

Warszawa, dn. 02.09.2024

Mgr inż. Olga Góral
(tytuł zawodowy, imię i nazwisko)
Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej
(Wydział/Katedra/Zakład)
Politechnika Warszawska
(Uczelnia)

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

pt. „Identyfikacja czynników wpływających na niekontrolowaną krystalizację chemicznych filtrów/stabilizatorów UV w formulacjach kosmetycznych oraz opracowanie inhibitorów dla wybranych układów”

promotor: dr hab. inż., prof. uczelni Anna Krztoń-Maziopa

Projektowanie kosmetyków wielofunkcyjnych zawierających filtry przeciwśłoneczne może przysporzyć trudności formulacyjnych. Filtry przeciwśłoneczne obciążają formulację, zwiększają lepkość, powodują odczucie ciężkości oraz efekt bielenia na skórze. Mogą też przyczynić się do różnego rodzaju destabilizacji produktu gotowego. Jednym z istotnych problemów jest rekrytalizacja przeciwśłonecznych filtrów chemicznych. Wypadają one z kompozycji w postaci widocznych nieuzbrojonym okiem krystalitów na powierzchni masy kosmetycznej i/lub wyczuwalne są w postaci drobnych grudek w objętości wyrobu podczas badań sensorycznych produktu. Krystalizacja części filtrów wpływa przede wszystkim na zmniejszenie poziomu ochrony przeciwśłonecznej. Dodatkowym niekorzystnym aspektem jest obniżenie jakości produktu ze względu na pojawiające się niestabilności w masie (krystalizacja, przebarwienia, odcieki, rozdział faz) pogarszające jej estetykę w opakowaniu, co może wpłynąć na negatywne postrzeganie wyrobu przez konsumentów. Kosmetyki są złożonymi wielokomponentowymi układami surowców, dlatego ważny jest odpowiedni dobór składników, w celu uzyskania produktu wysokiej jakości. Istotnym elementem badań przed wprowadzeniem kosmetyku na rynek są testy starzeniowe. Umożliwiają one względnie szybką ocenę ewentualnych defektów, dzięki czemu można wychwycić problem i odpowiednio wcześniej wprowadzić zmiany w formulacji, aby zapobiec pojawianiu się niestabilności.

Cele niniejszej pracy obejmowały: przygotowanie receptur bezwodnego fluidu do makijażu z wysokim faktorem przeciwśłonecznym, w których problem rekrytalizacji organicznych filtrów przeciwśłonecznych nie będzie występował, lub jego pojawienie się będzie znacznie opóźnione (tzn. będzie wykraczało poza standardowy „czas życia produktu na rynku” wynoszący 37 miesięcy), identyfikacja wytrąceń krystalicznych pojawiających się w bezwodnych masach fluidowych zawierających filtry przeciwśłoneczne (chemiczne i fizyczne w ilościach tak dobranych aby zapewnić poziom ochrony wynoszący SPF50), identyfikacja czynników sprzyjających krystalizacji filtrów w masie kosmetycznej i określenie mechanizmu ich powstawania.

Badania w ramach niniejszej pracy doktorskiej podzielono na kilka etapów. W pierwszym etapie analizowano produkcyjne masy kosmetyczne, w których w trakcie przeprowadzanych testów starzeniowych pojawiały się wady w postaci wykwitów krystalicznych na powierzchni kosmetyku oraz wyczuwalnych, podczas badania sensorycznego, drobnych krystalitów w całej objętości masy. W dalszym etapie kryształy zostały wyizolowane z mas kosmetycznych i poddane badaniom dyfrakcyjnym (XRD), spektroskopowym (spektroskopia w podczerwieni oraz spektroskopia Ramana) i mikroskopowym (skaningowa mikroskopia elektronowa

z mikrosondą EDS umożliwiającą identyfikację składu chemicznego krystalitów). Dodatkowo, w celu zbadania przemian fazowych i określenia temperatur charakterystycznych dla krystalizujących substancji wykonano badania termiczne z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej.

Stwierdzono, że wykwyty krystaliczne w masach kosmetycznych tworzą się w wyniku kokryształizacji jednego z organicznych filtrów przeciwstonecznych wraz z występującymi w masie kosmetycznej woskami. Proces krystalizacji inicjowany jest na powierzchni ziaren tlenku tytanu i/lub tlenku cynku, których otoczki trietoksykaprylosilanowe zostały naruszone wskutek tarcia wywołanego działaniem sił ścinających w trakcie procesu homogenizacji masy. Odstonięte miejsca aktywne na ziarnie tlenku tytanu, lub tlenku cynku, katalizują reakcje izomeryzacji i dimeryzacji cząsteczek awobenzonu. Zarówno forma enolowa awobenzonu, jak i dimery chelatują odstonięte jony tytanu i/lub cynku tworząc warstewkę na powierzchni ziarna. Pełni ono rolę zarodka krystalizacji, a wraz z upływem czasu nabudowują się wokół niego warstwy krystalizującego awobenzonu wraz z innymi surowcami receptury (woskami), tworząc w efekcie sferyczne krystality o rozmiarach rzędu od kilkuset mikrometrów do milimetra.

