

Optimalizace přídavku derivátu celulózy v závislosti na stabilitě emulzí

Bc. Lenka Vaňharová

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lenka Vaňharová**
Osobní číslo: **T11151**
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie a ekonomika výroby tuků, detergentů
a kosmetiky**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Optimalizace přídavku derivátu celulózy v závislosti
na stabilitě emulzí**

Zásady pro vypracování:

- 1. Provedte literární rešerši zaměřenou na emulze, způsoby jejich přípravy a především jejich stabilitu. Dále se věnujte využití derivátů celulózy při vlastní přípravě emulzí s ohledem na jejich celkovou stabilitu. Získané poznatky kriticky zhodnoťte.**
- 2. V praktické části se věnujte nalezení optimálního přídavku derivátu celulózy v závislosti na velikosti částic a celkové stabilitě emulze.**
- 3. Dosažené výsledky diskutujte.**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

McCLEMENTS, D., J.: Food emulsions: principles, practices, and techniques. CRC Press, 2005.

BLAŽEJ, A. A KOL.: Tenzidy. Bratislava, 1977.

MYERS, D.: Surfactant Science and Technology, Third Edition. John Wiley & Sons, 2006.

TADROS, T.: Emulsion Science and Technology. Wiley-WCH, Weinheim, 2009.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Pavlína Vltavská, Ph.D.

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky


Datum zadání diplomové práce:

11. února 2013

Termín odevzdání diplomové práce:

22. května 2013

Ve Zlíně dne 11. února 2013


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

L.S.


doc. Ing. Rahula Janiš, CSc.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na přípravu emulzí systémem dvou emulgátorů, za použití homogenizačního zařízení Ultra-Turrax. U emulzí byly měněny poměry mezi olejovou a vodnou fází, dále hodnot HLB systému i celkové množství emulgátorů. Do všech připravovaných emulzí byl přidáván 1% vodný roztoku methylcelulózy za účelem zvýšení viskozity systému, a tudíž zvýšení stability emulzí. Dále bylo prováděno mikroskopické pozorování, vizuální pozorování a měření velikosti částic. Jako nejstabilnější lze označit emulze skladované při teplotě 25 a 37 °C s HLB = 10. Nejdéle stabilní byla emulze o/v = 3/97 s HLB = 10,5 a 3 % emulgátorů skladovaná při 25 °C, která zůstala stabilní po celých 60 dnů.

Klíčová slova: emulze, stabilita, methylcelulóza, velikost částic

ABSTRACT

The thesis is focused on preparation of emulsions with the system of two emulsifiers, using a homogenization device Ultra-Turrax. The emulsions were varied ratios between the oil and aqueous phases, HLB values and total quantity of emulsifiers. To all prepared emulsions was added 1% aqueous solution of methylcellulose to increase the viscosity of the system and the stability of emulsions, too. It was made a microscopic observation, visual observation and measurement of the particle size. As the most stable emulsion could be designated this one stored at 25 and 37 °C with an HLB = 10. The longest stable emulsion was O / W = 3/97 with an HLB = 10,5 and 3% emulsifier stored at 25 °C that remained stable for 60 days.

Keywords: Emulsions, Stability, Methylcellulose, Particle size

Chtěla bych poděkovat vedoucí mé diplomové práce, kterou byla Ing. Pavlína Vltavská, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady, trpělivost a čas, který mi věnovala při vypracování mé diplomové práce.

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci optimalizace přídavku derivátu celulózy v závislosti na stabilitě emulzí vypracovala samostatně pod vedením Ing. Pavlíny Vltavské, Ph.D. a v seznamu literatury jsem uvedla všechny použité literární a odborné zdroje.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 EMULZE	12
1.1 KLASIFIKACE EMULZÍ.....	12
1.1.1 Polárnost disperzního podílu a prostředí.....	12
1.1.2 Koncentrace disperzního podílu.....	12
1.1.3 Velikost částic	13
1.2 VLASTNOSTI EMULZÍ	13
1.2.1 Vzhled emulze.....	13
1.2.2 Textura	13
1.2.3 Konduktivita.....	14
1.2.4 Viskozita	14
1.2.5 Inverze fází.....	14
1.3 REOLOGIE EMULZÍ.....	14
1.4 PŘÍPRAVA EMULZÍ	15
1.4.1 Fyzikálně-mechanická emulgace	16
1.4.2 PIT metoda	16
2 EMULGÁTORY	17
2.1 KLASIFIKACE EMULGÁTORŮ.....	17
2.1.1 Klasifikace podle struktury polární části.....	17
2.1.2 Klasifikace podle původu.....	18
2.1.3 Klasifikace podle vlastností hydrofilní a lipofilní části molekuly	18
2.1.4 Klasifikace podle schopnosti tvořit ionty.....	18
2.2 HYDROFILNĚ LIPOFILNÍ ROVNOVÁHA	18
3 STABILITA EMULZÍ	21
3.1 MECHANISMY ZPŮSOBUJÍCÍ NESTABILITU EMULZÍ.....	21
3.1.1 Fyzikální nestabilita	22
3.1.1.1 Sedimentace a krémování	23
3.1.1.2 Flokulace.....	24
3.1.1.3 Koalescence	24
3.1.1.4 Ostwaldovo zrání	24
3.1.2 Chemické vlivy na stabilitu.....	24
3.1.3 Mikrobiální stabilita	25
3.2 STABILIZACE EMULZÍ	25
3.3 TESTOVÁNÍ STABILITY EMULZÍ.....	25
4 SLOŽKYOVlivňující STABILITU EMULZE	27
4.1 PROTEINY.....	27
4.1.1 Kaseiny.....	28
4.1.2 Želatina.....	28
4.2 POLYSACHARIDY.....	28
4.2.1 Xanthan	29
4.2.2 Algináty.....	29
4.2.3 Karagenan	29

4.2.4	Chitosan.....	30
4.2.5	Arabská guma.....	30
4.2.6	Pektin.....	31
4.3	DERIVÁTY CELULÓZY.....	31
4.3.1	Celulóza.....	32
4.3.2	Mikrokrystalická celulóza.....	32
4.3.3	Methylcelulóza.....	33
4.3.4	Karboxymethylcelulóza.....	33
4.3.5	Ethylcelulóza.....	34
4.3.6	Hydrxypropylcelulóza.....	34
4.3.7	Hydroxypropylmethylcelulóza.....	34
5	ANALÝZA ČÁSTIC EMULZE.....	35
5.1	MIKROSKOPIE.....	35
5.2	STATICÝ ROZPTYL SVĚTLA.....	35
5.3	SEDIMENTAČNÍ TECHNIKY.....	35
5.4	ULTRAZVUKOVÁ SPEKTROMETRIE.....	36
5.5	NUKLEÁRNÍ MAGNETICKÁ REZONANCE.....	36
5.6	DIELEKTRICKÁ SPEKTROSKOPIE.....	36
5.7	ELEKTROAKUSTIKA.....	37
6	CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE.....	38
II	PRAKTICKÁ ČÁST.....	39
7	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	40
7.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ZAŘÍZENÍ.....	40
7.2	SLOŽENÍ EMULZÍ.....	41
7.2.1	Výpočetsložek emulze.....	41
7.3	PŘÍPRAVA EMULZÍ.....	50
7.4	MĚŘENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC.....	50
7.5	VIZUÁLNÍ POZOROVÁNÍ.....	51
7.6	MIKROSKOPIE.....	51
8	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	52
8.1	VIZUÁLNÍ POZOROVÁNÍ.....	52
8.1.1	Vliv HLB na stabilitu emulzí.....	56
8.1.2	Vliv teploty na stabilitu emulzí.....	59
8.1.3	Vliv poměru mezi olejovou a vodnou fází.....	60
8.2	MĚŘENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC.....	61
8.2.1	Vliv přídavku methylcelulózy.....	63
8.3	MIKROSKOPIE.....	67
	ZÁVĚR.....	72
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	73
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	77
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	78
	SEZNAM TABULEK.....	79

ÚVOD

Emulze je heterogenní soustava tvořená kapalinami, které jsou vzájemně nemísitelné nebo omezeně mísitelné. Jsou to značně nestabilní systémy, které je nutno stabilizovat. Nejdůležitější pro tvorbu stabilních emulzí je použití vhodného emulgátoru. Stabilita emulzí je ovlivněna řadou faktorů, jako např. poměrem mezi olejovou a vodnou fází, hodnotou HLB systému i teplotou, při které je emulze skladována. Dále záleží také na způsobu přípravy, zda jde o spontánní emulgaci nebo byly při výrobě využity např. homogenizační zařízení nebo změna teploty. Pro zvýšení stability lze využít jak přírodní, tak syntetické látky. Jako přírodní stabilizátory jsou často využívány biopolymery (bílkoviny a polysacharidy).

