo je do promene vrednosti viskoelastičnih parametara koje su praćene kroz promenu faznog ugla (Tabela VII).

Vrednosti $\tan \delta$ veće od 3 ukazuju na dominaciju viskoznog ponašanja odnosno da su čestice unutrašnje faze nepovezane; $1 < \tan \delta < 3$ ukazuje na slabo povezane čestice dok $\tan \delta < 1$ ukazuje na visoko povezane čestice (19). Kada je $\tan \delta = 1$ uzorak ima viskoelastično ponašanje u kome je doprinos viskozne i elastične komponente isti.

Tabela VII Vrednosti faznog ugla ispitivanih model kremova
Table VII Tan delta values for test cream samples

oznaka uzorka	Tan delta		
	nakon 7 dana	nakon 30 dana	nakon 90 dana
S ₁	0,45 (0,008)	0,47 (0,009)	0,48 (0,012)
S ₂	0,18 (0,003)	0,19 (0,004)	0,20 (0,005)
S ₃	0,26 (0,004)	0,26 (0,005)	0,28 (0,008)

† vrednosti u zagradi su standardne devijacije (n=3)

Kod svih ispitivanih uzoraka vrednosti tan delta bile su manje od 1. Kako su svi ispitivani uzorci sadržavali 30 % masne faze, pa samim tim nisu bili visoko koncentrovani, ovako izraženo viskoelastično ponašanje je posledica interakcije dispergovanih kapi i gel strukture oko njih.

Vrednost tan delta u uzorku S₁ je bila najveća i ukazivala je na strukturu koja ima najmanje izražene elastične osobine što u kombinaciji sa visokom vrednošću antitiksotropije (Tabela V) ukazuje na strukturu koja se lako aplikuje ali joj treba dosta vremena za obnavljanje, što znači da se sporo formira „film” krema na koži.

U uzorku S₂ zabeležena je najmanja vrednost tan delta, što uz visoku vrednost napona popuštanja i tiksotropne površine ukazuje na formulaciju koja je „čvršće” konzistencije o čemu treba voditi računa kada se razmatraju aplikativne karakteristike ovog uzorka.

Vrednost tan delta i napona popuštanja uzorka S₃ nešto su manje od onih zabeleženih u uzorku S₂ i ukazuju na sistem pogodne polučvrste konzistencije za spoljašnju primenu. Ono što razlikuje ovaj uzorak od prethodnog je antitiksotropno ponašanje slično onome zapaženom u uzorku S₁.

Poznato je da se polimer „kači” (uspostavlja vezu) za unutrašnju fazu preko nekoliko mehanizama: dipol-dipol interakcija, vodoničnog vezivanja i hidrofobnih interakcija. U pričvršćivanju polimera za površinu uljane kapi emulzije ili hidrofobnih čestica disperzije u vodenom medijumu, najvažniju ulogu imaju hidrofobne interakcije (20).

Rezultati ovog ispitivanja ukazali su na pretpostavku da se ukupni balans interakcija sila na međupovršini ulje/voda razlikuje u slučaju

mineralnog ulja kao masne faze, od onog prisutnog na granici biljno ulje/voda. Kremovi izrađeni sa srednjelančanim trigliceridima i bademovim uljem ispoljili su bolje strukturne karakteristike od uzoraka sa parafinskim uljem u tromesečnom periodu ispitivanja.

Slični rezultati dobijeni su u studiji u kojoj je praćeno ponašanje kremova izrađenih sa Pemulen[®] TR-1 polimernim emulgatorom i masnim fazama različite polarnosti (14, 21). Na osnovu dobijenih rezultata može se pretpostaviti da na strukturne karakteristike i stabilizacione procese datih model kremova veći uticaj ima interakcija između masnih faza veće polarnosti i datog emulgatora, u poređenju sa masnim fazama koje su manje polarne. Male razlike zapažene u ponašanju model kremova izrađenih sa masnih fazama bliskih vrednosti indeksa polarnosti (srednjelančani trigliceridi i bademovo ulje) su verovatno posledica njihovog različitog hemijskog sastava i povećane osetljivosti bademovog ulja na oksidativne promene u toku čuvanja. Najznačajnija razlika u reološkom ponašanju ovih kremova manifestovala se kroz pojavu tiksotropnog odnosno antitiksotropnog ponašanja. Tiksotropno ponašanje je poželjna karakteristika sistema polučvrste konzistencija za spoljašnju primenu. U slučaju antitiksotropije verovatno je formirani film krema na koži nešto „jači” (posmatrano kroz vrednosti napona smicanja i prividnih viskoziteta sa povratne krive proticanja) u odnosu na krem sa tiksotropnim ponašanjem.

Zaključak

Ispitivanja uticaja tipa masne faze na fizičko-hemijske karakteristike emulzionih sistema stabilisanih različitim polimernim emulgatorima pokazala su da se dugoročno stabilni kremovi mogu pripremiti sa masnim fazama različite hemijske strukture, odnosno indeksa polarnosti (parafin, tečni laki; trigliceridi srednje dužine lanca i bademovo ulje) u koncentraciji 30 % (m/m) i polimernim emulgatorom Salcare[®] SC 91 pri koncentraciji od 3 % (m/m). Ispitivanja izgleda, fizičke stabilnosti, promene pH vrednosti i električne provodljivosti pokazala su da su navedene karakteristike u znatnoj meri zavisile od tipa upotrebljene masne faze. Svi uzorci su ispoljili nenjutnovsko proticanje sa izraženom tiksotropijom ili antitiksotropijom. Model koji je najbolje opisivao uzlazne krive proticanja bio je Hershel-Bulkey za sve ispitivane uzorke u periodu ispitivanja. Vrednosti reoloških parametara zavisile su od polarnosti upotrebljene masne faze i kao najstabilniji u posmatranom

vremenskom periodu pokazali su se kremovi izrađeni sa trigliceridima srednje dužine lanca koji pokazuju značajno veću polarnost u odnosu na parafinsko ulje.

