

Ćwiczenie nr V-S

RODZAJE EMULSJI. STABILNOŚĆ

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie rodzaju emulsji poprzez pomiar zawartości wody w emulsjach kosmetycznych i wyznaczenie parametrów charakteryzujących stabilność emulsji.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Charakterystyka emulsji.
2. Podział emulsji.
3. Właściwości emulsji.
4. Stabilność emulsji – teoria DLVO.
5. Metody stabilizacji emulsji w kosmetyce.
6. Emulgatory stosowane w emulsjach kosmetycznych.
7. Kontrola jakości emulsji kosmetycznych.

Literatura obowiązująca:

1. A. Basiński, „Zarys fizykochemii koloidów”, PWN Warszawa, 1957, str. 9–74.
2. H. Sonntag, „Koloidy”, PWN Warszawa, 1982.
3. E. T. Dutkiewicz, „Fizykochemia powierzchni”, WNT Warszawa, 1998, str. 137–208.
4. W. Malinka, „Zarys chemii kosmetycznej”, Volumed Wrocław, 1999, str. 111-175.
5. A. Marzec „Chemia kosmetyków”, Dom Organizatora Toruń, 2005, str. 99-107, 204-205, 218-229, 239-254.
6. L. Hołysz, „Ćwiczenia laboratoryjne z fizykochemii granic faz” UMCS Lublin, 2000, Ćw. nr V, str. 73-87.
7. J. Arct, K. Pytkowska, Wiadomości PTK, Vol.3, No. 2/3, 2000, str.12-16.

III. Część teoretyczna

III. 1. Charakterystyka emulsji

Emulsje według Bechera definiujemy jako układ heterogeniczny składający się co najmniej z dwóch faz ciekłych, z których jedna jest zdyspergowana w drugiej w postaci kropeł. Z tego względu, że w większości przypadków jedną z cieczy jest woda, emulsje dzielimy zazwyczaj na emulsje typu olej w wodzie (O/W, np. mleko) - **fazą dyspergującą** jest woda oraz emulsje typu woda w oleju (W/O, np. kremy), gdzie woda jest **fazą zdyspergowaną**. Oczywiście pojęcie "olej" jest tu szeroko rozumiane jako ciecz mniej polarna, która nie miesza się z wodą. Definicja Bechera obejmuje w zasadzie tylko dwa rodzaje układów emulsyjnych – klasyczne i wielokrotne, nie ma natomiast zastosowania do układów mikroskopowych (mikroemulsji, emulsji micelarnych i ciekłokrystalicznych).

Układy emulsyjne są niestabilne. Ich trwałość zależy od obecności substancji obniżających napięcie międzyfazowe i utrudniających zlewanie się kropeł fazy rozproszonej. Powierzchnia graniczna pomiędzy obu fazami ciekłymi dąży do najmniejszej wartości, tj. do kształtu kulistego o średnicy cząstek $0,01-100 \cdot 10^{-4}$ cm. Emulsje, gdzie jedna faza w przeciwieństwie do drugiej ma charakter ciągły, wykazują cechy charakterystyczne dla stanu koloidalnego.

Układami koloidalnymi nazywamy układy dyspersyjne, o wyglądzie układów fizycznie jednorodnych, chociaż w rzeczywistości składniki nie są ze sobą zmieszane cząsteczkowo. Składnik tworzący fazę ciągłą układu nazywamy ośrodkiem dyspersyjnym lub rozpraszającym, drugi zaś fazą rozproszoną lub składnikiem rozproszonym. Faza rozproszona składa się z **cząstek koloidalnych** o wymiarach od 1 do 100 nm, a nawet do 500 nm (0,5 μm), czyli z cząstek dających się rozpoznać za pomocą ultramikroskopu.

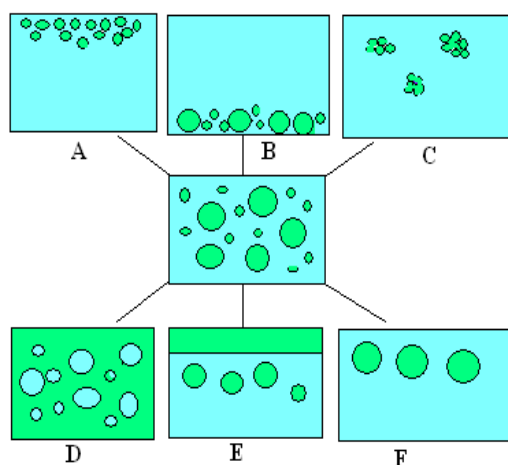
Tabela. 1. Rodzaje układów koloidalnych.

Gaz	gaz	nie istnieje	
	ciecz	mgły	mgła, chmura, kondensujące pary
	ciało stałe	gazozole	kurz, dym
Ciecz	gaz	piany, zole	pęcherzyki gazu w cieczy – piana mydlana
	ciecz	liozole, emulsje	mleko, roztwór żelatyny, białka
	ciało stałe	lizole, suspensoidy	zole metali, siarczków, $\text{Me}(\text{OH})_y$, Me_xO_y
Ciało stałe	gaz	piany stałe	pumeks, okluzje gazowe w minerałach
	ciecz	piany stałe	kwarc mleczny
	ciało stałe	zole stałe	szkło rubinowe, perły fosforanowe, kryształy NaCl zabarwione przez koloidalne cząstki metalicznego Na

Znamy wiele metod tworzenia emulsji. Zazwyczaj, emulsję otrzymuje się poprzez zdyspergowanie jednej cieczy w drugiej. Jednym ze sposobów jest użycie siły mechanicznej np. w homogenizatorze. Pod jej wpływem faza olejowa zostaje rozdrobniona najpierw na duże krople, które w wyniku dalszego mieszania rozpadają się na mniejsze kropelki. Zastosowana praca mechaniczna powoduje zwiększenie energii powierzchniowej układu ze względu na wzrost powierzchni międzyfazowej kropelka oleju/woda. Wzrost tej energii jest tym większy, im wyższy jest stopień dyspersji. Dlatego też emulsje są tym mniej trwałe im więcej jest energii wprowadzonej do układu. Zderzanie się kropeł jest możliwe dzięki występowaniu ruchów Browna. Prawdopodobieństwo zderzeń maleje przy zwiększaniu lepkości i obniżaniu temperatury układu. Podobny rezultat daje elektrostatyczne odpychanie się kropeł w wyniku adsorpcji substancji polarnych lub jonów.

Dla większości produktów będących emulsjami pożądana jest ich trwałość w stosunkowo długim okresie ich przechowywania. Takie emulsje wymagają zazwyczaj obecności **stabilizatora**. Stabilizator ułatwia rozwinięcie dużej powierzchni granicznych obecnych w emulsjach i uzyskanie małych kropełek w układzie. Fizyczna niestabilność emulsji może zachodzić według różnych mechanizmów tj. sedymentacji, agregacji, koalescencji oraz tzw. starzenia Ostwalda. W układach naturalnych tego typu zjawiska mogą występować jednocześnie, dlatego czasem trudno je wyodrębnić. W rezultacie mogą one prowadzić do rozdzielenia emulsji na fazę olejową i wodną. Procesy te zostaną omówione indywidualnie dla lepszego zrozumienia całości zagadnienia.

Sedymentacja i kremowanie emulsji pojawiają się w przypadku dwóch faz różniących się znacznie gęstością. Wszelkie zmiany zwiększające wymiar cząstek powodują wzrost szybkości tego procesu.



Rys. 1. Procesy starzenia emulsji A – kremowanie emulsji, B – sedymentacja emulsji, C – koagulacja emulsji (flokulacja i koalescencja) D – inwersja faz emulsji, E – koalescencja emulsji, E – starzenie Ostwalda [3].