Emulze jsou značně rozšířené jak v přírodě, tak i v průmyslu. Jsou hojně využívány nejen v kosmetickém a potravinářském průmyslu, ale také ve farmacii a dalších průmyslových odvětvích. Vzhledem k širokému využití emulzí je neustálá snaha o prodloužení jejich stability. Proto i cílem této práce bylo vytvořit stabilní emulze za pomoci přídatku methylcelulózy.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 EMULZE

Emulze je heterogenní disperze, v níž jsou disperzní podíl i disperzní prostředí kapalné [1, str. 257]. I přesto, že dispergovaná fáze tvoří částice obvykle o několik řádů větší než jsou částice koloidů, mají mnoho společných vlastností. Jde především o termodynamickou nestálost, adsorpci látek z roztoku na fázová rozhraní a sedimentaci částic [2, s. 160]. Kapaliny tvořící emulzi musí být vzájemně nemísitelné nebo omezeně mísitelné. Emulze jsou využívány jak v potravinářském, tak kosmetickém a farmaceutickém průmyslu, dále také v zemědělství a v mnoha dalších oborech [3, s. 388].

1.1 Klasifikace emulzí

Emulze lze rozdělit do několika skupin, a to podle polárnosti disperzního podílu a prostředí, podle koncentrace disperzního podílu a také podle velikosti částic [3, s. 388]

1.1.1 Polárnost disperzního podílu a prostředí

Podle polárnosti disperzního podílu a prostředí jsou emulze rozděleny na emulze přímé (prvního druhu) a emulze obrácené (druhého druhu). Přímé emulze bývají označovány jako emulze typu olej ve vodě (o/v). Olej značí nepolární fázi bez ohledu na to, zdaje olejovité konzistence. Voda značí polárnější kapalinu. Emulze obrácené jsou takové, jejichž disperzním prostředím je nepolární kapalina, bývají označovány jako emulze typu voda v oleji (v/o) [3, s. 388].

Zdadojde ke vzniku emulze v/o nebo o/v závisí na řadě faktorů. Důležitým faktorem je poměr mezi olejovou a vodnou fází, dále koncentrace elektrolytů, teplota, typ emulgátoru, atd. Bancraftovo pravidlo stanovuje vztah mezi emulgátorem a typem vzniklé emulze. Říká, že kontinuální fází emulze je ta fáze, ve které je daný emulgátor přednostně rozpustný [4, s. 4].

1.1.2 Koncentrace disperzního podílu

Podle koncentrace disperzního podílu se rozlišují emulze zředěné, koncentrované a vysoce koncentrované neboli gelovité. U zředěných emulzí dispergovaná fáze zaujímá max. 2% celkového objemu. Průměr kapek je zpravidla řádově 10^{-7} m, tedy blízký rozměru koloidních částic. Koncentrované emulze s nedefinovanými sférickými kapkami v monodisperzním systému mohou dosáhnout koncentrace disperzního podílu až 74 %. To odpovídá nejtěsnějšímu geometrickému uspořádání kulovitých částic. Polydisperzní emulze je mož-

né připravit i koncentrovanější. Vysoce koncentrované emulze mají kapky disperzního podílu uloženy tak těsně u sebe, že se vzájemně deformují, získávají tvar mnohostěnů, které jsou od sebe odděleny tenkými filmy koloidních rozměrů, vrstvičkami disperzního prostředí a emulgátoru [2, s. 172].

Dalším druhem emulzí jsou kritické emulze. Jde o soustavy tvořící se obvykle ze dvou omezeně mísitelných kapalin při teplotě blízké teplotě rozpouštěcí, kdy mezifázové napětí na rozhraní fází je velmi nízké a k dispergování jedné kapaliny druhou stačí pouze tepelný pohyb molekul. Kritická emulze existuje jen ve velmi úzkém teplotním intervalu a vyznačuje se nestálostí disperzního podílu, kapky se v soustavě neustále tvoří i zanikají. V průmyslu se uplatňují také složené emulze o/v/o nebo v/o/v [2, s. 172-173].

1.1.3 Velikost částic

Podle velikosti částic serozdělují emulze namakroemulze, mikroemulze a nanoemulze. Makroemulze mají velikost částic dispergované fáze větší jak 100 nm. Zpravidla se pohybují v rozmezí 100 – 1000 nm. Jsou to zpravidla kalné, mléčně zbarvené a termodynamicky nestabilní systémy. Mikroemulze mají velikost částic 10-100 nm, jsou to čiré termodynamicky stabilní soustavy [5, s. 531]. Nanoemulze mají velikost částic 50 – 500 nm [6].

1.2 Vlastnosti emulzí

Charakteristické vlastnosti emulzí jsou vzhled emulze, textura, konduktivita, viskozita a inverze fází [7, s. 41 – 42].

1.2.1 Vzhled emulze

Vzhled emulze závisí na velikosti částic dispergované kapaliny a na rozdílu indexu lomu mezi disperzní a dispergovanou fází. Emulze je transparentní, pokud je index lomu obou fází stejný nebo jsou částice dispergované fáze dostatečně malé ve srovnání s vlnovou délkou světla. Emulze typu o/v může být transparentní. Pokud jsou kapky dispergované fáze v řádu mikrometrů, emulze o/v bude mít mléčně modré zbarvení [7, s. 41].

1.2.2 Textura

Textura často odráží vnější fázi emulze. Emulze o/v je obvykle vodová nebo smetanová, zatímco emulze v/o navozuje mastný pocit. Se zvyšující se viskozitou se tento rozdíl zmenšuje, takže velmi viskózní emulze o/v může být mastná [2, s. 175].

1.2.3 Konduktivita

Měrná vodivost bývá definována také jako konduktivita. Emulze typu o/v mají většinou velmi vysokou specifickou vodivost, jako i voda samotná. Na druhou stranu emulze v/o vykazují velmi nízkou specifickou vodivost [7, s. 41].

1.2.4 Viskozita

Viskozita zředěných emulzí se řídí Einsteinovou rovnicí (1):

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi) \quad (1)$$

kde:

φ ... objemový zlomek disperzního podílu;

η_0 – viskozita čistého disperzního prostředí;

η ...viskozita emulze.

Platnost Einsteinovy rovnice byla experimentálně potvrzena do objemových zlomků cca 0,01. Viskozita koncentrovaných emulzí závisí více na poměru objemů obou kapalných fází než na viskozitě disperzního prostředí a na viskozitu emulze má vliv také viskozita samotného emulgátoru [2 s. 175].

1.2.5 Inverze fází

Další vlastností emulze je možnost změnit typ emulze, dojde-li ke změně podmínek stabilizujících emulzi určitého typu. Příčinou inverze fází neboli obrácení fází bývá buď změna fyzikálních podmínek, nebo chemické reakce, převádějící emulgátor na látku stabilizující opačný typ emulze. Z emulze typu o/v vzniká emulze typu v/o nebo naopak. Přitom dochází ke změně rozpustnosti emulgátoru v obou fázích. Jde o změny vratné, hlavně pokud jsou způsobeny změnami fyzikální povahy. Inverzi fází jde také vyvolat dlouhodobým mechanickým působením [2, s. 175 – 176].

1.3 Reologie emulzí

Reologie se zabývá vztahem mezi specifickou silou působící na zkoušené těleso a deformací. Znalost reologického chování emulzí je důležitá zejména při jejich zpracování, plnění výrobku, dopravě v potrubí atd., ale ovlivňuje také řadu sensorických vlastností, jako jsou např. roztíratelnost, tekutost, tvrdost [8, s. 23]. Pomocí různých reologických technik je možné zkoumat krémování, sedimentaci, koalescenci a flokulaci, Ostwaldovo

zrání i inverzi fází. Měří se smykové napětí, deformace v závislosti na čase při konstantním napětí a oscilace. Dále může být studována viskozita a elasticita. Důležité faktory, které ovlivňují reologii, jsou objem frakce disperzní fáze, viskozita disperzního podílu a velikost částic. Dále reologické vlastnosti ovlivňuje viskozita média, která je ovlivněna aditivami (emulgátory a zahušťovadly), které se přidávají do mnoha emulzí, aby se zabránilo sedimentaci nebo krémování nebo aby se získala emulze o požadované konzistenci, důležité zejména pro aplikaci kosmetických emulzí. Dále má na reologické vlastnosti vliv také složení emulze. Zejména polarita a pH, které ovlivňují náboj částic. Viskozita přímo souvisí s velikostí odpudivých sil. Ty jsou také ovlivněny povahou a koncentrací elektrolytu v systému, což představuje další důležitou vlastnost ovlivňující reologii. Vliv náboje a odporu při interakci mezi kapkami v emulzi bývá označován jako elektroviskozní efekt. Elektroviskozní efekt nastává při deformaci dvojrstev kolem kapek, tento vliv je však velmi malý a přispívá k malému zvýšení relativní viskozity. Sekundární elektroviskozní efekt vzniká při překrývání dvojrstev a je významný u koncentrovaných emulzí. Tento efekt může vést k významnému zvýšení viskozity systému. Je zřejmé, že přidáním elektrolytu dochází ke stlačování dvojrstev, což má za následek snížení elektroviskozního účinku. Tento efekt lze využít v mnoha systémech, kde je zvýšená viskozita nežádoucí [9, s. 40 - 42].

