

# ***Suspenzije***

---

ŠP Kozmetologija

Predmet: Kozmetični izdelki 1

Prof. dr. Mirjana Gašperlin

## **Vsebina**

---

1. Suspenzije
  2. Fizikalna (ne)stabilnost & stabilizacija
  3. Postopki drobljenja in mikroniziranja delcev
  4. Nanosuspenzije
  5. Uporaba v kozmetičnih izdelkih
-

## SUSPENZIJE - definicija

---

- Suspenzije so grobo disperzni trdno – tekoče, v katerih so netopni delci, ponavadi večji od  $1\mu\text{m}$ , dispergirani v tekočini ali v gelu.
  - Suspendirana faza je po mešanju homogeno porazdeljena v zunanji fazi – vehiklu.
  - Možno opazovanje pod svetlobnim mikroskopom
- 

## SUSPENZIJE

---

Najpomembnejša dejavnika pri izdelavi:

- velikost suspendiranih delcev in
  - njihova porazdelitev, ki vpliva na:
    - videz suspenzije
    - hitrost sedimentacije (usedanja)
    - sposobnost redispergiranja.
-

## FIZIKALNA STABILNOST

---

### Fizikalna stabilnost

- Definirana kot pogoji, pri katerih delci ne agregirajo in ostajajo enakomerno porazdeljeni – idealno stanje
- Sprejemljivo stanje – če se delci posedajo, se morajo dati enostavno redispergirati

### Torej:

- Fizikalno nestabilni sistemi, kar izhaja iz tendence delcev k posedanju
  - Težave pri aplikaciji
  - Potrebna stabilizacija!
- 

## FIZIKALNA STABILNOST

### Hitrost sedimentacije

---

Stokes – ova enačba

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{9 \cdot \eta} = \frac{d^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{18 \cdot \eta}$$

- v hitrost sedimentacije (m/s)
  - r polmer suspendiranih delcev (m)
  - d velikost oz. premer suspendiranih delcev (m)
  - $\rho_1$  gostota dispergirane faze ( $\text{kg/m}^3$ )
  - $\rho_2$  gostota disperznega medija ( $\text{kg/m}^3$ )
  - g gravitacijski pospešek ( $9,8 \text{ m/s}^2$ )
  - $\eta$  viskoznost ( $\text{Pa}\cdot\text{s} = \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
-

## FIZIKALNA STABILNOST DLVO TEORIJA

---

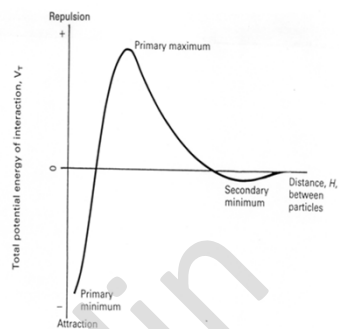
- DLVO teorija – razvila sta jo neodvisno skoraj istočasno Derjaguin/Landau in Verwey/Overbeek
- Kvantitativno analizira vpliv elektrostatskih sil na stabilnost liofobnih koloidov
- Sile med dvema delcema

$$V_T = V_A + V_R$$

$V_A$  – privlačne van der Waals sile

$V_R$  – odbojne elektrostatske sile

---

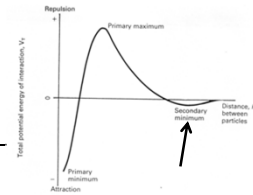


## NESTABILNOST SUSPENZIJ

---

- Vzrok za nestabilnost = velika površina suspendiranih delcev
  - Na vseh mejnih površinah je prisotna prosta površinska energija  $\Rightarrow$  delci so bogati z energijo in težijo k zmanjšanju površine, to pomeni k združevanju in posledičnemu znižanju površinske energije.
  - Prehod v energijsko stabilnejše stanje se lahko odraža v različnih procesih:
    - flokulacija
    - flotacija
    - koagulacija in tvorba pogače (cementa)
    - rast kristalov
-