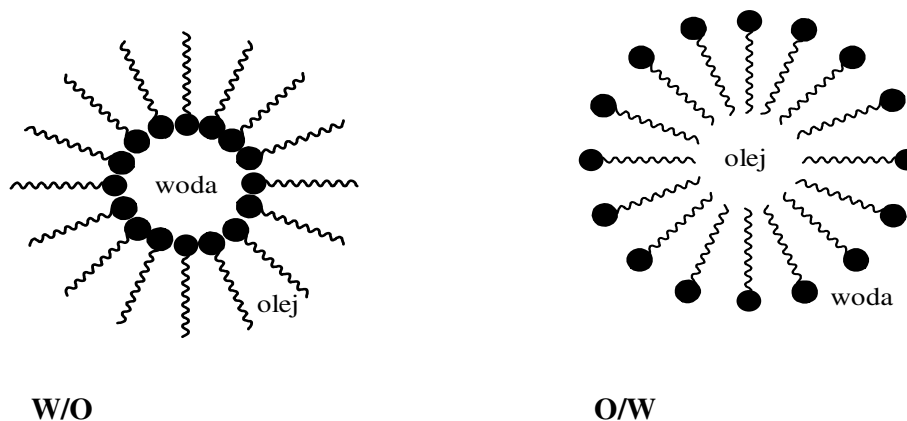
Gdy kropelki emulsji znajdują się w odpowiedniej odległości blisko siebie przez odpowiednio długi czas, taki iż zaczynają działać między nimi siły przyciągające, wówczas może dojść do tzw. **agregacji kropelek**. Czasem rozważa się częściową koalescencję jako formę agregacji.

Koalescencja zachodzi wówczas, gdy cienki film fazy rozpraszającej (ciągłej) przerywa się między dwiema ściśle przylegającymi kropelkami. Dwie kropelki o różnym ciśnieniu Laplace'a łączą się w jedną o większej średnicy. Może się tak zdarzyć, iż pełna koalescencja nie wystąpi, a jedynie częściowa. Dzieje się tak w przypadku, gdy kropelki emulsji zawierają cząstki stałe. Częściowa koalescencja występuje dużo częściej niż całościowa. Innym zjawiskiem niepożądanym przy otrzymywaniu stabilnych układów zdyspergowanych jest **starzenie Ostwalda (dysproporcjonowanie)**. Polega ono na dyfuzji materiału zdyspergowanego z mniejszych do większych kropelek dzięki temu, że potencjał chemiczny jest wyższy dla mniejszego promienia krzywizny. Zjawisko to nie występuje, jeżeli rozpuszczalność materiału fazy zdyspergowanej w konkretnej fazie dyspergującej (ciągłej) jest niewielka.

III. 2. Podział emulsji

Pod względem fizykochemicznym można wyróżnić następujące typy emulsji: proste, podwójne i wielokrotne. **Emulsje proste** dzielimy na dwa rodzaje:

- **emulsje typu W/O** (woda w oleju), gdy fazę ciągłą emulsji stanowi olej, a fazę wewnętrzną woda (zawartość fazy rozproszonej 20-40%, np. kremy tłuste). Specyficznym typem emulsji W/O są emulsje żelowe, w których rozproszona faza wodna stanowi powyżej 90%.
- **emulsje typu O/W** (olej w wodzie), gdy fazę ciągłą emulsji stanowi woda, a fazę wewnętrzną olej. Wyróżniamy tu dwa rodzaje: o małej zawartości fazy zdyspergowanej (poniżej 20%, np. kremy nawilżające) i dużej zawartości (powyżej 20-30%, np. kremy uniwersalne).



Rys. 2. Rodzaje emulsji prostych.

Różnice we właściwościach fizykochemicznych emulsji prostych wynikają przede wszystkim z odmiennej polarności zewnętrznej fazy ciągłej i jej oddziaływań z otoczeniem. Pozwala to w prosty sposób określić rodzaj emulsji poprzez wykonanie próby rozpuszczalnikowej. Emulsje O/W rozpusz-

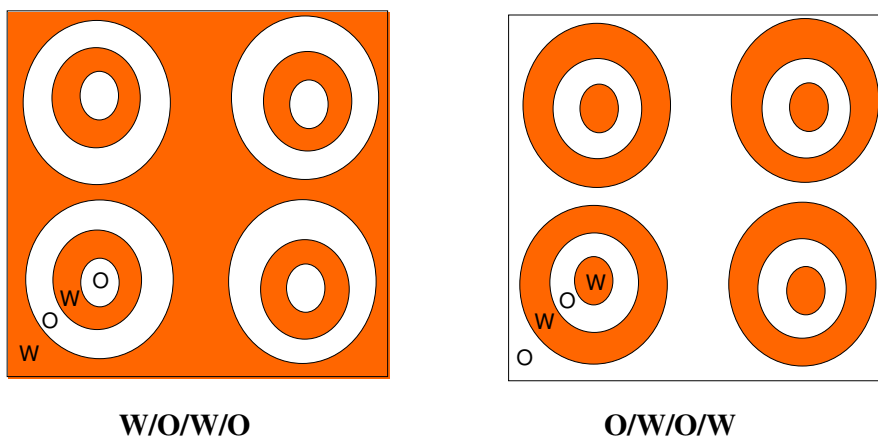
cząją się w wodzie bez tworzenia skupisk i innych agregatów, emulsje W/O nie rozcieńczają się wodą. W przypadku użycia niepolarnego rozpuszczalnika organicznego obserwuje się odwrotne zjawisko. Można również wykonać tę próbę dodając odpowiedni barwnik (rozpuszczalny w wodzie lub tłuszczach, np. sudan III) i określić rodzaj emulsji pod mikroskopem lub spektrofotometrycznie. Konsekwencją różnych własności fizykochemicznych emulsji O/W i W/O jest różna wrażliwość na działanie elektrolitów i hydrofilowych polimerów. Niezależnie od typu emulsji dodatek rozpuszczalnika mieszającego się z obydwoma fazami prowadzi zazwyczaj do zaniku sił stabilizujących i rozpadu. Typ emulsji można też określić poprzez pomiar przewodnictwa elektrycznego, które jest większe dla emulsji olej w wodzie (O/W).

Emulsje, w których faza wewnętrzna zawiera w sobie kropelki fazy zewnętrznej to **emulsje podwójne**. Można wyróżnić dwa typy tego rodzaju emulsji:

- **emulsje typu W/O/W**
- **emulsje typu O/W/O**

Obecność więcej niż dwóch faz pozwala na wielofunkcyjne wykorzystanie emulsji podwójnych. W praktycznych zastosowaniach faza wewnętrzna takiej emulsji może zawierać składnik czynny preparatu, a faza środkowa może być użyta do wytwarzania warstw otaczających takie substancje czynne, jak witaminy, enzymy.

Znane są również **emulsje wielokrotne**, w których poszczególne fazy emulsji są kilkakrotnie w sobie nawzajem zamknięte. Emulsje wielokrotne charakteryzują się specyficznymi własnościami wynikającymi z obecności ciekłej membrany. Umożliwia ona umieszczenie różnych substancji aktywnych w wewnętrznej i zewnętrznej fazie wodnej, a także aktywnych substancji wrażliwych na długi kontakt z powietrzem.



Rys. 3. Rodzaje emulsji wielokrotnych.

Własności pęcznienia i kurczenia się kropeł emulsji w różnych warunkach osmotycznych umożliwiają zagęszczanie, rozcieńczanie i uwalnianie substancji aktywnej zamkniętej w wewnętrznej fazie, co szeroko wykorzystywane jest w kosmetyce i farmacji.

W zależności od rozmiaru kropli fazy wewnętrznej emulsje można podzielić na:

- mikroemulsje o rozmiarze kropli 10 – 50 (100) nm,
- miniemulsje (mezoemulsje) o rozmiarze kropli 100 – 400 nm,
- makroemulsje o rozmiarze kropli 200 – 500 nm.

Ten podział emulsji jest nieściśły, gdyż emulsje o rozmiarze kropeł fazy wewnętrznej miniemulsji mogą być zaliczane zarówno do mikroemulsji, jak i do makroemulsji.