1.4 Příprava emulzí

Emulze se připravují mechanickým dispergováním kapaliny v disperzním prostředí za přítomnosti emulgátoru. Dispergovaná kapalina je intenzivně promíchávána, protřepávána, využívá se také působení ultrazvuku [10, s. 300]. Další způsoby přípravy emulzí jsou emulgace pomocí inverze fází a spontánní emulgace. Tyto dvě metody jsou založeny na chemickém procesu, protože povaha konečné emulze bude primárně záviset na chemickém složení systému. Existují i další způsoby přípravy emulzí, většina z nich je však méně prakticky využitelná [11, s. 254]. Při emulzifikaci je mechanická práce přeměňována v mezifázovou energii rozhraní olej/voda, emulgátory mimo stabilizačního účinku také snižují mezifázovou energii a tím dochází k usnadnění tohoto procesu. Emulzifikace je velmi snadná, poklesne-li mezifázové napětí pod 10 mN/m. Některé emulgátory s rozvětveným řetězcem snižují mezifázovou energii pod 1 mN/m. Při tak nízkém mezifázovém napětí může již při malé turbulenci dojít ke spontánní emulzifikaci [2, s. 176].

1.4.1 Fyzikálně-mechanická emulgace

Pro přípravu emulzí jsou k dispozici různé druhy homogenizátorů, včetně vysokorychlostních mixérů, vysokotlakých homogenizátorů, koloidních mlýnů, ultrazvukových homogenizátorů a membránových homogenizátorů. Volba použitého homogenizátoru a podmínek přípravy závisí na vlastnostech látek použitých pro přípravu emulze (např. viskozita, povrchové napětí) a také na požadovaných výsledných vlastnostech emulze (např. velikost částic, distribuce částic nebo viskozita). Jako příklad lze uvést následující podmínky výroby: tukovou a vodnou fází je možné smíchat pomocí homogenizátoru Ultra – Turrax při 20 000 ot./min. po dobu 1 min. Následně pre-emulzi dále homogenizovat po dobu 20 min. za použití ultrazvukového homogenizátoru. Velikost částic takto připravených emulzí se může v rámci studie lišit od 0,2 do 1 μm [12, s. 10 – 11]. Ve farmaceutickém průmyslu je pro výrobu emulzí nejčastěji využíván mikrofluidizér. Toto zařízení pracuje tak, že proud tekutiny je rozdělen na dvě části, každá z nich prochází skrz úzký otvor a následně se proudy sráží pod vysokým tlakem. Takto připravené emulze mají velmi úzkou distribuci částic [13, s. 465].

1.4.2 PIT metoda

Bylo zjištěno, že u emulzí typu o/v stabilizované neionickým emulgátorem dochází při překročení kritické teploty k inverzi fází. Tato kritická teplota bývá označována jako PIT. Kritická teplota může být stanovena v závislosti konduktivity na teplotě (pro zvýšení citlivosti se přidává malé množství elektrolytu). Vodivost emulze typu o/v se zvyšuje s rostoucí teplotou do dosažení PIT hodnoty, následně dochází k prudkému snížení vodivosti. Hodnota PIT je ovlivněna také hodnotou HLB a velikostí částic emulze. Relativně stabilní emulze typu o/v byly připraveny při PIT systému o 20 – 65 °C vyšší než skladovací teplota. Emulze připravené těsně pod PIT s následným rychlým ochlazením mají obecně menší velikost částic. Tento postup je možno využít k přípravě nanoemulzí [14, s. 28 – 29].

2 EMULGÁTORY

Emulgátor je látka umožňující vznik emulzí a napomáhá zvýšení jejich stability. Při stabilizaci emulzí dochází ke zmenšení energie potřebné pro tvorbu kapek, snižuje mezifázové napětí. Emulgátor dále zabraňuje nebo zpomaluje zánik kapek. Vhodnými emulgátory jsou látky schopné gelace nebo asociace ve velké micely. Ve vznikajících filmech jsou vázány dostatečně velkými mezimolekulárními silami, které jim dodají potřebnou soudržnost a pevnost [2, s. 174]. Emulgátory ve vodném prostředí, spolu s hydrofilními látkami tvoří v různých spojeních micely a izotropní tekuté krystaly, což jsou krystaly ve vysoce koncentrovaném roztoku. Mají velmi ohebné molekuly, které tvoří složitou, neuspořádanou spleť klubek [15, s. 3788 – 3791]. Ve funkcích emulgátorů se uplatňují také jemné nerozpustné prášky, které jsou částečně smáčeny v obou fázích, jejichž částice mají schopnost vytvořit kolem kapek dostatečně pevný obal [2, s. 174 – 175].

2.1 Klasifikace emulgátorů

Emulgátory se dělí z několika hledisek. Všechny emulgátory obsahují jako lipofilní část molekuly zbytky mastných kyselin a jeho hydrofilní část molekuly bývá odvozena podle polárních sloučenin. Emulgátory se dělí podle struktury polární části, podle původu, dále podle vlastností hydrofilní a lipofilní části molekuly a také podle schopnosti tvořit či netvořit ionty [16, s. 192 - 193].

2.1.1 Klasifikace podle struktury polární části

Podle struktury polární části molekuly se emulgátory dělí do následujících skupin [16, s. 192 - 193]:

1. estery glykolů;
2. estery glycerolu a jejich deriváty;
3. estery sorbitanů;
4. estery sacharózy;
5. estery hydroxykyselin;
6. lecitin a jeho deriváty.

2.1.2 Klasifikace podle původu

Podle původu se emulgátory dělí na emulgátory přírodní a syntetické. Mezi přírodní emulgátory bývají řazeny např. lecitin nebo parciální estery glycerolu [16, s. 174 - 175].

2.1.3 Klasifikace podle vlastností hydrofilní a lipofilní části molekuly

Podle vlastností hydrofilní a lipofilní části molekuly bývají emulgátory rozděleny na hydrofilní a lipofilní [16, s. 193].

2.1.4 Klasifikace podle schopnosti tvořit ionty

Podle schopnosti tvořit nebo netvořit ionty se emulgátory dělí na ionické, jejich hydrofilní část molekuly může být aniontem, kationtem nebo mít amfoterní charakter [16, s. 193]. U anionaktivních emulgátorů zajišťují povrchovou aktivitu záporně nabitě organické ionty. Při použití kationického emulgátoru je stabilita emulze zajištěna uvolňujícími se kladně nabitými ionty. Amfolytické emulgátory mají charakter obou skupin. Podle hodnoty pH se chovají buď jako anionaktivní nebo kationaktivní. Při hodnotě pH menší jak 4 reagují kladné ionty a při pH 9 – 12 se chovají jako anionaktivní emulgátory. Skupina neionogenních emulgátorů je charakterizována přítomností funkčních skupin, podle kterých se sloučeniny budou rozpouštět buď v kyselém, nebo alkalickém prostředí. Neionogenní emulgátory netvoří ionty ve vodném prostředí [17, s. 45 – 53].

2.2 Hydrofilně lipofilní rovnováha

Nejnámější metodou pro výběr povrchově aktivní látky pro kosmetické emulze je metoda určení hydrofilně-lipofilní rovnováhy (HLB). Hydrofilně lipofilní rovnováha vyjadřuje rovnováhu mezi hydrofilní a lipofilní částí molekuly. Větší HLB hodnotu mají povrchově aktivní látky s převahou hydrofilní části a napomáhají vzniku emulze typu o/v. Nižší hodnoty HLB mají povrchově aktivní látky s převahou lipofilní části a vytváří emulze typu v/o [18, s.35 – 36].

Hodnoty HLB lze vypočítat též podle rovnice (2) [8, s. 11].

$$\text{HLB} = 7 + \Sigma \text{hydrofilní číslo} - \Sigma \text{hydrofobní číslo} \quad (2)$$

Stabilita emulzí není závislá jen na typu emulgátoru (jeho HLB), ale také na druhu olejové fáze. Z tohoto důvodu je pro dané emulze sestavován systém emulgátorů s tzv. vyžádanou hodnotou HLB.

Příklady vyžadované (optimální) hodnoty HLB pro dané systémy je uveden v Tab. 1 [8, s.11].