## FLOKULACIJA



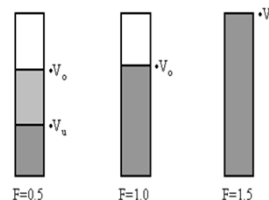
- Flokulacija** je agregacija, pri kateri se suspendirani delci združujejo v kosmiče (flokule), ki imajo rahlo vlaknasto strukturo.
- Delce združujejo **šibke van der Waalsove sile** (sekundarni minimum v potencialni krivulji je plitev).
- Kosmiči se enotno usedajo (bistra zgornja plast suspenzije).
- Kosmiči tvorijo rahlo povezano usedlino, ki jo brez težav redispergiramo z rahlim stresanjem.

## FLOKULACIJA

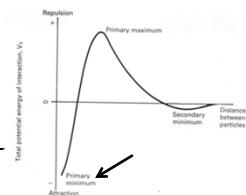
- Reverzibilen proces
- Pri do neke mere celo zaželeno (sistemi z nadzorovano flokulacijo)
- Pokazatelj obsega flokulacije:  
volumen sedimentacije =  
 $V_{\text{sedimenta}} / V_{\text{celotne homogene disperzije}}$

### Sedimentation Volume

$$F = (\text{volume of sediment } V_s) / (\text{original volume } V_o)$$



## TVORBA POGAČE (cementa) - caking



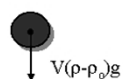
- Takrat, kadar so delci **deflokulirani**.
- Vzrok so prevladujoče elektrostatske odbojne sile med delci.
- Takšni delci ostajajo ločeni in se usedajo zelo počasi, končno pa oblikujejo gosto usedlino – cement (**cake**).
- Usedlina je znatno bolj čvrsta kot usedlina flokuliranega sistema (močne privlačne sile, globok primarni minimum)
- Suspenzija neuporabna, ker je ne moremo več redispergirati.

## TVORBA POGAČE

Do združevanja ne prihaja, če so delci dovolj majhni in tako sledijo **Brownovemu gibanju** (naključno gibanje, ki je posledica trkov delcev z molekulami topila).

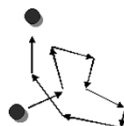
### Forces Acting on Particles

Gravity



- Sedimentation equilibrium: Gravity is neutralized by Brownian movement

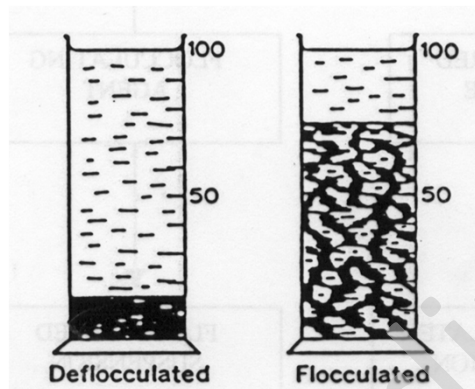
Brownian Movement



2-5 μm

## Lastnosti deflokuliranih in flokuliranih delcev v suspenziji

---



## FLOTACIJA

---

- Flotacija** je pojav, ki je nasproten sedimentaciji
  - Značilna za liofobne delce (delci, ki jih disperzni medij slabo moči) ⇒ molekule disperznega medija se ne adsorbirajo na površino delcev ⇒ ti so tako brez solvatnega zaščitnega ovoja ⇒ pri dispergiranju adsorbirajo molekule zraka ⇒ zato imajo manjšo gostoto kot disperzni medij ⇒ dvignejo se na površje.
  - Primeri: žveplo, sulfidi, smukec, grafit, ...
-

## RAST KRISTALOV – OSTWALDOVA RAST

---

### **Mehanizem Ostwaldove rasti**

- Tudi skoraj netopne snovi so v majhnih množinah topne v disperznem mediju
  - Molekule prehajajo z energetsko bogatih površin (manjši delci) v raztopino
  - Difuzija raztopljenih molekule v smeri energetsko siromašnejših površin, torej do večjih delcev
  - V okolici večjih delcev pride torej do prekoračenja ravnotežne koncentracije ⇒ **rekristalizacija**
  - Tako večji delci rastejo na račun manjših.
- 