Lepszym kryterium podziału emulsji jest trwałość fizyczna emulsji. Przyjmując to kryterium podziału emulsji, wyróżnia się dwie grupy emulsji:

- makroemulsje wykazujące trwałość kinetyczną,
- mikroemulsje wykazujące trwałość termodynamiczną.

Trwałość kinetyczna emulsji to stabilność jej właściwości w określonym czasie. Jednak taki układ nie jest układem trwałym w sensie termodynamicznym, ponieważ układ makroemulsji nie znajduje się w stanie o najmniejszej możliwej energii swobodnej. Oznacza to, że w układzie emulsyjnym istnieje siła napędowa, która po pewnym czasie spowoduje doprowadzenie tego układu do osiągnięcia stanu równowagi, w którym będzie jako całość miał najmniejszą energię. Chociaż dla zewnętrznego obserwatora taki układ zachowuje się jak układ trwały nawet przez bardzo długi okres, to w przypadku makroemulsji jest to jedynie stabilność pozorna, bo po pewnym czasie poszczególne fazy makroemulsji rozdzielają się. Dlatego ten rodzaj stabilności emulsji określa się mianem stabilności kinetycznej. Przykładami takiej emulsji mogą być: mleko, śmietana, musztarda, majonez, śmietanka kosmetyczna, kremy itp.

Trwałość termodynamiczna emulsji określa stan, w którym stabilność jej właściwości fizycznych jest niezmienną w czasie i nawet po długim okresie układ emulsyjny jako całość ma minimalną energię swobodną. Jednak podobnie jak trwałość roztworów również termodynamiczna trwałość mikroemulsji może występować jedynie w określonym zakresie temperatury i ciśnienia.

III. 3. Właściwości emulsji

III. 3.1. Lepkość emulsji

Opór stawiany przez emulsję podczas jej przepływu jest jedną z najważniejszych właściwości emulsji. Pomiar lepkości w połączeniu z teorią hydrodynamiczną umożliwia uzyskanie informacji o strukturze emulsji oraz o jej stabilności.

Do głównych czynników kształtujących lepkość emulsji należą:

- obecność w emulsji pęcherzyków powietrza (podwyższają lepkość emulsji),
- stopień dyspersji emulsji (emulsje drobnodispersyjne wykazują większą lepkość niż emulsje grubodispersyjne),
- lepkość poszczególnych faz emulsji,
- czas życia emulsji (wzrost lepkości emulsji z czasem).

Kropelki fazy wewnętrznej są izolowane od fazy zewnętrznej otaczającą je błoną, dlatego lepkość spowodowana dużą zawartością fazy wewnętrznej jest niekorzystna. Ściśle upakowane cząsteczki fazy wewnętrznej wywierają silny nacisk na błonkę ochronną, która może ulec uszkodzeniu, czego następstwem jest rozbitcie emulsji lub odwrócenie faz. Istotnym czynnikiem wpływającym na lepkość emulsji jest lepkość jej fazy zewnętrznej. Znaczna lepkość tej fazy wpływa dodatnio na stabilność emulsji. Stabilność emulsji oprócz wysokiej lepkości zwiększają następujące czynniki: mała różnica gęstości między fazami i niewielki rozmiar kropeł. Dlatego też metody pomiaru wielkości kropeł, napięcia międzyfazowego

i pomiary reologiczne są niezwykle cenne dla zrozumienia właściwości emulsji i przewidywania jej stabilności.

III. 3.2. Właściwości elektryczne emulsji

Ładunek elektryczny cząstek fazy rozproszonej rozmieszczony na powierzchni cząstek emulsji jest ważnym elementem w budowie układu emulsyjnego. Powstaje najczęściej w wyniku adsorpcji jonów elektrolitu z roztworu. Tworzy się wówczas podwójna warstwa elektryczna, złożona z warstewki wewnętrznej (adsorpcyjnej), nieruchomo związanej z powierzchnią, i zewnętrznej (dyfuzyjnej). W zależności od rodzaju zaadsorbowanych jonów, cząstka może być naładowana ujemnie lub dodatnio. Jednym z istotnych czynników wywierających duży wpływ na ładunek cząstek fazy rozproszonej jest wartość stałej dielektrycznej faz wchodzących w skład emulsji.

Po przyłożeniu różnicy potencjałów, cząstka koloidalna wraz z warstewką wewnętrzną porusza się wzdłuż płaszczyzny poślizgu, która odgranicza warstwę adsorpcyjną od ruchomej części warstwy dyfuzyjnej. Potencjał mierzony w płaszczyźnie poślizgu względem punktu w objętości roztworu to potencjał elektrokinetyczny (**potencjał dzeta, ζ**). Jest to jeden z najważniejszych parametrów określających stabilność emulsji. Zmiana pH, temperatury i stężenia poszczególnych składników powinna uzewnętrzniać się również w zmianach potencjału dzeta. Znajomość potencjału dzeta pozwala zrozumieć wiele właściwości układów zdyspergowanych.

Do pomiaru potencjału dzeta (ζ) najczęściej stosuje się zjawisko elektrokinetyczne – elektroforezę. Potencjał ζ jest zależny od ruchliwości elektroforetycznej zgodnie z równaniem Henry'ego:

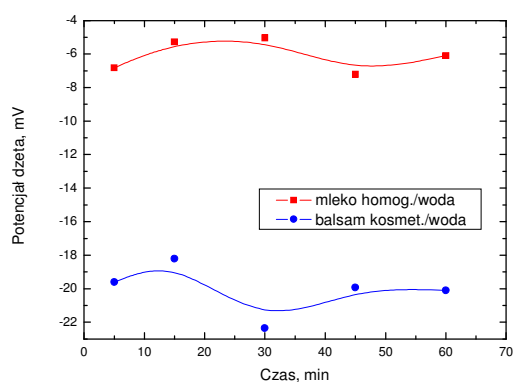
$$U_e = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} f(\kappa a) \quad (1)$$

gdzie: κ oznacza parametr Debay'a – Hückel'a zależny od stężenia elektrolitu, ζ - potencjał dzeta, U_e - ruchliwość elektroforetyczna, ε - przenikalność dielektryczna ośrodka, η - lepkość ośrodka, $1/\kappa$ stanowi miarę efektywnej grubości podwójnej warstwy elektrycznej.

Dla wodnych suspensji o niskiej stałej dielektrycznej i niskich stężeniach elektrolitu funkcja $f(\kappa a)$ wynosi 1, wówczas równanie (1) przechodzi w równanie Hückl'a. Natomiast jeżeli funkcja $f(\kappa a)$ wynosi 1.5 wówczas równanie (1) przechodzi w równanie Smoluchowskiego.

$$U_e = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (2)$$

Stabilny potencjał dzeta o wysokiej bezwzględnej wartości zazwyczaj oznacza dużą stabilność układu w czasie. Cząstki silnie naładowane odpychają się wzajemnie i nie zachodzą procesy starzenia się emulsji lub zachodzą bardzo wolno. Z czym bezpośrednio wiąże się fakt, że najszybsza koagulacja zachodzi w punkcie ładunku zerowego (pzc) lub w punkcie izoelektrycznym (iep). **Punkt ładunku zerowego** to takie stężenie jonów potencjałotwórczych, przy których ładunek powierzchni jest równy zero, zaś **punkt izoelektryczny** to takie stężenie jonów potencjałotwórczych, przy którym potencjał elektrokinetyczny ζ jest równy zero.



Rys. 4. Zależność potencjału dzeta w funkcji czasu dla wybranych emulsji użytkowych.