Tab. 1. Optimální hodnoty HLB pro tvorbu emulze [8, s. 11]

olejová fáze	optimální HLB pro emulzi	
	v/o	o/v
kyselina stearová	6	15
cetylalkohol	-	15
stearylalkohol	-	14
lanolin	8	10
bavlníkový olej	5	10
minerální olej	5	12
petrolatum	5	12
včelí vosk	4	12

V praxi se více využívají směsi dvou kompatibilních emulgátorů, z nichž jeden má nízkou hodnotu HLB a druhý vysokou [16, s. 197]. Pokud se používají směsi emulgátorů, lze HLB směsi vypočítat dle rovnice (3)

$$HLB_s = \frac{w_1 \cdot (HLB)_1 + w_2 \cdot (HLB)_2}{w_1 + w_2} \quad (3)$$

kde: $w_1, w_2 \dots$ množství emulgátoru v hm. %.

Aplikace jednotlivých emulgátorů podle hodnoty HLB je znázorněna v Tab. 2.

Tab. 2. Aplikace emulgátorů podle HLB [1, s.40]

hodnota HLB	průmyslové využití emulgátorů
3– 6	emulgátor pro emulze typu v/o
7 – 9	smáčedlo
8–18	emulgátor pro emulze typu o/v
13 –15	detergent
15– 18	solubilizátor

Ačkoli je HLB nadále užitečným nástrojem pro určení typu emulgátoru, jsou pro komplexní formulaci na základě solubilizační techniky vyvinuty přesnější metody [18, s. 35 – 36].

3 STABILITA EMULZÍ

Stabilita disperzních soustav znamená schopnost bránit se průběhu dějů, které vedou ke změně jejich struktury, stupně disperzity nebo ke změně rozdělení částic podle velikosti. Stálost systému se může pohybovat od úplné nestability, kdy doba existence představuje sekundy či zlomky sekund, až po téměř úplnou stálost. Posuzuje se jak kinetická, tak agregátní stabilita. Kinetická stabilita je stálost, s jakou systém zachovává rozdělení koncentrace částic v gravitačním poli. Zatímco agregátní stabilita vyjadřuje stálost, s jakou systém zachovává svůj stupeň disperzity. Právě roztoky jsou stálé kineticky i agregátně. Systémy s velkými částicemi projevují hlavně kinetickou nestabilitu. Čím jsou disperzní částice menší a čím vyšší je jejich koncentrace, tím větší je jejich agregátní nestabilita. Emulze jsou systémy agregátně nestálé, proto je nutná jejich stabilizace. Pokud není systém vhodně stabilizován, probíhají v něm procesy vedoucí ke snižování stupně disperzity, až dojde k rozdělení na makrofáze, destrukci disperzní soustavy [2, s. 160 – 173]. Způsob jakým je emulze stabilizována závisí na její koncentraci. Stabilita je nižší u emulzí vystavených otřesům, odstředování, změnám teploty a dalším vlivům urychlujícím zánik emulzí. Z druhého zákona termodynamiky je známo, že v přírodě má vše snahu dosáhnout svého rovnovážného stavu. Bohužel pro většinu kosmetických emulzí je rovnovážný stav takový, v němž je výrobek zcela degradován a nelze ho použít. I když určitá míra degradace je nevyhnutelná, je nutné vyrábět emulze tak, aby si zachovaly kvalitu po celou dobu trvanlivosti produktu. Pro snížení velikosti kapek se používají různé typy míchadel, homogenizátorů a koloidních mlýnů. Se snižující se velikostí kapek se snižuje riziko oddělení fází. Ve většině emulzí je nutné pro udržení stability použít látky snižující povrchové napětí mezi fázemi. U kosmetických emulzí je stabilita větší problém než u jiných typů výrobků, protože jsou ohroženy nejen chemickou nestabilitou. Ale u těchto produktů je nutné sledovat po celou dobu použitelnosti také stabilitu mikrobiální a fyzikální [18, s. 43 - 46].

3.1 Mechanismy způsobující nestabilitu emulzí

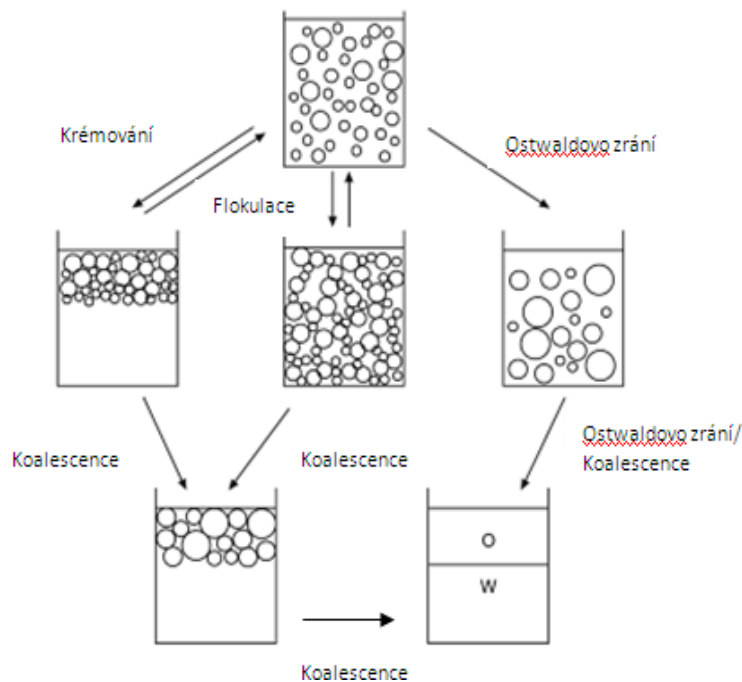
Je známa celá řada fyzikálně-chemických mechanismů, které jsou zodpovědné za změny vlastností emulze. Kromě fyzikálních procesů přispívají k destabilizaci také chemické, biochemické a mikrobiologické procesy, které mohou nepříznivě ovlivnit jejich trvanlivost a kvalitu, např. oxidace lipidů, enzymatická hydrolyza nebo růst bakterií [19, s. 5 – 6].

K rozdělení emulze dochází v závislosti na [19, s. 1]:

- velikosti částic a rozdílu hustot disperzní a dispergované fáze;
- velikosti přitažlivých a odpudivých sil, charakteristická je flokulace;
- rozpustnosti disperzních kapek a distribuci velikosti částic, určuje vznik Ostwaldova zrání;
- stabilitě filmu vytvořeného mezi kapkami, určuje vznik koalescence a inverze fází.

3.1.1 Fyzikální nestabilita

Fyzikální nestabilita emulzí je většinou způsobena gravitačními silami, které podporují separaci lehčí olejové fáze od fáze vodné. Oddělování jednotlivých fází od sebe může být také způsobeno změnou v krystalické struktuře, což způsobuje postupnou změnu viskozity [18, s. 43 – 44]. Krémování a sedimentace jsou formy gravitační separace. Při flokulaci a koalescenci dochází k agregaci kapek [19, s. 5 – 8]. Možné formy fyzikálního rozpadu jsou znázorněny na Obr. 1. [20, s. 320].



Obr. 1. Schematické znázornění fyzikálního rozpadu emulzí [20, s. 320]

3.1.1.1 Sedimentace a krémování

Zda dojde k sedimentaci nebo krémování kapek disperzní fáze závisí na poměru hustot obou fází. Pokud je hustota dispergované fáze vyšší než hustota disperzního prostředí, dochází ke klesání dispergovaných kapek, tj. k sedimentaci. Pokud je hustota dispergované fáze nižší než disperzního prostředí, dochází ke stoupání dispergovaných kapek, tento stav se nazývá negativní sedimentace neboli krémování. Pojem krémování pochází ze známého oddělení smetany ze syrového mléka. Jak je znázorněno rovnicí (4) hybnou silou sedimentace i krémování je gravitace:

$$f_g = m_g = v(\rho_2 - \rho_1)g = \left(\frac{4}{3}\right) \pi a^3(\rho_2 - \rho_1) g \quad (4)$$

kde:

a ... poloměr částice;

v... objem částice;

ρ_2 ... hustota částice;

ρ_1 ... hustota kontinuální fáze;

g... gravitační konstanta.

Sedimentující částice musí tlačit molekuly rozpouštědla kolem sebe, takže pohyb částice závisí na viskozitě disperzní fáze. Pokud je průtok částic laminární, odpor je přibližně úměrný rychlosti částice. Po krátké době částice dosáhne konstantní rychlosti dx/dt , kdy jsou obě síly vyrovnané (5):

$$\left(\frac{4}{3}\right)\pi a^3(\rho_2 - \rho_1)g = f\left(\frac{dx}{dt}\right) \quad (5)$$

kde:

f... třecí koeficient částice.