THE INFLUENCE OF OIL PHASE TYPE ON PHYSICO-CHEMICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CREAMS STABILIZED WITH POLYMERIC EMULSIFIER SALCARE[®] SC 91

DANINA KRAJIŠNIK*, JELA MILIĆ, GORDANA VULETA,
MIRJANA STUPAR

Department of Pharmaceutical Technology and Cosmetology, Faculty of Pharmacy, Belgrade University, Vojvode Stepe 450, POB 146, 11221 Belgrade

Summary

In this work results of model creams investigation containing polymeric emulsifier in the form of „Liquid Dispersion Polymers”, Salcare[®] SC 91 (Sodium acrylates/paraffinum liquidum/PPG-1 Trideceth-6; 3 % (m/m)) and 30 % (m/m) of different polarity oil phases (paraffin, light liquid; medium-chain triglycerides and almond oil) are presented. For physico-chemical characterization and physical stability assesment of prepared creams investigations of appearance, physical stability, pH value and electrical conductivity alongside with rheological measurements (rotational and oscillatory) in the period of three months were performed. All the tested samples had good macroscopic behavior and physical stability and their pH values were acceptable for topical application. Rheological measurements revealed that oil phase type had great influence on applicative characteristics and stability of emulsion

* e-mail: danina@pharmacy.bg.ac.yu

systems. Model cream samples prepared with more polar oil phases had better stability than cream containing less polar phase.

Key words: polymeric emulsifier, liquid dispersion polymers, o/w creams, oil phase polarity, rheological measurements, physical stability

Literatura

1. Chanamai R, Horn G, McClements DJ. Influence of Oil Polarity on Droplet Growth in Oil-in-Water Emulsions Stabilized by a Weakly Adsorbing Biopolymer or a Nonoionic Surfactant. *J Colloid Interface Sci* 2002; 247: 167-176.
2. Dietz T. Basic Properties of Cosmetic Oils and their Relevance to Emulsion Preparations. *SÖFW* 1999; 125: 2-9.
3. Lueder M, Mongiat S, Deshayes C. A Flexible Formulation Concept for Skin Care Applications. *SÖFW* 2002; 128: 26-30.
4. Proven Polymers in Pharmaceuticals. BF Goodrich. Katalog proizvođača, 1-3, 11-14.
5. Universal Software US200, Rheolab MC 120, Paar Physica, Stuttgart, Operativno uputstvo za rad na aparatu, Februar 1998.
6. De Smedt A, Lee N, Mentele J, Grigoras S, Cooper R, Vincent AM. Predicting the stability of water-in-oil emulsions: A new mathematical tool. *Parfümerie und Kosmetik* 1996; 77: 544-548.
7. Hemker W. Universal oil-in-water polyelectrolyte emulsifiers for advanced cosmetic product formulation. *SÖFW* 1990; 116: 505-507.
8. Dodwell R, Lothead R, Hemmer W. Pemulen polymeric emulsifiers: what they are, how they work. BF Goodrich. Katalog proizvođača, 1994.
9. Miller D, Loffler M. Rheology of cream gels and o/w emulsions stabilised by a polymeric sulphonic acid. *Euro Cosmetics* 2001; 11/12: 26-29.
10. Simović S. Predformulaciona i formulaciona istraživanja emulzionih sistema sa polimernim emulgatorima (akrilati C₁₀-C₃₀ alkil akrilati –Pemulen® TR-1 i TR-2 NF). Magistarski rad, Farmaceutski fakultet, Beograd, 2000.

11. Pravilnik o uslovima u pogledu zdravstvene ispravnosti predmeta opšte upotrebe koji se mogu stavljati u promet, Sl. List SFRJ, 26/1983
12. Kutchmann, E. Yield Point Determination – a Critical Discussion of Different Methods. Haake-Report, V98-156E.
13. Tamburić S, Duncan QMC. Rheological Evaluation of Polyacrylic Acid Hydrogels. Pharm Sci 1995; 1: 107-109.
14. Tamburić S. Cream ageing from rheological viewpoint: a case of polymer-stabilised systems. In Proceedings of the IFSCC Conference. Sweden; 2001: 45-52.
15. Radeva T, ed. Physical Chemistry of Polyelectrolytes. Marcel Dekker Inc, New York 2001.
16. Hameyer P, Bungard A. The viscosity behavior of w/o emulsions with a high disperse phase content in emulsions. In: Emulsions: Technology, Structures, Ingredients, Formulations. Verlag fur chemie industrie H. Ziolkowsky GmbH, Ausburg, 1998: 234-248.
17. Tamburić S, Duncan QMC. The effects of ageing on the rheological, dielectric and mucoadhesive properties of poly(acrylic acid) gel systems. Pharm Research 1996; 13 (2): 279-283.
18. Semenzato A, D'Antona P, Belloni A, De Cindio B. A new rheological approach for studying cosmetic emulsion stability. In Proceedings of the 2nd World Congress on Emulsion. Bordeaux, France; 1997: Part 2, 160-165.
19. Simović S, Milić J, Tasić Lj, Eros I, Pintye-Hodi C. Pharmaceutical-technological characterization of the emulsions based on polymeric emulsifier (Pemulen TR-1[®] NF). In Proceedings of the 3rd World Meeting APV/APGI. April 3-6, Berlin, Germany; 2000.
20. Lochhead R. Emulsions. Cosm Toil 1994; 109: 93-103.
21. Tamburić S. The aging of polymer-stabilized creams: a rheological viewpoint. Cosm Toil 2000; 115: 43-49.