Przykładowy wykres zależności potencjału dzeta od czasu dla emulsji kosmetycznej (balsam do ciała) i emulsji spożywczej (mleko homogenizowane) przedstawia rys.4. Różnice w wartościach potencjału dzeta są znaczące. Emulsja mleka homogenizowanego, wykorzystywana w przemyśle spożywczym głównie jako śmietanka do kawy, o krótkim terminie ważności (2 tygodnie) ma bezwzględny potencjał dzeta średnio 6 mV, zaś balsam do ciała o długotrwałym terminie ważności (2 – 3 lata) ponad 20 mV. Fluktuacje potencjału elektrokinetycznego są niewielkie w obu przypadkach w czasie trwania pomiarów. Balsam kosmetyczny zawiera dodatkowe stabilizatory gwarantujące przedłużoną stabilność.

III. 3.3. Właściwości optyczne emulsji

Większość znanych emulsji jest optycznie nieprzezroczysta, mimo że obie fazy użyte do ich przygotowania mogą być optycznie przezroczyste i bezbarwne. Nieprzezroczystość emulsji wynika z faktu, że składniki fazy ciągłej i dyspersyjnej różnią się znacznie właściwościami optycznymi i mają różne współczynniki załamania światła. Im większa różnica wartości współczynników załamania światła

pomiędzy fazami, tym bardziej nieprzezroczysta jest otrzymana z nich emulsja. Barwa emulsji zależy od stopnia rozdrobnienia i może być inna w świetle przechodzącym a inna w rozproszonym.

Istnieje możliwość otrzymania emulsji przezroczystych przez odpowiedni dobór składników o identycznych lub zbliżonych wartościach współczynników załamania światła. Jednak, gdy obie fazy emulsji mają identyczne wartości współczynników załamania światła, mogą się one znacznie różnić zdolnością jego rozpraszania. Wówczas obserwuje się tzw. **efekt Christiansena** i w jego wyniku otrzymuje się emulsje zabarwione.

Własności optyczne emulsji mają istotne znaczenie. Wiązka światła przechodząc przez roztwór może ulec absorpcji lub rozproszeniu. W przypadku roztworów właściwych mamy do czynienia głównie z absorpcją, natomiast w układach koloidalnych większe znaczenie ma **rozpraszanie światła**. Rozpraszanie światła zachodzi podczas rozchodzenia się światła w ośrodkach optycznie niejednorodnych. Ośrodek nazywamy **optycznie niejednorodnym**, jeżeli współczynnik załamania nie jest jednaki we wszystkich punktach ośrodka, lecz zmienia się ze względu na zmiany gęstości czy też obecność niewielkich cząstek innej substancji. Światło ulega rozproszeniu na niejednorodnościach ośrodka, pojawiają się niespójne fale wtórne, które nie mogą ze sobą interferować i w efekcie obserwuje się rozpraszanie światła.

Rozpraszanie światła w ośrodkach optycznie niejednorodnych, w których rozmiary niejednorodności nie przewyższają 10-20 % długości fali świetlnej nazywamy **zjawiskiem Tyndalla**. Dawniej efekt Tyndalla uważano za cechę charakterystyczną dla układów koloidalnych. Dzisiaj wiadomo, że wykrycie rozpraszania światła w roztworach właściwych jest możliwe i zależy wyłącznie od czułości przyrządów.

III. 3.4. Metoda nefelometryczna

Metoda nefelometryczna jest dość powszechną metodą analityczną opartą na pomiarze intensywności światła rozproszonego (lub odbitego) przez cząstki koloidalne. Pomiar intensywności jest wykonywany pod kątem 90 lub 45⁰ w stosunku do wiązki światła padającego na układ koloidalny, a nie w świetle przechodzącym jak w metodzie spektrometrycznej.

Zachowanie się cząstek o różnych rozmiarach i różnych właściwościach optycznych pod wpływem promieni świetlnych opisuje teoria Mie. Dla niektórych materiałów o rozmiarach cząstek mniejszych od długości fali świetlnej możliwe jest zastosowanie uproszczenia teorii Mie, tzw. teorii Rayleigha – Gansa - Debye'a. Wszystkie cząstki mniejsze niż 1/10 długości fali padającej na nie wiązki świetlnej zachowują się zgodnie z teorią Rayleigha, czyli rozpraszają światło izotropowo (we wszystkich kierunkach rozpraszana jest taka sama energia). Umożliwia to wprowadzenie zależności intensywności światła rozproszonego I przez cząstki kuliste i bezbarwne z intensywnością światła padającego I_0 :

$$I = 24 \pi^3 I_0 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{Nv^2}{\lambda^4} \quad (3)$$

gdzie: n_1 i n_2 to współczynniki załamania światła fazy rozproszonej i ośrodka dyspersyjnego, N jest całkowitą liczbą cząstek rozpraszających, v oznacza objętość cząstki, a λ to długość fali światła padającego.

Stosunek intensywności światła rozproszonego, I_1 i I_2 dla dwóch układów koloidalnych, różniących się wielkością cząstek fazy rozproszonej, jest proporcjonalny do wielkości cząstek obu zoli v_1 i v_2 :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{v_1}{v_2} \quad (4)$$

Ta zależność pozwala na określenie wielkości cząstek koloidalnych. Gdy dwie emulsje zawierają cząstki o jednakowych wymiarach, stosunek intensywności światła rozproszonego jest proporcjonalny do ich stężeń:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1}{c_2} \quad (5)$$

III. 3.5. Właściwości kinetyczne emulsji

Układy koloidalne posiadają pewne własności wyróżniające koloidy spośród innych mieszanin. Podstawową właściwością kinetyczną emulsji jest **dyfuzja**. Cząstki w emulsjach są znacznie większe niż w roztworach rzeczywistych, dlatego proces dyfuzji w tych układach przebiega znacznie wolniej. Najbardziej charakterystyczną własnością mechaniczną emulsji są **ruchy Browna**. Są to ciągłe, chaotyczne ruchy postępowe, drgające i obrotowe cząstek fazy rozproszonej w ośrodku ciekłym. Po raz pierwszy ruchy cząstek koloidalnych rozproszonych w wodzie zaobserwował Brown w 1827 r., dlatego ruchy te nazwano jego nazwiskiem. Ruchy Browna można opisać następującą zależnością:

$$\bar{x}^2 = \frac{RT}{N_A} \frac{t}{3\pi\eta r} \quad (6)$$

gdzie: \bar{x}^2 to kwadrat średniego rzutu cząstki koloidalnej na wybraną oś, η oznacza współczynnik lepkości, r – promień cząstki koloidalnej, t – czas obserwacji.

III. 4. Stabilność emulsji – teoria DLVO

Jest wiele czynników wpływających na stabilność układów emulsyjnych: ładunek elektryczny, gęstość powierzchniowa ładunku, potencjał dzeta, wielkość i rozkład cząstek fazy rozproszonej. Łączenie się cząstek emulsji w większe skupiska jest wynikiem działania sił przyciągających czyli sił van der Waalsa. Głównymi siłami odpychającymi są siły elektrostatycznego oddziaływania cząstek naładowanych tym samym znakiem oraz oddziaływania cząstka-rozpuszczalnik (ciecz). Emulsje typu W/O (lifoobowe) stabilizowane głównie siłami podwójnej warstwy elektrycznej są bardzo wrażliwe na dodatek elektrolitu, który często już przy małym stężeniu powoduje wydzielanie się cząstek z

ośrodka dyspersyjnego (koagulacja). Wynika to z neutralizacji ładunku cząstek w wyniku adsorpcji jonów. Układ dyspersyjny wykazuje dużą stabilność, gdy siły odpychania są większe niż siły przyciągania między cząstkami. Przyciąganie i odpychanie jest wynikiem występowania sił międzycząsteczkowych.