## RAST KRISTALOV – OSTWALDOVA RAST

---

### **Pospeševanje Ostwaldove rasti**

- široka porazdelitev velikosti delcev in površine z različno površinsko energijo (pripravljeni z mletjem)
- Nihanje temperature

### **Postopki za preprečevanje rasti kristalov:**

- Zagotovitev ozke porazdelitve velikosti delcev
  - Dodatek močljivca
  - Povečanje viskoznosti disperznega medija
  - Izogibanje nihanjem temperature
  - Dodatek zaščitnega polimera
-



## STABILIZACIJA

---

### **Suspending agents / sredstva za suspendiranje:**

- Wetting agents / močljivci
  - Flocculating agents / snovi za flokuliranje, flokulanti
  - Protective polymers / Thickeners: zaščitni koloidi / zgoščevala
- 

## STABILIZACIJA

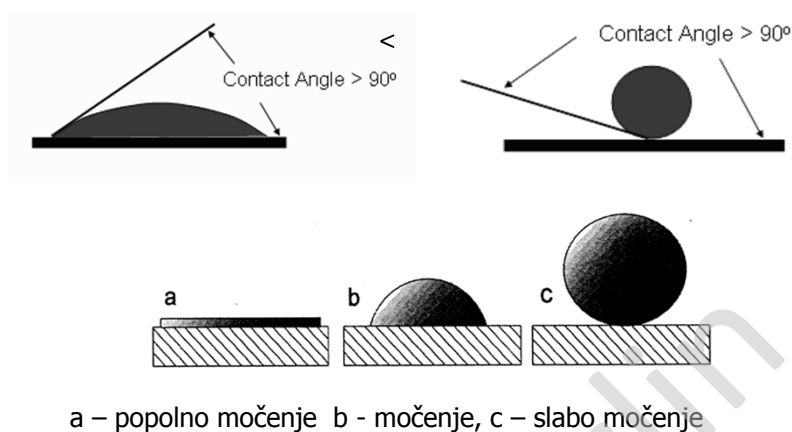
### Močenje

---

- Močenje - sposobnost tekočine, da se razprostire/razširi po trdni površini
  - Močljivost – stopnja močenja, ki se navadno izraža s kotom močenja
  - Kot močenja (stični kot, contact angle) je kot med trdno površino in tangento v točki, kjer se kapljica stika s trdno površino in je merilo za močljivost
  - Trdnih delcev medij (voda) večinoma ne moči dobro (ujet zrak na površini, preveč hidrofobna površina...)
-

## MOČENJE & STIČNI KOT

---



## STABILIZACIJA

### Močenje

---

- Za zagotovitev ustreznega močenja je potrebno zmanjšati medfazno energijo med trdnim delcem in tekočino
  - Močljivci – površinsko aktivne snovi, ki znižajo medfazno napetost in kot močenja
  - Dodatek trdnega delca v medij z močljivcem  $\Rightarrow$  hitra penetracija tekočine  $\Rightarrow$  odstranitev adsorbiranega zraka s površine delca
  - Hidratirana plast okrog delca (solvatni plašček)  $\Rightarrow$  tudi mehanska bariera pred agregacijo.
-

## STABILIZACIJA

### Močenje

---

- Močljivci** - PAS z HLB vrednostjo med 7 in 9.
  - Razporeditev na/ob trdnem delcu (1-3 plasti) ⇒ nastanek ovojnice ⇒ zmanjševanje medfazne napetosti trdno-tekoče, tako da se adsorbirani zrak s površine delcev nadomesti s tekočino.
  - Učinkoviti že v nizkih koncentracijah
    - primerne spojine za vodne sisteme: polisorbati, Poloxamer 188, natrijev lavrilsulfat, natrijev dokuzat;
    - za nevodne sisteme: Spani, lecitin
  - Pomanjkljivost: penjenje
- 