Třecí koeficient je dán Stokesovým zákonem (6):

$$f = 6 \pi \eta \quad (6)$$

kde:

η ... viskozita.

Proces krémování sám o sobě nevede k zániku emulze. Krémováním vznikají dvě oddělené vrstvy o různé koncentraci jednotlivých kapek obou fází. Jednotlivé vrstvy se obvykle liší barvou nebo zákalem. Krémování podporuje koalescenci, kdy dochází ke slévání kapek. Čím dojde ke krémování pomaleji, tím větší je elektrický náboj na kapkách a větší viskozita emulze [20, s. 55].

3.1.1.2 Flokulace

Při flokulaci dochází k tvorbě agregátů vlivem spojení malých částic. Flokulace je proces vratný. V systému dochází ke zmenšování plochy fázového rozhraní. K obnovení původní emulze ji stačí protřepat. V systému dochází ke zmenšování plochy fázového rozhraní [21, s. 227 – 237].

3.1.1.3 Koalescence

Koalescence je proces, při kterém dochází ke spojování kapek dispergované fáze, roste jejich velikost a zároveň klesá jejich celkový počet. Tento proces je nevratný a nejvíce narušuje stabilitu emulze [21, s. 227 – 237].

3.1.1.4 Ostwaldovo zrání

V emulzi jsou vždy obsaženy větší i menší částice, což je hnací silou pro růst větších kapek na úkor menších. Ostwaldovo zrání je způsobeno difúzí dispergované fáze skrz fázi kontinuální a bývá urychleno zvýšenou teplotou [22, s. 387]. Mechanismus je spojen s existencí rozdílu tlaku mezi kapkami. Rozdíl tlaků je větší u menších kapek, chemický potenciál vyplývající z rozdílu tlaků mezi kapkami různých velikostí pohání migraci molekul z menších kapek, přes vodnou kontinuální fázi na větší kapky, čímž dochází ke snížení celkové volné energie systému. K Ostwaldovu zrání může dojít jak v emulzi typu o/v, tak i v/o v polydisperzních emulzích [23 s. 130].

3.1.2 Chemické vlivy na stabilitu

Aby nedošlo k chemické destabilizaci emulze, je nutné zabránit nežádoucím chemickým reakcím, které mohou vést jak ke změnám pH, tak i barvy a vůně systému. Jelikož jsou kosmetické emulze složité systémy (viz. výše), některé emulzní prostředky mohou obsahovat více jak 50 složek, proto je zde zvýšená možnost neočekávaných chemických interakcí v průběhu výrobního procesu, při použití zvýšené teploty nebo během delší doby skladování [18, s. 43 – 44].

3.1.3 Mikrobiální stabilita

Mikrobiální stabilita spočívá v zamezení růstu mikroorganismů v emulzi, zabránění mikrobiální kontaminace. Mikrobiální kontaminace vede ke zdravotní závadnosti produktu a také k degradaci emulze. Většina kosmetických emulzí obsahuje vodu, což je vhodné prostředí pro růst mikroorganismů. K udržení mikrobiální stability je důležité použití vhodných konzervačních látek [18, s. 43 – 44].

3.2 Stabilizace emulzí

Pro zajištění dostatečné životnosti emulze je nutné systém vhodným způsobem stabilizovat. Způsob stabilizace je závislý na koncentraci dané emulze. Ke stabilizaci zředěných emulzí se využívá stabilizace elektrickou dvojrůstvou. Elektrická dvojrůstva vzniká díky různé rozpustnosti kationtů a aniontů ve vodné a olejové fázi. Většinou jsou anionty rozpustnější v olejové a kationty ve vodné fázi. Odpudivé síly mezi kapkami brání koalescenci tím účinněji, čím větší je tloušťka dvojrůstvy a čím větší je náboj kapky. Vliv koncentrace elektrolytů je opačný, náboj kapky roste s koncentrací elektrolytu, ale tloušťka dvojrůstvy ze zvyšující se koncentrací elektrolytu klesá. V koncentrovanějších systémech stabilizace elektrickým nábojem nestačí, a proto je nutné stabilitu zajistit další složkou - emulgátorem. Emulgátor vytváří na povrchu kapek ochrannou vrstvu, která při tepelné nebo sedimentační srážce dvou kapek zabrání jejich koalescenci. Proto je důležité, aby se emulgátor hromadil na rozhraní obou fází a vytvářel soudržný, elastický film, který by však nejevil adhezi k filmům vytvořeným okolo jiných kapek [24], [2, s. 173 - 175]. Stálost emulze je možné nejlépe charakterizovat rychlostí zmenšování plochy fázového rozhraní. Stanovuje se nejčastěji nepřímou, např. měřením zákalu nebo měřením objemu olejové fáze uvolněného destrukcí emulze, nebo složitějšími přímými metodami, např. počítáním kapek a určením jejich velikosti pod mikroskopem z fotografie nebo pomocí upravené sedimentační analýzy [2, s. 175].

3.3 Testování stability emulzí

Zkoušky stability jsou velmi důležité pro udržení dostatečné doby trvanlivosti výrobku. Pro testování mikrobiální stability lze použít standardní mikrobiální zkušební testy, které lze spolehlivě použít pro stanovení účinnosti systému konzervace. Pro kontrolu chemické stability je testovaný vzorek uložen do termostatu při různých teplotách na různě dlouhou dobu, tak aby došlo k urychlení potenciálních chemických reakcí ve výrobku.

Pro určení fyzikální stability emulzních prostředků není k dispozici žádný rychlý a spolehlivý způsob testování [18, s. 46].

4 SLOŽKYOVLIVŇUJÍCÍ STABILITU EMULZE

Jako přírodní emulgátory – stabilizátory jsou hojně využívány biopolymery, např. bílkoviny a polysacharidy. Využívají se v potravinářském průmyslu, pro stabilizaci farmaceutických emulzí, při výrobě léčiv jsou biopolymery využívány při výrobě kapslí (želatina), jako pojivo v tabletách (arabská guma, deriváty celulózy), atd. Mnoho proteinů může být využíváno jako emulgátorů, protože mají schopnost adsorpce na rozhraní olej-voda a přispívají tak ke zvýšení stability emulze. Většina polysacharidů působí jako stabilizátory emulzí tak, že tvoří v kontinuální fázi síť, a tím zvyšují její viskozitu. Jen málo derivátů polysacharidů má povrchové vlastnosti, které umožňují jejich adsorpci na fázovém rozhraní [25, s. 364].

4.1 Proteiny

Proteiny (bílkoviny) podporují vznik termodynamicky a kineticky stabilnějších emulzí. V primární struktuře bílkovin jsou obsaženy jak hydrofilní, tak hydrofobní zbytky rozmístěny v celé struktuře. V terciální struktuře existují některé z těchto zbytků odděleně. Adsorpce bílkovin na rozhraní olej-voda nebo voda-vzduch probíhá ve třech hlavních fázích a to [25, s. 365]:

1. difúze do blízkosti fázového rozhraní;
2. adsorpce;
3. změna struktury adsorbovaného proteinu.

Během adsorpce směřují pouze hydrofobní frakce do lipofilní fáze a většina proteinu zůstává ve vodné fázi. Následně dochází ke konformačním změnám proteinu. Mezimolekulární interakce mezi adsorbovanými molekulami proteinu vedou ke vzniku vysoce viskoelastického filmu, který zabraňuje koalescenci. Proteinové zbytky ve vodné fázi také přispívají ke stabilizaci, zabraňují flokulaci a koalescenci. Jednotlivé proteiny se liší počtem svých hydrofobních skupin a vykazují různou flexibilitu. V důsledku toho vykazují různé mezifázové vlastnosti. Obvykle se ke stabilizaci emulzních systémů používá koncentrace 1- 3 % proteinu. V tomto koncentračním rozmezí není pro výrobu emulzí limitujícím faktorem adsorpce. Účinnost proteinů může být zvýšená prostřednictvím fyzikálních, enzymatických a genetických modifikací, např. částečná denaturace způsobená řízeným zahříváním. Tyto modifikace umožňují uvolnit více hydrofobních skupin do olejové fáze. Ke stabilizaci emulzí se využívají např. syrovátkové proteiny, kasein [25, s. 365].

4.1.1 Kaseiny

Kaseiny jsou hlavní bílkovinou složkou mléka savců. V emulzních systémech se obvykle používá kaseinát sodný. Jedná se o směs čtyř typů kaseinu α_{s1} , α_{s2} , β , κ . Dva hlavní kaseiny α_{s1} a β jsou dobrými emulgátory. Mají schopnost snižovat povrchové napětí při emulgování a zabraňují flokulaci a koalescenci pomocí elektrostatického a stérického odporu. Stabilita na fázovém rozhraní je zvyšována také vrstvou adsorbovaného β -kaseinu [25, s. 365].