Trwałość układów dyspersyjnych opisuje klasyczna teoria Derjaguina, Landaua, Verweya i Overbeka (DLVO). W wyniku zachodzenia na siebie podwójnych warstw elektrycznych całkowita energia układu jest sumą energii elektrostatycznej U_e i energii dyspersyjnej U_D :

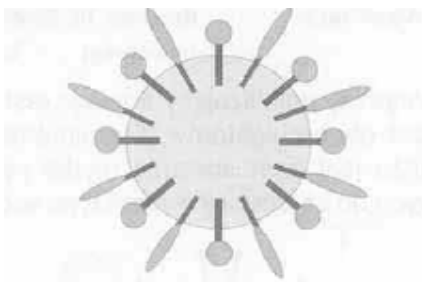
$$U = U_e + U_D \quad (7)$$

Do scharakteryzowania oddziaływania elektrostatycznego w układach dyspersyjnych potrzebna jest znajomość potencjału rozmytej części podwójnej warstwy elektrycznej i składu roztworu elektrolitu (stężenia jonów i wartościowości przeciwjonów). Wpływ elektrolitu wynika z ekranowania ładunku cząstki jonami elektrolitu, o czym informuje efektywna grubość podwójnej warstwy elektrycznej (parametr ekranowania, $1/\kappa$).

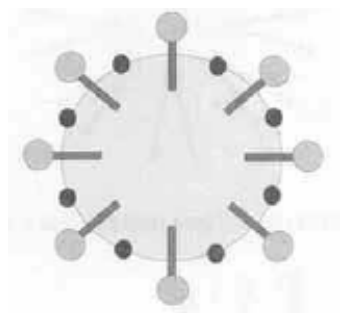
III. 5. Metody stabilizacji emulsji w kosmetyce

Destabilizacja emulsji jest zawsze procesem złożonym, gdyż ruch cząsteczek fazy rozproszonej w heterogenicznym układzie dyspersyjnym jest determinowany różnego rodzaju zjawiskami fizykochemicznymi. Znamy wiele metod stabilizacji emulsji szeroko wykorzystywanych w praktyce. Należą do nich głównie:

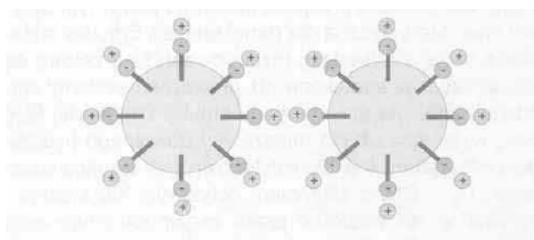
1. wprowadzenie do układu substancji powierzchniowo czynnej (technologia inwersji faz, emulgowanie wysokociśnieniowe, procesy niskotemperaturowe),
2. zwiększenie ilości cząsteczek zorientowanych na granicy faz, co powoduje wzrost trwałości kropeł fazy rozproszonej (wzmacnianie granicy faz),
 - a. stosowanie mieszanin środków powierzchniowo czynnych o różnym HLB (dzięki korzystaniu z pomiarów napięcia międzyfazowego można dobrać najlepsze mieszaniny emulgatorów i optymalną technologię),



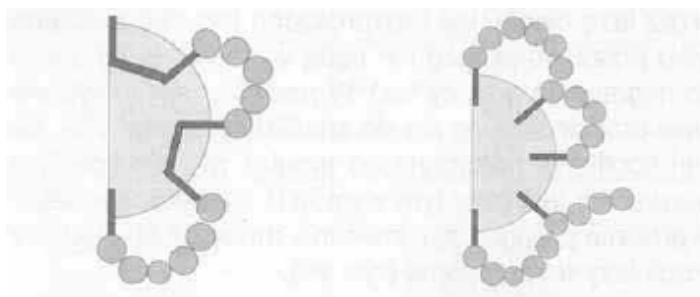
- b. wprowadzanie do emulsji proszków (zawiesin) nierozpuszczalnych w żadnej z faz (*emulsje typu pickering* stabilizowane przez cząstki stałe, np. pigmenty),



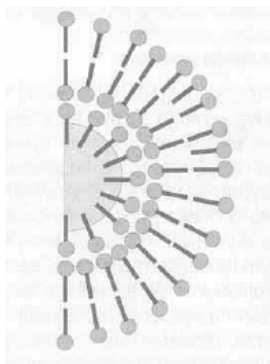
3. stabilizacja ładunkiem (najczęściej stosuje się emulgatory anionowe - stabilizacja emulsji typu O/W). Wadą tej metody jest wrażliwość emulsji na nadmiar elektrolitów, co prowadzi do niszczenia (łamania) emulsji,



4. regulacja temperatury (możliwości obniżania napięcia międzyfazowego emulgatorów O/W są większe i zwykle odwrotnie proporcjonalne do temperatury. W emulsjach O/W korzystne jest wprowadzenie energii mechanicznej przy wyższych temperaturach. Emulgatory W/O wykazują odwrotną zależność napięcia międzyfazowego względem temperatury).
5. zastosowanie polimerów - efekt steryczny (długie łańcuchy polimerowe o zmiennej konformacji gwarantują korzystne dla układu emulsyjnego warunki energetyczne),



6. stabilizacja strukturą lamelarną (wzrost stężenia emulgatora prowadzi czasem do utworzenia monowarstwy, a następnie nadbudowywania kolejnych warstw aż do utworzenia lamelarniej struktury ciekłokrystalicznej lub lamelarniej struktury żelowej, warunkujących dużą wytrzymałość mechaniczną, a jednocześnie elastyczność),



III. 6. Emulgatory stosowane w emulsjach kosmetycznych

Aby ułatwić tworzenie emulsji i zwiększyć jej stabilność do układu wprowadzany jest emulgator. **Emulgator** jest substancją powierzchniowo czynną, rozpuszczalną jednocześnie w obu fazach, która adsorbuje się na granicy faz powodując zmniejszenie energii na styku faz, a tym samym obniżenie napięcia międzyfazowego. Pierwsze wytworzone przez człowieka emulsje kosmetyczne oparte były na tłuszczach roślinnych i zwierzęcych oraz naturalnych emulgatorach (pochodne lanoliny, wosk pszczele, lecytyna, mydła). Dzisiaj lista emulgatorów stosowanych w preparatach kosmetycznych jest praktycznie nieskończona: białka (kazeina, żelatyna), cukry (pochodne celulozy i skrobi, pektyna, dekstryna, guma arabska), tłuszcze (cholesterol, fosfolipidy). Do wytwarzania emulsji używa się związków o bardzo różnych właściwościach chemicznych, stąd też trafny dobór emulgatora do konkretnego przepisu nastręcza wiele trudności.

Do najczęściej wymienianych cech dobrego emulgatora należą:

- obniżanie napięcia powierzchniowego na granicy rozdziału faz,
- zapewnianie korzystnego rozdrobnienia cząstek fazy rozproszonej,
- zapewnienie odpowiedniej lepkości emulsji,
- zapewnienie stabilności emulsji podczas jej użytkowania i przechowywania,
- zapobieganie zjawisku inwersji,
- brak reaktywności w stosunku do składników emulsji,
- brak toksyczności,
- brak zapachu,

Bardzo trudno jest znaleźć taki emulgator, który by spełniał wszystkie wyżej wymienione warunki. Dlatego w celu otrzymania stabilnej emulsji stosuje się odpowiednio dobraną mieszaninę kilku emulgatorów. Pomocna w doborze odpowiedniego środka powierzchniowo czynnego jest znajomość

liczby **HLB**. Jest to **stała równowagi hydrofilowo-lipofilowej**, wprowadzona przez Griffina w 1949 roku. HLB określa stopień polarności substancji powierzchniowo czynnej (udział części hydrofilowej). Wartości HLB mieszczą się w przedziale od 0 do 20. Im większa przewaga części hydrofilowej, tym wyższa wartość HLB. Związki powierzchniowo czynne o dużej polarności mają dobre własności myjące i pianotwórcze, są także dobrymi solubilizatorami. Tę grupę charakteryzują wysokie wartości HLB, bliskie 20. Jako zwilżacze i emulgatory emulsji O/W stosuje się związki o wartości HLB w zakresie

7-13. Z kolei mało polarne substancje o wartościach HLB poniżej 7 stosowane są jako emulgatory W/O (cholesterol, alkohole tłuszczowe) czy środki antypieniące (HLB w zakresie 1,5-3). Znanych jest wiele sposobów obliczania liczby HLB. Jeden z nich polega na wykorzystaniu tzw. liczb grupowych hydrofilowych i lipofilowych:

$$HLB = N_{hydrofil} - n N_{CH_2} + 7 \quad (8)$$

Przykładowo, dla propanolu (emulgatora emulsji O/W), wartość HLB wynosi 7,5 ($1,9 - 3 \cdot 0,475 + 7 = 7,5$; gdyż wartość HLB dla grupy OH⁻ wynosi 1,9; zaś dla grupy CH₂ lub CH₃ wynosi 0,475).