## STABILIZACIJA

### Snovi za flokuliranje/flokulanti

---

- Po dodatku močljivca lahko ostane suspenzija deflokulirana
  - Če je zaželena pretvorba deflokulirane suspenzije v flokulirano, je potrebno dodati snovi za flokuliranje
  - To so običajno elektroliti, ki nevtralizirajo naboj na površini delcev
-

## STABILIZACIJA

### Snovi za flokuliranje

---

- Primarne snovi za flokuliranje = enostavni elektroliti, ki zmanjšajo zeta potencial nabitih suspendiranih delcev na vrednosti okoli 0
  - Nizke konc. (0.01 – 0.1%) enovalentnih soli (NaCl, KCl) za induciranje flokulacije šibko nabitih, v vodi netopnih organskih delcev
  - Za visoko nabite netopne polimere je potrebna podobna koncentracija dvovalentnih oz. trivalentnih ionov (kalcijeve soli, aluminijeve soli, sulfati, citrati, ...)
- 

## STABILIZACIJA

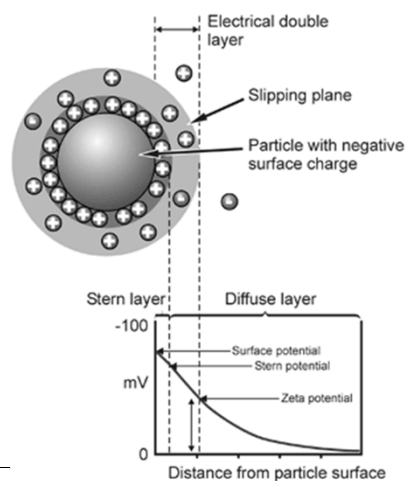
### Snovi za flokuliranje

---

#### Zeta potencial:

Pri premikanju delca v suspenziji se okoli njega ustvari električna dvojna plast, sestavljena iz stabilne monomolekularne plasti adsorbiranih ionov in mejne plasti, ki meji na notranjost raztopine. Elektrokinetski potencial ali zeta potencial je razlika v potencialih med mejno plastjo in notranjostjo raztopine. Vrednosti zeta potenciala se gibljejo med -50mV in +50mV.

---



STABILIZACIJA  
Zaščitni koloidi/zgoščevala

---

**Zaščitni koloidi**

- Adsorbirajo se na površino delca in povečajo moč solvatne plasti okrog delca (vodikove vezi in molekulske interakcije)
  - Sterična stabilizacija
  - Ne zmanjšujejo medfazne napetosti (dodatek močljivcev)
  - Dvojna vloga: v nizkih konc. delujejo kot zaščitni koloidi (<0.1%), v višjih kot zgoščevala (>0.1%)
- 

STABILIZACIJA  
Zaščitni koloidi/zgoščevala

---

Primeri:

- Polisaharidi – akacija, tragakant, natrijev alginat, Starch, ksantan, idr.
  - Derivati celuloze – MC, HEC, CMC-Na
  - Naravni hidratirani silikati, bentoniti, aluminijev magnezijev silikat
  - Sintezna zgoščevala – karbomeri, koloidni silicijev dioksid, idr
-

## IZDELAVA SUSPENZIJ

---

Izdelava suspenzij poteka v treh fazah:

- Priprava praškaste učinkovine
  - Priprava polidisperzne oblike
  - Homogeniziranje
- 