4.1.2 Želatina

Želatina je protein o relativně vysoké molekulové hmotnosti získaný z kolagenu zvířat. Je to mírně povrchově aktivní látka, která může být využívána jako emulgátor v emulzích typu o/v [25, s. 365 - 366].

Bylo potvrzeno, že fyzikální stabilitu olejů ve vodné fázi je možno zvýšit použitím rybí želatiny o koncentraci 4 % hm., neboi vyšší. Nicméně byl pozorován zlomek relativně velkých kapek ($< 10 \mu\text{m}$), což bylo vysvětleno relativně nízkou povrchovou aktivitou. Želatina je v současné době využívána jako pojivo v emulzích obsahujících soli halogenidu stříbra. V oblasti léčiv zůstává želatina využívána při výrobě kapslí [25, s. 365 - 366].

4.2 Polysacharidy

Polysacharidy jsou známé svou schopností zadržovat vodu a zvyšovat viskozitu. Mají hydrofilní charakter a vysokou molekulovou hmotnost. Mohou být řazeny do dvou kategorií podle vlivu na stabilitu emulze. Polysacharidy většinou nemají tendenci adsorbovat na fázovém rozhraní. Polysacharidy, které neadsorbují, jsou látky, které nemají žádnou nebo jen omezenou povrchovou aktivitu a stabilitu emulzí zvyšují změnou viskozity vodné, kontinuální fáze. Tím dochází ke zpomalení pohybu kapek a k agregaci. Některé další polysacharidy jako arabská guma, chemicky modifikovaný škrob nebo deriváty celulózy, guma guar, acetylovaný pektin atd., vykazují mezifázovou aktivitu. Nejprve se emulze stabilizuje adsorbí polysacharidu na povrch olejové kapky a následně omezením flokulace a koalescence prostřednictvím elektrostatických nebo sterických odpudivých sil. Povrchová aktivita arabské gumy a gumy guar vyplývá především z přítomnosti bílkovinné frakce v jejich struktuře. Také protein obsažený v pektinu hraje důležitou roli při stabilizaci emulze. Naopak deriváty celulózy vykazují povrchovou aktivitu díky hydrofobním a hydrofilním skupinám celulózy [25, s. 366].

4.2.1 Xanthan

Xanthanová guma je anionický polysacharid, který vytváří bakterie *Xanthomonascampestris*. Skládá se z hlavního řetězce z β -(1-4)-D-glukosových jednotek a postranního řetězce složeného z derivátů glukózy. Ve vodě může existovat tuhý polymerní řetězec jako jedno-, dvoj- nebo trojšroubovice, které s volnými řetězci vytváří síť. Tato struktura zajišťuje zvyšování viskozity a charakteristické tixotropní vlastnosti. Díky těmto reologickým vlastnostem je xanthanová guma využívána jako stabilizátor emulzí. Ve farmacii se xanthan používá jako stabilizátor v orálních a topických prostředcích [25, s. 366].

4.2.2 Algináty

Algináty jsou hydrofilní koloidní sacharidy extrahované zředěnými alkáliemi z různých druhů hnědé řasy (*Phaeophyceae*). Chemické složení alginátů je přímo závislé na přírodních zdrojích, na stavu životního prostředí. Algináty bývají využívány jako zahušťovadla, želírující látky a stabilizátory, zejména díky jejich schopnosti modifikovat texturu, ale mohou také reagovat s ostatními složkami emulze, např. s polysacharidy, bílkovinami nebo tuky [19, s. 159 – 160]. Alginát sodný může vytvořit vysoce viskózní systémy. Má výborné koloidní vlastnosti, zvyšuje viskozitu, stabilitu emulzí a tvorbu gelu. Dvojmocné ionty (např. Ca^{2+}) tvoří iontové vazby s kyselinou glukuronovou. Ve farmaceutické oblasti se algináty používají zejména jako zahušťovadla, gelotvorná činidla v kapslích a tabletách [25, s. 366].

4.2.3 Karagenan

Karagenany jsou přírodní želírovací polysacharidy extrahované z buněčné stěny mnoha druhů mořských řas. Existují tři hlavní typy karagenanů κ , ι a λ karagenan. Karagenany jsou schopny po jejich ochlazení tvořit gely. Mohou být použity k ovlivnění reologických vlastností a ke zvýšení prostupnosti přes kožní bariéru. [25, s. 366 - 367]. Karagenan je často používán ve směsi s jinými polysacharidy s cílem zlepšit funkční vlastnosti, jako např. schopnost zadržovat vodu nebo zvyšovat viskozitu. Negativně nabitě molekuly karagenanu mohou za určitých okolností např. pH, teplota, interagovat s kladně nabitými skupinami bílkovin. Tyto interakce mohou být využity pro zvýšení stability, zahušťující, želírující vlastnosti [19, s. 158 – 159]. Stabilní emulze lze připravit při použití karagenanu o koncentraci od 0,1 do 0,5 %. Jsou také využívány pro léčivé formy, jako suspenze, emulze, gely, vody, oční kapky, čípky, tablety a kapsle [25, s. 366 - 367].

4.2.4 Chitosan

Chitosan je přirozeně se vyskytující polysacharid, obvykle získávaný alkalickou nebo enzymatickou acetylací chitinu. Chitin se nachází ve schránkách korýšů, krovkách brouků a buněčné stěně mikroorganismů. Struktura chitosanu je tvořena kopolymerem z glukosaminových a N-acetylglukosaminových jednotek. Chitosan je biologicky rozložitelný, biokompatibilní a vykazuje antimikrobiální aktivitu. Jeho kationaktivní povaha umožňuje silné interakce s opačně nabitými lipidy biomembrán. Chitosan je amfifilní polyelektrolyt, ovlivňuje jak viskozitu, tak elektrosterické stabilizační mechanismy v emulzních systémech. Chitosan velmi dobře zvyšuje viskozitu systému v kyselém prostředí, a to díky své vysoké molekulární hmotnosti a lineární nerozvětvené struktuře. Uvádí se, že viskozita chitosanu se zvyšuje s jeho koncentrací a stupněm acetylace se snižuje s teplotou. Byla pozorována adsorpce chitosanu na rozhraní voda-vzduch a olej-voda s omezeným poklesem povrchového napětí a s tvorbou husté sítě v kontinuální fázi. Řetězce chitosanu snižují difúzi olejových kapek tím, že tvoří pevnou elastickou síť ve vodné fázi, čímž dojde ke stabilizaci emulze. Chitosan je v současné době využíván v prostředcích na hubnutí a v USA byl uznán za bezpečný pro použití v potravinách [25 s. 367].

4.2.5 Arabská guma

Arabská guma je v potravinářském průmyslu nejznámějším ze všech polysacharidických emulgátorů. Pro své emulgační schopnosti je široce používána v nealkoholických nápojích. Získává se ze senegalských akácií. Je to heteropolysacharid obsahující jak bílkovinné, tak sacharidové jednotky. V emulzních systémech adsorbuje arabská guma na rozhraní olej-voda, což umožňuje sterickou stabilizaci, zabraňuje vzájemnému přiblížení kapek. Kromě toho, guma negativně nabitá při pH 2 umožňuje elektrostatickou stabilizaci emulzí. Ačkoli je povrchová činnost arabské gummy považována za poměrně nízkou, ve srovnání s typickými bílkovinnými emulgátory se ukázalo, že po dostatečném čase adsorbce tato snížila mezifázové napětí ve stejném rozsahu jako β -laktoglobuliny. Za účelem vytvoření stabilní emulze je nutné použít poměrně velké množství gummy, poměr olej:arabská guma je přibližně 1:1. Arabská guma se využívá v různých aplikačních systémech, např. byla použita pro zapouzdření a postupné uvolňování endoglukanáz. Uvádí se, že optimální koncentrace pro její emulgační využití je 10 – 20 %, 10 – 30 % jako základ tablet, 5 – 10 % jako suspenzní činidlo a 1 – 5 % jako pojivo [25, s. 368].

4.2.6 Pektin

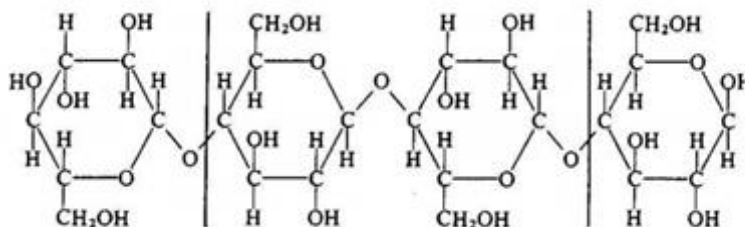
Pektin je komplexní polysacharid získaný ze stěn rostlinných buněk, zejména z citrusové kůry, jablečných výlisků a z dřeně cukrové řepy. Pektin je schopen produkovat jemné a stabilní emulze stejným způsobem jako arabská guma, ale stačí jej přidat v mnohem nižší dávce. Emulgační schopnosti jsou přisuzovány především obsahu bílkovin, ale také acetylovaným skupinám. Přítomnost acetylovaných skupin (4 – 5 %) zvyšuje hydrofobní charakter polysacharidu. Nicméně, protein spojený s polysacharidem hraje klíčovou roli a přítomnost acetylovaných skupin není nutná pro emulgační účinnost [25, s. 368 – 369].