III. 7. Kontrola jakości emulsji kosmetycznych

Emulsje kosmetyczne to bardzo szeroka gama preparatów kosmetycznych. Zależnie od konsystencji emulsje kosmetyczne dzielimy na:

- kremy kosmetyczne (gęste, zachowują kształt naczyń),
- mleczka kosmetyczne (właściwości typowe dla cieczy),
- śmietanki (balsamy) – forma pośrednia między mleczkiem a kremem.

Biorąc pod uwagę zastosowanie emulsji kosmetycznych dzielimy je na: czyszczące, odżywcze, ochronne, nawilżające itp.

1. Emulsje oczyszczające (woskowo – olejowe o właściwościach hydrofobowych do usuwania brudu lub właściwościach poślizgowych do masażu, zawierają głównie: воск pszczeli – palmitynian mirycylowy; olbrot – palmitynian cetylowy; lanolinę – воск owczy; oleje roślinne – migdałowy, awokado, z kielków pszenicy; złączający boraks),
2. Emulsje odżywcze (odpowiednie dodatki wprowadzone do kremu tłustego nadają mu określone właściwości odżywcze: witaminy, olejowe wyciągi roślinne zawierające fitohormony, produkty pszczele, wyciągi z łożyska, kolagen – budulec skóry, substancje łagodzące – wyciągi ziołowe z rumianku, nagietka, lipy, itp.)
3. Emulsje ochronne (stosowane są do ochrony przed czynnikami szkodliwymi, które silnie od-tłuszczają lub wysuszają powierzchnię skóry: detergenty, kwasy, smary, czynniki atmosferyczne. Tego typu emulsje po rozsmarowaniu pozostawiają na skórze warstwę ochronną o

znacznej odporności chemicznej. Główne składniki emulsji ochronnych to gliceryna, wazeli-
na, alantoina, oleje silikonowe, hydrofilowe polimery).

Specyficzny krem oczyszczający to **cold-krem**, stanowi doskonałą bazę dla wielu preparatów od-
żywczych. Jest to emulsja, w której rolę emulgatora pełnią mydła uzyskane z wosku pszczelego.

Punktem wyjścia dla preparatów nawilżających jest tzw. **vanishing-krem** (znikający), jest to lekki
krem nawilżająco-natłuszczający w postaci emulsji O/W, wchłaniający się szybko w skórę, emulgo-
wany przy pomocy mydeł stearynowych. Odmianą kremów znikających są kremy podkładowe.

Tak szeroka gama produktów o różnym składzie chemicznym i zastosowaniu musi spełniać różno-
rodne wymogi jakościowe i uzyskana jakość emulsji przed dopuszczeniem do sprzedaży musi być kon-
trolowana. Najczęściej wymieniane czynniki wpływające na jakość emulsji kosmetycznych to:

- Wygląd i barwa (produkt jednorodny, bez zanieczyszczeń, wysoka wcieralność i zmywalność, przyjemny zapach lub produkt bezzapachowy),
- Stabilność (wykonuje się test stabilności emulsji w temperaturze -3°C i 35°C , po 24 h emulsja nie może ulec w tych warunkach rozwarstwieniu),
- Proces homogenizacji (stabilność emulsji powinna być całkowita przy 2500 obrotach/min., w procesie homogenizacji bierze się pod uwagę czas i szybkość mieszania w celu uzyskania żądanego stopnia rozdrobnienia fazy rozproszonej),
- Rodzaj emulgatora (dobrany na podstawie wartości HLB, końcowy odczyn pH wyciągu wodnego emulsji powinien wynosić około 7-8,5. W zależności od rodzaju emulsji gęstość powinna się zawierać w granicach normy przewidzianej dla określonego typu produktów kosmetycznych),
- Rodzaj fazy tłuszczowej (należy tak dobrać, aby zapewnić odpowiednią zawartość wody, w przypadku emulsji kosmetycznych płynnych nie więcej niż 90%. Głównymi parametrami decydującymi o możliwości zastosowania fazy tłuszczowej są lepkość i polarność).

IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura: Mętnościomierz 2100AN IS,
Homogenizator MPW- 120.
2. Sprzęt:
 - kolba miarowa o pojemności 100 cm³ – 3 szt.,
 - pipety miarowe: 1 i 10 cm³,
 - szalki Petriego z przykrywkami o średnicy 6 cm – 3 szt.,
 - szalka Petriego o średnicy 15 cm – 1 szt.,
 - kuwety 3 szt.,
 - patyczki do czyszczenia kuwet,
 - szczypce laboratoryjne.
3. Odczynniki: propanol-1, heksadekan, 10⁻³ M KCl (roztwór wodny), aceton.
4. Substancje badane: mleko zagęszczone, balsam do ciała, krem glicerynowy do rąk.

B. Program ćwiczenia

1. Przygotowanie mętnościomierza do pomiarów.
2. Pomiar zawartości wody w emulsjach użytkowych: mleko zagęszczone, balsam do ciała, krem glicerynowy do rąk.
3. Przygotowanie emulsji: heksadekan/woda, heksadekan/n-propanol, heksadekan/roztwór KCl i pomiar zmętnienia (%T) dla emulsji w funkcji czasu.
4. Opracowanie uzyskanych wyników.

C. Obsługa przyrządów

1. Mętnościomierz 2100AN IS

Mętnościomierz laboratoryjny 2100AN IS firmy Hach jest nefelometrem umożliwiającym pomiar światła rozproszonego lub światła osłabionego zgodnie z międzynarodowymi normami dotyczącymi pomiaru mętności. Kalibracja przy pomocy formazyny zapewnia możliwość bezpośredniego pomiaru w jednostkach FNU (Formazynowe jednostki nefelometryczne) i FAU (Formazynowe jednostki osłabienia). Układ optyczny mętnościomierza składa się z zespołu diody emitującej światło o długości fali 860 nm (LED), detektora monitorującego światło rozproszone pod kątem 90⁰, detektora światła rozproszonego do przodu, detektora światła przepuszczonego i detektora światła rozproszonego do tyłu.

Uwaga: Mętnościomierz model 2100AN IS nie wymaga nagrzewania lampy lub stabilizacji elektronicznej.