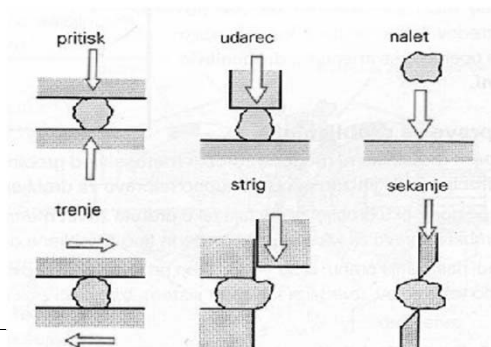
## IZDELAVA SUSPENZIJ

### Drobljenje

---

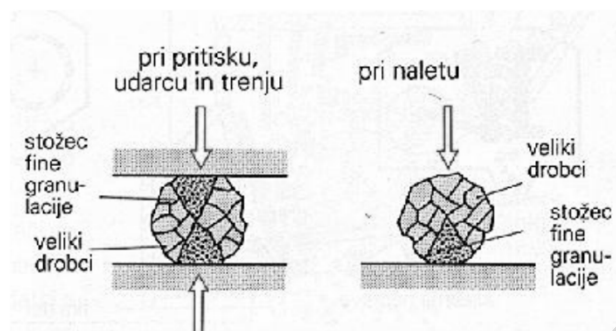
- Mehanski proces, pri katerem se večji delci zdrobijo v manjše z delovanjem mehanskih sil.
- Pri drobljenju se specifična površina delcev poveča.

Vrste obremenitev  
pri drobljenju



## IZDELAVA SUSPENZIJ

### Drobljenje



Potek drobljenja - nastaneta eno ali dve področji stožčaste oblike, v katerih so fino zdrobljeni delci, preostanek pa tvorijo večje odkrhline.

## IZDELAVA SUSPENZIJ

### Mikronizacija

Mikronizacija – priprava delcev mikrometrskih velikosti

- suho mletje snovi pred izdelavo suspenzije
- različne vrste mlinov: kladvasti drobilnik, kroglični mlin, mikronizator...
- glavna slabost suhega mletja: široka porazdelitev velikosti zmletih delcev, saj njihova velikost niha od 10 do 50  $\mu\text{m}$  ali še več.

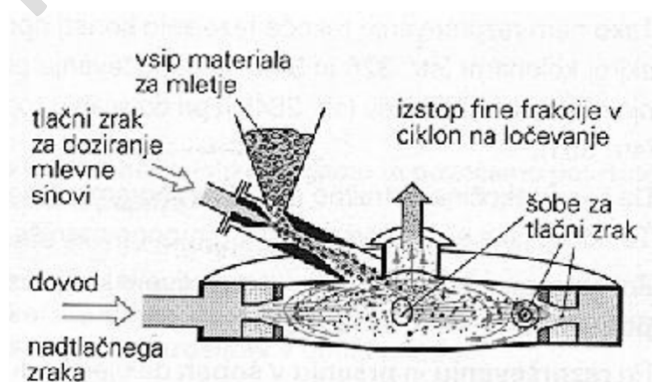
## Mlini na zračni tok – curkovni mlini (jet milling)

---

- Mlini, kjer snov vpihavamo skupaj s stisnjnim plinom pod velikim tlakom (npr. 7 atmosfer) v posebej oblikovano krožno drobilno komoro
  - Hitro vrtenje ⇒ močni centrifugalni pospeški ⇒ intenzivni trki med delci.
  - Primerni tudi za termolabilne snovi
  - Omogočajo nastanek delcev, ki so manjši od  $10\ \mu\text{m}$
  - Slaba stran: velika elektrostatska napetost delcev ⇒ težavno zbiranje prahu
- 

## Mlini na zračni tok – curkovni mlini

---





## Nadzorovana kristalizacija

---

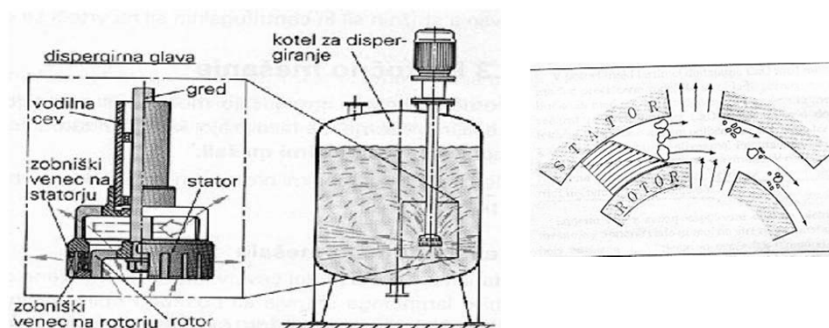
- Topilo, v katerem je snov topna, lahko služi kot kristalizacijski medij, če ga mešamo s topilom, kjer je slabo topna (npr. voda).
  - Postopek: hitro uvajanje hladnega topila, v katerem se snov ne topi, v nasičeno segreto raztopino v topilu, kjer je dobro topna. Pri tem je potrebno močno mešanje. Zaradi tega je tvorba kristalizacijskih jeder veliko hitrejša od same rasti jeder, tako da nastanejo majhni kristali enakomerne velikosti.
- 