4.3 Deriváty celulózy

Celulóza může reagovat s různými substituenty jako např. ethyl-, methyl-, hydroxyethyl-, hydroxymethyl-, hydroxypropyl- a karboxymethylové skupiny. Celulóza obsahuje tři -OH skupiny, které mohou reagovat s výše uvedenými skupinami [26]. Existují tři hlavní faktory ovlivňující vlastnosti modifikované celulózy. Nejdůležitější je druh substituce, dále délka řetězce nebo stupeň polymerace celulóзовých molekul (dp) a stupeň substituce řetězce. Průměrný počet substituovaných hydroxylových skupin na jednotku anhydroglukózy je označován jako stupeň substituce (ds) [27, s. 220 – 221]. V potravinářství se využívá celá řada chemicky modifikovaných forem celulózy. Nejčastěji jsou využívány karboxymethylcelulóza a methylcelulóza. Karboxymethylcelulóza se získává z čisté celulózy z bavlny nebo ze dřeva a absorbuje až padesátinásobné množství vody k vytvoření stabilní koloidní hmoty. Methylcelulóza se od karboxymethylcelulózy liší tím, že její viskozita se s rostoucí teplotou zvyšuje. Z tohoto důvodu je rozpustná ve studené vodě a po zahřátí tvoří gel. Další deriváty celulózy využívané jako emulgátory a stabilizátory jsou hydroxypropylcelulóza, hydroxypropylmethylcelulóza a ethylmethylcelulóza [28]. Deriváty celulózy jsou povrchově aktivní látky, hromadí se na rozhraní olej–voda, což snižuje povrchové napětí. Hydroxypropylmethylcelulóza (HPMC) se využívá ve farmaceutickém i potravinářském průmyslu. Využívá se pro řízené uvolňování léčiv, kontrolu textury, reologické vlastnosti disperzí a emulzí. Stabilizační vlastnosti derivátů celulózy jsou spojeny s jejich strukturou. Povrchová aktivita těchto makromolekul je zajištěna rozmístěním hydrofilních a hydrofobních skupin podél kostry celulózy. Toto rozmístění umožňuje adsorpci na fázovém rozhraní a snížení povrchového napětí [25, s. 368].

4.3.1 Celulóza

Celulóza je hlavní složka většiny rostlin na Zemi. Jedná se pravděpodobně o nejhojněji se v přírodě vyskytující organickou látku [27, s. 199]. Bavlina, juta, len a konopí jsou více méně čistá celulóza. Dřevo jehličnatých i listnatých stromů obsahuje kolem 30 – 40 % celulózy, 25 % hemicelulóz a dále lignin a menší množství pryskyřic [29 s. 63]. Její makromolekula je složena z β -glukosových jednotek, strukturu tvoří cellobiosové jednotky (Obr. 2). Molekulová hmotnost celulózy závisí na jejím původu a způsobu získávání z přírodních zdrojů [30, s. 333]. Celulóza tvoří dlouhá vlákna stabilizovaná vodíkovými vazbami, která se shlukují v micely a tvoří kompaktní krystalické komplexy s méně se vyskytujícími nekystalickými oblastmi. Celulóza je nerozpustná ve vodě i ve většině jiných rozpouštědel. Dobře se rozpouští v hydroxidu tetraaminoměďnatém (Schweizerovo činidlo) čehož se využívá při výrobě měďnatého hedvábí [29 s. 63 - 64]. Celulóza se získává z bavlny nebo ze dřeva ve formě tzv. buničiny, tj. vybělené dřevné celulózy [31]. Celulózu je možno použít ve formě práškové nebo mikrokrystalické. Prášková forma obsahující vyšší podíl amorfních částic, má špatné tokové vlastnosti a horší lisovatelnost. Častěji se využívá mikrokrystalická celulóza, která je dostupná v několika variantách podle obsahu vlhkosti a velikosti částic. Má největší schopnost zvyšovat viskozitu [32].



Obr. 2. Vzorec celulózy [33]

Nerozpustnou celulózu lze převést na formu rozpustnou – regenerovaná celulóza. Ta má stejné chemické složení jako celulóza přírodní, ale její polymerační stupeň a nadmolekulární stavba se liší [30].

4.3.2 Mikrokrystalická celulóza

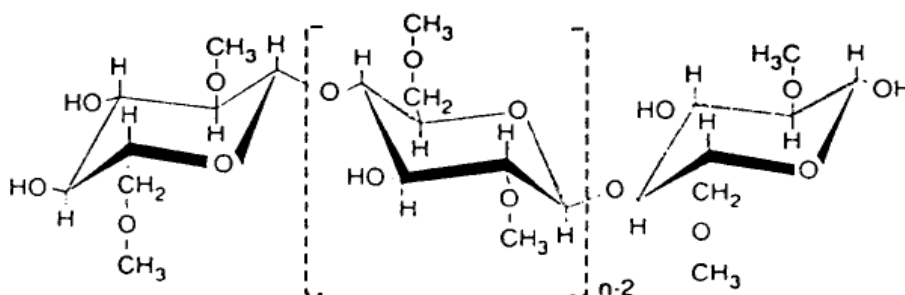
Mikrokrystalická celulóza se používá především ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Může být využívána jako regulátor viskozity, želírovací látka, emulgátor, stabilizátor, slouží k úpravě textury, absorbuje vodu, zabraňuje tvorbě ledových krystalů. Mikrokrystalická celulóza se připravuje z přírodní, čištěné celulózy. Hydrolýzou za stanovených podmínek vznikají stabilní mikrokrystaly celulózy. Tyto mikrokrystaly jsou složeny

z úzkých svazků celulózových řetězců v pevném lineárním uspořádání [27 s. 321 - 322]. Mikrokryalická celulóza tvoří nerozpustnou síť, která zadržuje vodu a dodává krémový omak. Bývá využívána jak v pevné, tak v tekuté formě. Mikrokryalická celulóza je nerozpustná a chemicky inertní [22].

4.3.3 Methylcelulóza

Methylcelulóza je methyléther celulózy s přibližně 27 – 32 % hydroxylových skupin nahrazených methoxy skupinami. Strukturální vzorec methylcelulózy (Obr. 3). Bývá často používána ve farmaceutickém průmyslu jako granulační činidlo [34, s. 6]. Methylcelulóza má několik modifikací o různé viskozitě. Vysokoviskózní slouží jako rozvolňovadlo, zatímco nízkoviskózní a středněviskózní methylcelulóza se používá jako pojivo. Bývá také součástí směsí používaných pro přípravu tablet s pozvolným uvolňováním [32]. Methylcelulóza je rozpustná ve vodě, je povrchově aktivní a se zvyšující teplotou vytváří gel. Methylcelulóza je často využívána pro svou přilnavost, zadržování vlhkosti, zvyšování viskozity produktu a pro své adsorpční vlastnosti [35, s.148].

Již po přidavku nízké koncentrace methylcelulózy dochází ke zlepšení pěnicích vlastností a ke zvyšování viskozity. Využívá se v tekutých mýdlech, sprchových gelech i šamponech pro své texturní vlastnosti a udržení objemu pěny. Vytváří polymerní síť, čímž dochází ke zpevňování vazeb na fázovém rozhraní [36].

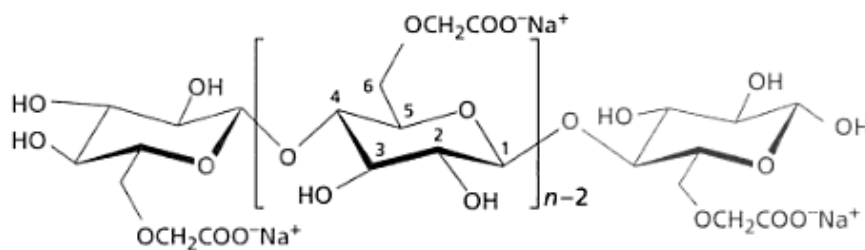


Obr. 3. Strukturální vzorec methylcelulózy [37, s. 128]

4.3.4 Karboxymethylcelulóza

Karboxymethylcelulóza (CMC) (Obr. 4) je rozpustná ve studené i teplé vodě, tvoří čiré, bezbarvé roztoky neutrální chuti. Je možné připravit 1% vodné roztoky o viskozitě 5000 mPas při laboratorní teplotě. Karboxymethylcelulóza je polyelektrolyt, komerčně využívaná je její sodná sůl, vzhledem k nízké rozpustnosti její kyselé formy ve vodě. Vodné roztoky sodné CMC vykazují pseudoplastické a tixotropní vlastnosti. Karboxymethylcelu-

lůza působí jako účinné zahušťovadlo, pojivo, stabilizátor a má schopnost vázat a zadržovat vodu. Nachází uplatnění v kosmetickém, potravinářském, farmaceutickém, papírenském a textilním průmyslu. Přidává se do detergentů, lepidel a nátěrů [38, s. 289 – 290].