Jednocześnie, podczas badań nad identyfikacją składu chemicznego i fazowego krystalicznych wytrąceń prowadzono wstępne prace nad przygotowaniem receptury produktu wolnego od problemu krystalizacji filtrów przeciwstonecznych. W ramach tych prac wykonano mieszanki rozpuszczalników z filtrami organicznymi i innymi surowcami płynnymi. Przygotowane mieszaniny poddano starzeniu w kontrolowanych warunkach (identycznych z warunkami przyspieszonego starzenia mas kosmetycznych) i obserwowano, w których przypadkach wytrącają się kryształy. W oparciu o wyniki wstępnych badań, opracowane zostały modyfikacje receptury masy fluidowej, polegające między innymi na: wymianie, dodatku/usunięciu wybranych surowców, zmianie proporcji składników. W kolejnym etapie, na podstawie zmodyfikowanych receptur, przygotowano laboratoryjne próbki mas fluidowych. Otrzymane masy poddano obserwacjom podczas testów starzeniowych. Z prób laboratoryjnych, które po testach starzeniowych nie wykazywały cech destabilizacji wytypowano formuły do wdrożenia w skali półtechnicznej z poziomu laboratorium R&D. Próbkę mas wdrożeniowych również poddano testom starzeniowym w celu określenia wpływu czynników środowiskowych. Dodatkowo, aby określić wpływ modyfikacji receptury bazowej na właściwości aplikacyjne badanych materiałów, przeprowadzono badania reologiczne prób laboratoryjnych oraz mas wdrożonych. Na podstawie przeprowadzonych badań reologicznych stwierdzono, że wprowadzane zmiany wpływają na właściwości reologiczne, szczególnie było to zauważalne w zmianie wartości parametrów takich jak granica płynięcia, punkt płynięcia, podatność na pękanie. W przypadku mas wdrożeniowych zauważono, że ich właściwości reologiczne różnią się nieco od parametrów odpowiadających im prób laboratoryjnym. Wynika z tego, że proces technologiczny, w przypadku zwiększania skali wpływa na właściwości reologiczne mas kosmetycznych, jednak parametry jakościowe mieszczą się w akceptowalnych zakresach. Testy starzeniowe mas wdrożeniowych, przeprowadzone w określonym czasie w kontrolowanych warunkach temperaturowych potwierdziły, że masy kosmetyczne nie wykazują tendencji do krystalizacji filtrów przeciwstonecznych, nie ma również widocznych odbarwień czy odcieków. Badania reologiczne przeprowadzone dla starzonych mas wdrożeniowych potwierdziły, że ich jakość nie ulegnie pogorszeniu przez zakładany czas życia produktu na rynku (tj. 37 miesięcy).

Efektom niniejszej pracy doktorskiej jest opracowanie 10 stabilnych receptur bezwodnych fluidów kosmetycznych z dodatkiem układu filtrów przeciwstonecznych zapewniającym poziom ochrony przed promieniowaniem wynoszący SPF50. Stwierdzono, że krystalizacji organicznego filtra przeciwstonecznego w badanych produktach zapobiegają następujące modyfikacje receptury bazowej: wymiana składników, takich jak emolienty (INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients): phenyl trimethicone na C12-15 alkyl benzoate lub propylene glycol dibenzoate), które stanowiły dodatkowy rozpuszczalnik dla filtrów krystalicznych; usunięcie filtrów krystalicznych, w celu sprawdzenia czy pojawią się innego rodzaju wytrączenia (np. woski); wymiana wosków (INCI: copernicia

cerifera cera na oryza sativa (rice) bran wax); dodatek składnika aktywnego (INCI: ascorbyl palmitate) mającego na celu poprawę stabilności formulacji; zmiana proporcji płynnych filtrów organicznych oraz rozpuszczalnika, tak aby ilości były dopasowane do rozpuszczalności krystalicznych filtrów organicznych. Ponadto, wprowadzenie dodatkowego filtra (INCI: ethylhexyl methoxycinnamate) wspomagającego fotostabilność awobenzonu, eliminacja innych surowców takich jak filtry bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine (INCI), ethylhexyl salicylate (INCI) czy rozpuszczalnik adipinian dibutyłu, a także wykorzystanie surowca, w którym awobenzon był w formie rozpuszczonej.

Zaproponowano również przykładowy mechanizm opóźnienia/wyeliminowania krystalizacji organicznego filtra przeciwstłonecznego w bezwodnych masach kosmetycznych fluidowych.

Słowa kluczowe: bezwodny fluid kosmetyczny, krystalizacja, filtry UV, testy stabilności, reologia

Olga Górnal

[własnoręczny podpis doktoranta]