Kalibracja:

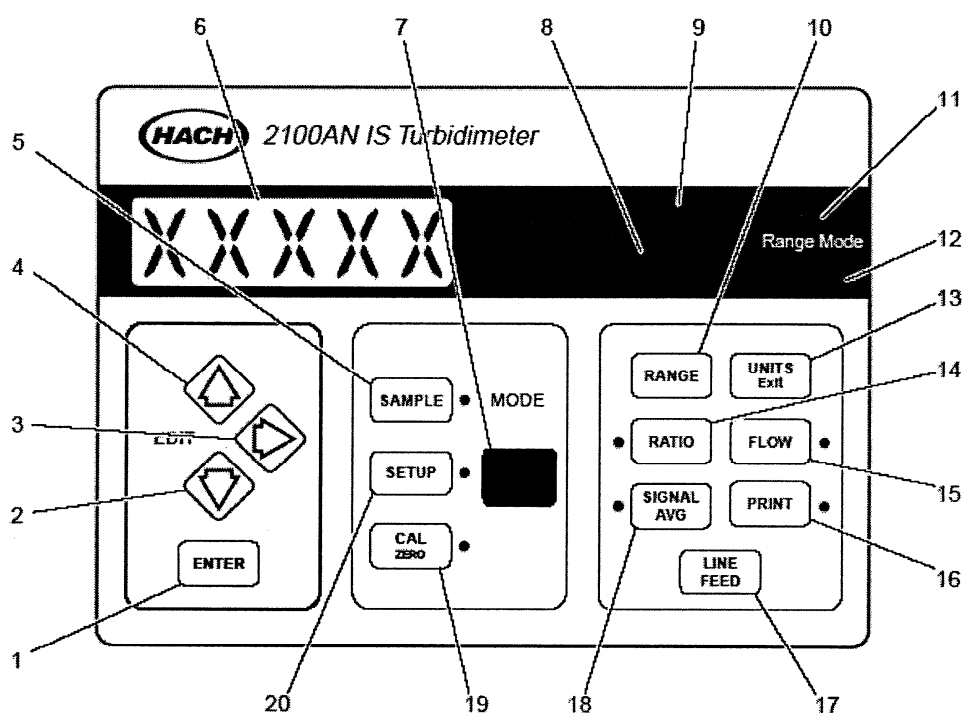
Rozwiązania optyczne i elektroniczne zastosowane w mętnościomierzu 2100AN IS zapewniają długotrwałą stabilność i minimalizują potrzebę częstego kalibrowania. Wielodetektorowy układ optyczny kompensuje zmienność występującą w układzie elektronicznym i optycznym, pomiędzy kolejnymi

kalibracjami. Kalibrujemy okresowo (wzorce formazynowe mają trwałość do 2 lat) albo gdy miga wskaźnik kalibracji na wyświetlaczu (CAL?). Kalibrację wykonujemy z użyciem 6 podstawowych wzorców formazynowych o mętności <0.1-, 20-, 200-, 1000-, 4000- oraz 7500-NTU. Zaczynamy kalibrację od wzorca o najniższej wartości NTU. Naciskamy CAL/Zero. Zaświeca się wskaźnik wersji CAL. Każda kuweta z wzorcem powinna spełniać wysokie standardy czystości, należy pamiętać o przecieraniu kuwety ściereczką nawilżoną olejem silikonowym każdorazowo przed włożeniem do komory pomiarowej. Zamkniętą kuwetę wzorca (<0.1-NTU, bez wstrząsania) umieszczamy w komorze pomiarowej i zamykamy pokrywę. Naciskamy ENTER. Przyrząd wyświetla liczby od 60 do 0 i następnie wykonuje pomiar. Wynik pomiaru jest wprowadzany do pamięci i wykorzystywany do obliczania współczynnika korygującego. Przyrząd automatycznie przechodzi do następnego, wyższego wzorca, na ekranie wyświetlana jest spodziewana wartość FNU i numer wzorca. Należy wyjąć kuwetę z wzorcem <0.1-NTU i włożyć kuwetę z wzorcem o wyższej mętności. Wzorce o wyższej mętności przed włożeniem należy delikatnie wstrząsnąć. Naciskamy ENTER i powtarzamy procedurę. Dla każdego kolejnego wzorca postępujemy analogicznie. Po wykonaniu pomiarów dla wszystkich 6 wzorców formazynowych naciskamy przycisk CAL/Zero. Przyrząd wykonuje obliczenia oparte na nowych danych kalibracyjnych, zachowuje w pamięci nową kalibrację i powraca do wersji wykonywania pomiarów. Jeżeli podczas kalibrowania nastąpi przerwa w zasilaniu, przyrząd traci nowe dane, zachowując starą kalibrację. W celu zakończenia kalibracji bez zachowania nowych wartości należy nacisnąć UNITS Exit.

Przed przystąpieniem do pomiarów należy:

- Włączyć aparat do sieci. W celu włączenia zasilania mętnościomierza należy zamknąć pokrywę kuwety pomiarowej i nacisnąć włącznik I/O na tylnej ścianie przyrządu. Natychmiast po włączeniu pojawiają się ciemne odczyty wskazań detektora. Jeżeli pokrywa komory kuwety pozostanie otwarta w czasie włączania może pojawić się kod błędu E7.
- Pomiar można wykonywać z włączonym lub wyłączonym uśrednianiem SIGNAL AVERAGE oraz z ręcznym lub automatycznym wybieraniem zakresu.
- Nacisnąć przycisk RANGE i dokonać automatycznego wyboru zakresu pomiarowego. W przypadku przekroczenia zakresu pomiarowego ekran wyświetla same cyfry 9, zaś poniżej zakresu same cyfry 0.
- Wybrać odpowiednią jednostkę pomiarową (% T lub absorbcję) przez naciśnięcie przycisku UNITS Exit.
- Próbkę zawierającą roztwór odniesienia (np. wodę destylowaną) wlać do kuwety, do kreski (około 30 ml). Kuwetę trzymać u góry. Zamknąć zakrętkę. Trzymając kuwetę za zakrętkę wytrzeć ścianki ściereczką nawilżoną olejem silikonowym w celu usunięcia plam i odcisków palców.
- Umieścić kuwetę w komorze pomiarowej przyrządu, tak aby strzałka na kuwecie znajdowała się w linii prostej ze znacznikiem orientacyjnym komory i zamknąć pokrywę. Dla zaktualizowania wskazań na ekranie nacisnąć ENTER.

- Nacisnąć przycisk CAL/Zero w celu uzyskania „zera analitycznego”. Po naciśnięciu ENTER przyrząd odlicza od 30 do 0.
- Przy otwieraniu pokrywy pojawia się napis DOOR.
- Umieścić kuwetę z badanym roztworem w komorze pomiarowej przyrządu i zamknąć pokrywę. Nacisnąć ENTER.
- Odczytać i zanotować wynik pomiaru. W trakcie wykonywania pomiarów nie trzymać kuwety z badaną próbką cały czas w aparacie.
- Po zakończeniu pomiarów kuwety dokładnie umyć i wyłączyć przyrząd wyłącznikiem na tylnej ścianie przyrządu.



Rys. 5. Mętnościomierz laboratoryjny 2100AN IS

1 – ENTER Używany w kalibracji do wybierania wartości wzorca formazynowego i do zainicjowania pomiaru wzorca. Wybiera funkcje w czasie nastawiania przyrządu i inicjuje zerowanie; 2, 3, 4 Strzałka w prawo przesuwa kursor do edytowanych cyfr w czasie kalibracji wzorcem oraz wybierania numeru próbki, strzałka w górę edytuje cyfry LED w wersji kalibracji i liczbę SETUP w czasie procedury nastawiania przyrządu, 5 SAMPLE Inicjuje edytowanie numeru próbki; 6 Ekran; 7 Wyświetla numer wzorca kalibracyjnego, parametru lub numer próbki; 8 Świecenie wskaźnika wskazuje włączenie lampy; 9 CAL? Świecenie wskazuje, że wartość zarejestrowana w procesie kalibracji leży poza zakresem możliwym do przyjęcia (błąd w czasie kalibracji lub wadliwe działanie przyrzą-