## IZDELAVA SUSPENZIJ

### Mikronizacija

---

Homogenizatorji – naprave za dispergiranje, ki delce notranje faze razbijejo v manjše



## NANOSUSPENZJE

---

- Kolidno** disperzni sistemi delcev učinkovine nanometrskih velikosti (1-1000 nm) v tekočem mediju
- Delež do 40 %

### Prednosti nanosupenzij

- Večja fizikalna stabilnost
  - Večja hitrost raztapljanja
  - Večja topnost
  - Adhezivne lastnosti delcev nanometrskih velikosti
- 

## Sestavine za izdelavo nanosuspenzije

---

Prašasta snov

+

Disperzni medij  
s stabilizatorjem



Delce ustrezne velikosti  
pripravimo med postopkom izdelave  
nanosuspenzije !

---

## Tehnologije izdelave nanosuspenzij

---

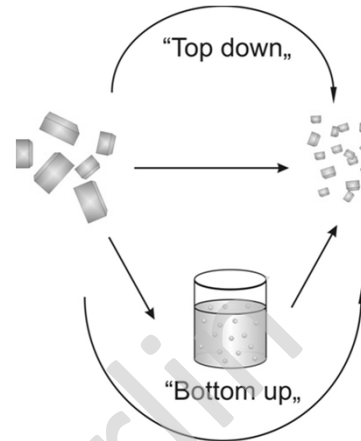
“

Top down” tehnologije

- Mokro mletje
- Homogeniziranje pod visokim tlakom

“Bottom up” tehnologije

- Obarjanje



## UPORABA V KOZMETIKI

---

- Niso samo podlage ampak izdelki, ki vsebujejo delce (kozmetično aktivne snovi ali funkcionalne ekscipiente), ki so dispergirani v tekočem ali poltrdnem vehiklu
  - Primeri: zaščitna kozmetika za sonce (anorganski filtri kot sta ZnO in TiO<sub>2</sub>)
  - Laki za nohte s pigmenti
  - Antiperspirenti
  - Pilingi
  - ...
-

## UPORABA V KOZMETIKI

---

### Antiperspirant Suspension Roll-on

A typical antiperspirant suspension roll-on. Cyclomethicones, SF1173 and SF1202, act as fugitive carriers for the antiperspirant active, thus providing a dry, non-greasy feel. The type of cyclomethicone for antiperspirant products is generally chosen based on evaporation rate. Various mixtures of the different cyclomethicones are used depending on the desired properties of the finished formulation. SF96 (50) provides anti-whitening properties.

<u>Materials:</u>	<u>Wt%</u>
Cyclomethicone (SF1173)	45.7
Cyclomethicone (SF1202)	19.5
Dimethicone [SF96 (50)]	5.0
Quaternium-18 Hectorite	2.5
Ethanol	2.0
Aluminum Zirconium Tetrachlorohydrate Gly (ZAG)	25.0
Silica	0.3

### Procedure:

1. Mix SF1173, SF1202 and quaternium-18 hectorite in a high speed mixer.
2. Add SF96 (50) and ethanol and continue mixing.
3. Add silica and ZAG and mix an additional 15 minutes.
4. Transfer the material to a homogenizer such as an Eppenbach Homomixer and homogenize for 3 minutes at high speed.
5. Check viscosity. It should be approximately 3000 cps.

Formula 22101