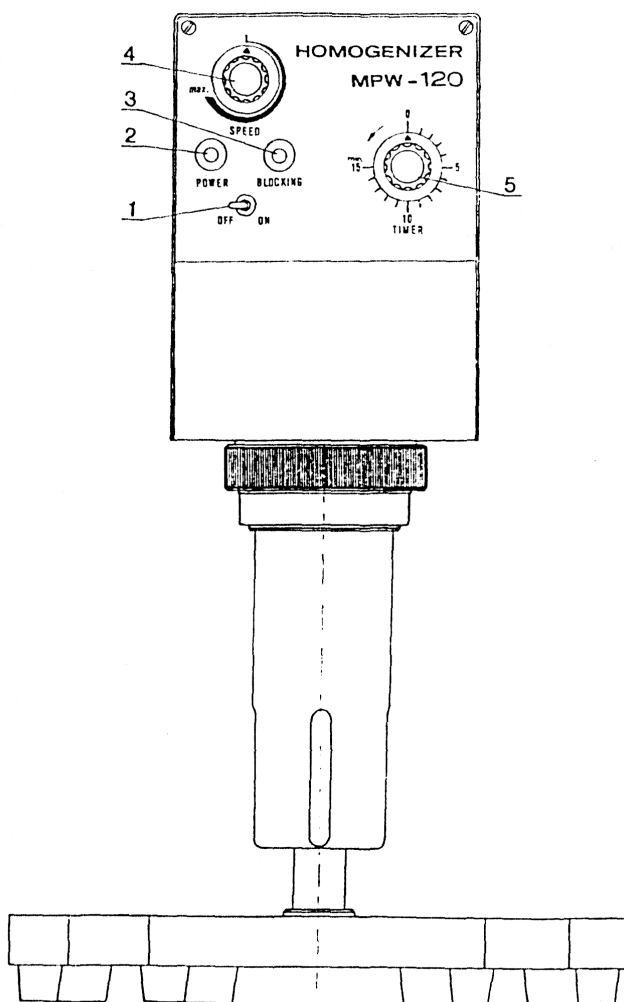
du). Jeżeli wskaźnik miga przyrząd należy ponownie skalibrować; 10 RANGE Wybiera automatyczne lub ręczne ustalanie zakresu pomiarowego (11 Manual Range, 12 Auto Range); 13 UNITS Exit Wybiera jednostkę pomiarową. Dostępnyymi jednostkami są: FNU, FAU, EBC, ASC (kalibracja do zastosowań specjalnych), % T (przepuszczalność) i absorbancja; 14 RATIO Miganie wskaźnika oznacza na przekroczenie zakresu do 40 NTU; 15 FLOW Świecenie wskaźnika oznacza, że jest włączona opcja układu z automatyczną kuletą przepływową. Migotanie informuje o zakończeniu cyklu przepływu; 16 PRINT Przesyła wynik pomiaru do komputera lub drukarki; 17 LINE FEED Przesuwa do przodu papier wewnętrznej drukarki o jeden wiersz; 18 SIGNAL AVG Włącza i wyłącza uśrednianie sygnału; 19 CAL Zero Inicjuje kalibrację w wersjach pomiarów w jednostkach FNU, FAU, NTU, EBC i ASC. Zapoczątkowuje zerowanie analityczne przy pomiarze % T lub absorbancji; 20 SETUP Konfiguruje specyficzne funkcje operacyjne.

2. Homogenizator MPW-120

Homogenizator typ MPW-120 jest urządzeniem przeznaczonym do uzyskiwania jednorodnych mieszanin i zawiesin, rozdrabniania preparatów do badań farmakologicznych, medycznych i ogólnie fizykochemicznych. Posiada regulację obrotów w zakresie 1000 - 15000 obr./min., maksymalny czas pracy 15 minut.

Aby wykonać pomiar należy:

- Pokrętkę ustawić w pozycji początkowej, a wyłącznik sieciowy [1] w pozycji OFF.
- Włączyć aparat do sieci. Przełączyć emulsję z kolbki miarowej do metalowego pojemnika i wkręcić go do głowicy.
- Pokrętkę regulatora obrotów [4] ustawić na odpowiednie obroty (np. 10000 obr./min. - strzałka skierowana pionowo w dół).
- Ustawić pokrętkę wyłącznika czasowego [5] na żądany czas, pokręcając je w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara.
- Włączyć zasilanie (przełącznik [1] w pozycji ON, co sygnalizuje zapalenie lampki [2], lampka [3] nie powinna się zapalić).
- Zapalona lampka [3] oznacza blokadę (źle założona głowica lub nieprawidłowo przykręcony pojemnik).
- Po upływie nastawionego czasu silnik przestanie pracować. Użyte elementy wyposażenia należy zdemontować, umyć i osuszyć.
- Wyłącznik sieciowy [1] ustawić w pozycji OFF, wyłączyć aparat z sieci.



Rys. 6. Homogenizator typ MPW-120: 1 – wyłącznik sieciowy, 2 – zasilanie, 3 – blokada, 4 – regulator obrotów, 5 – wyłącznik czasowy.

D. Sposób wykonania ćwiczenia

1. Zważyć 3 suche i czyste szalki Petriego z przykrywkami. Na kolejne szalki nałożyć mleko skondensowane, balsam do ciała i krem do rąk, tak aby waga emulsji wynosiła około 4g. Zapisać dokładną wagę szalek z emulsjami (plus przykrywki), włączyć stoper i wstawić szalki Petriego do suszarki. Suszarka powinna być ustawiona na temp. 110°C. Przykrywki zdjąć z szalek, ale tak aby ich nie pomylić i zostawić w suszarce. Po 5 minutach suszenia szalki przy pomocy szczypec wyjąć na dużą szalkę Petriego, przykryć przykrywkami, tak aby nie złapały wilgoci z powietrza. Następnie odczekać chwilę, aby ostygły i kolejno zważyć. Zapisać wagę szalek z przykrywkami i ponownie włożyć szalki do suszarki. Pomiar wykonać po kolejnych 5 minutach suszenia, łącznie

6 pomiarów (ostatni pomiar po 30 minutach). Po zakończeniu pomiarów szalki Petriego dokładnie umyć.

- Do 3 kolbek o pojemności 100 cm^3 odmierzyć po $0,1 \text{ cm}^3$ heksadekanu (lub oleju spożywczego). Pierwszą kolbkę dopełnić do kreski wodą destylowaną. Do drugiej kolbki wlać $7,5 \text{ cm}^3$ propanolu-1, a następnie analogicznie dopełnić wodą destylowaną. Trzecią kolbkę uzupełniamy elektrolitem (10^{-3} M KCl). Zawartość pierwszej kolbki po energicznym zamieszaniu przelać do metalowego pojemnika i przykręcić do homogenizatora. Obroty ustawione na homogenizatorze 10000 obr./min. Czas mieszania ustawić na 10 minut (przeciwnie do ruchu wskazówek zegara). Moment zakończenia homogenizacji emulsji przyjmujemy za $t = 0$ [min.]. Napełnić czystą kuwetę wodą destylowaną i wyzerować przyrząd. Następną kuwetę napełnić badaną emulsją, umieścić w komorze pomiarowej i wykonywać pomiar w podany powyżej sposób. Wartość zmętnienia (% T) mierzymy zaczynając od $t = 5$ min. (od momentu zakończenia homogenizacji). Następnie co 5 minut aż do 40 minut od zakończenia homogenizacji. W trakcie trwania pomiaru należy wykonać homogenizację kolejnej emulsji. Należy pamiętać o umyciu metalowego naczynka do homogenizacji i dokładnym wypłukaniu go wodą destylowaną. Dla kolejnych emulsji analogicznie wykonać pomiar zmętnienia w czasie. Po zakończeniu pomiarów umyć dokładnie wszystkie kolbki, kuwety i naczynie metalowe bardzo niewielką ilością płynu do mycia naczyń i dokładnie wszystko wypłukać.

E. Opracowanie wyników

- Uzyskane wartości ubytku masy badanych emulsji przedstawić na jednym wykresie w funkcji czasu i na ich podstawie określić zawartość procentową wody w emulsjach po 30 minutach suszenia. Sformułować wnioski odnośnie rodzaju emulsji.
- Uzyskane wartości zmętnienia (%T) otrzymane dla poszczególnych emulsji umieścić w tabeli:

Emulsja heksadekan/woda		Emulsja heksadekan/r-r propanolu	
t [s]	% T	t [s]	% T

oraz w postaci wykresów zależności $\% T = f(t)$ dla trzech serii pomiarowych na jednym wykresie. Na ich podstawie określić wpływ emulgatora i elektrolitu na stabilność emulsji typu olej/woda.