Obr. 4. Struktura sodné soli karboxymethylcelulózy [38, s. 289 – 290]

4.3.5 Ethylcelulóza

Ethylcelulóza je ethyléter celulózy, je netoxická, hypoalergenní a nedráždivá. Ethylcelulóza je nerozpustná ve vodě, využívá se jako hydrofobní vrstva nebo na úpravu uvolňování léčiv, ale může být také použita pro zlepšení chuti a ke zvýšení stability prostředků [34, s. 7].

4.3.6 Hydroxypropylcelulóza

Hydroxypropylcelulóza je rozpustná ve studené vodě, v etanolu a ve směsi etanol:voda. Nerozpustná je při teplotách nad $45\text{ }^\circ\text{C}$ a na rozdíl od methylcelulózy a hydroxypropylmethylcelulózy netvoří gel. Hydroxypropylcelulóza má vysokou povrchovou aktivitu a je schopna tvořit pevný mezifázový film [27, s. 220].

4.3.7 Hydroxypropylmethylcelulóza

Hydroxypropylmethylcelulóza je částečně methylovaný a částečně hydroxypropylovaný éter celulózy. Je hojně používán ve farmacii jako pojivo pro výrobu tablet, jako modifikátor viskozity a dále na potahování tablet. Nejvíce rozšířené je použití hydroxypropylmethylcelulózy pro regulované uvolňování účinných látek z tablet [34, s. 7].

5 ANALÝZA ČÁSTIC EMULZE

Lidské oko dokáže rozlišit objekty větší než 0,1 mm. Jelikož se velikost částic emulzí pohybují většinou v rozmezí nano- a mikrometrů je nutné použít pro analýzu částic a stanovení jejich velikosti některou z následujících metod [19, s. 465].

5.1 Mikroskopie

Mikroskopie umožňuje pozorování drobných objektů. Je možno využít různých technik pro získání informací o struktuře, rozměrech a uspořádání částic. Lze využít např. optickou, elektronovou mikroskopii a mikroskopii atomárních sil. Každá mikroskopická technika pracuje na jiném fyzikálně-chemickém principu. Společné znaky pro všechny mikroskopické metody jsou rozlišení, zvětšení a kontrast. Rozlišení je schopnost rozlišovat mezi dvěma objekty, které jsou blízko u sebe. Zvětšení určuje kolikrát je obraz zvětšen ve srovnání se zkoumaným objektem. Kontrast určuje kvalitu odlišení objektu od jeho pozadí [19, s. 465].

5.2 Statický rozptyl světla

Nástroje pro analýzu velikosti částic pracují na principu statického rozptylu světla (laserová difrakce). Měření rozsahu rozptylu světla v emulzi je využíváno pro měření distribuce velikosti částic a koncentrace. Analytické metody založené na principu rozptylu světla jsou komerčně dostupné již mnoho let a jsou široce používány v potravinářském průmyslu pro výzkum, vývoj a kontrolu kvality. Existuje celá řada přístrojů využívajících rozptyl světla, jedním z hlavních rozdílů mezi těmito technikami je úhel (nebo rozsah úhlů), při kterém je detekována intenzita světelných vln. Některé přístroje měří jen intenzitu světla procházející skrz emulzi, zatímco jiné měří intenzitu světla, které bylo rozptýleno. Měření může být prováděno při určitém úhlu nebo v rozmezí úhlů, při dané vlnové délce nebo v rozsahu vlnových délek [19, s. 475].

5.3 Sedimentační techniky

Tato technika měření částic emulze je založena na principu měření rychlosti, při které dochází k sedimentaci nebo krémování v gravitačním nebo odstředivém poli. Sedimentační techniky mohou být použity pro stanovení velikosti částic v rozmezí od 1 nm po 1mm [19, s. 487 – 488].

5.4 Ultrazvuková spektrometrie

Ultrazvuková spektrometrie je založena na interakci mezi ultrazvukovými vlnami a emulzí. Pomocí této metody je možné získat informace o distribuci velikosti částic a koncentraci. Lze možné měřit velikost částic s poloměry mezi 10 nm a 1000 μm . Přístroje založené na ultrazvukové spektrometrii jsou komerčně dostupné a hojně využívané. Hlavní výhodou této metody je, že může být použita k analýze emulzí, které jsou koncentrované a neprůhledné bez nutnosti přípravy vzorku např. ředěním. Další výhodou je možnost využití jako čidla během zpracování potravinářských emulzí, což umožňuje větší kontrolu nad kvalitou konečného produktu. Nevýhodou této techniky je nutnost znalosti velkého množství termofyzikálních údajů k interpretaci dat, další nevýhodou je, že malé vzduchové bublinky mohou analýzuzkreslovat[19, s. 488 – 492].

5.5 Nukleární magnetická rezonance

Instrumentální metody založené na principu nukleární magnetické rezonance (NMR) obvykle využívají interakce mezi radiovými vlnami a jádrem atomu vodíku. Nukleární magnetická rezonance je založená na omezeném šíření molekul v kapkách. Pomocí NMR lze měřit částice o velikosti 0,2 – 100 μm . Analyzovaný vzorek je při měření umístěn do statického magnetického pole a je na něj aplikována série radiových impulsů. Tyto impulsy způsobí, že některé z jader vodíku ve vzorku excituje na vyšší energetickou úroveň, která vede k tvorbě detekovatelného NMR signálu[19, s. 492].

5.6 Dielektrická spektroskopie

Dielektrická spektroskopie pracuje na principu dielektrické odezvy emulze při použití elektromagnetických vln. Bylo prokázáno, že je možno využít dielektrickou spektroskopii pro určení velikosti částic i v koncentrovaných emulzích. Hlavním omezením této techniky je, že může být použita ke stanovení velikosti částic pouze v emulzích obsahujících nabitě částice. Dielektrická spektroskopie může být použita k měření zeta potenciálu a velikosti distribuce částic i u emulzí koncentrovaných a opticky neprůhledných bez nutnosti ředění [19, s. 495].

5.7 Elektroakustika

Elektroakustické techniky využívají kombinace elektrických a akustických jevů ke stanovení zeta potenciálu a velikosti částic emulzí. Pomocí této metody je možné analyzovat částice o velikosti 0,1 – 10 μm , u některých komerčních přístrojů bylo analyzovatelné rozpětí rozšířeno na 10 nm – 1000 μm tak, že byla využita kombinace elektroakustické technologie s ultrazvukovou spektrometrií. Přístroje analyzující částice pomocí elektroakustických metod jsou schopné analyzovat emulze s vysokou koncentrací částic (< 50 %) bez ředění vzorku. Tuto metodu lze využít jak pro emulze typu o/v, tak i v/o. Při analýze je nutné, aby částice měly elektrický náboj, musí být významný rozdíl mezi hustotami disperzní a dispergované fáze a je nutné znát viskozitu kontinuální fáze při měřené frekvenci [19, s. 495].

6 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo provést literární rešerši na téma emulze, zaměřenou především na jejich stabilitu. Dále pak využití derivátů celulózy při vlastní přípravě emulzí s ohledem na jejich stabilitu.

Cílem diplomové práce tedy bylo připravit emulze systémem dvou emulgátorů za využití homogenizačního zařízení Ultra-Turrax, přičemž byl měněn poměr olejové a vodné fáze, HLB systému i koncentrace emulgátorů v systému. Do všech emulzí byl přidáván 1% vodný roztok methylcelulózy za účelem zvýšení stability jednotlivých emulzí. Následně bylo provedeno vizuální hodnocení emulzí, mikroskopie a také měření velikosti částic na přístroji Zeta Nano ZS.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7.1 Použité chemikálie a zařízení

- Brij 30 (Sigma Aldrich)
- Brij 98 (Sigma Aldrich)
- Brij 92 (Sigma Aldrich)
- n-udekanp.a. (Sigma Aldrich)
- destilovaná voda
- methylcelulóza (1500 cp)
- imerzní cedrový olej (Merci)
- digitální váhy (KERN EW)
- běžné laboratorní sklo
- Ultra-Turrax – IKA (Německo)
- mikroskop – OLYMPUS CX41 (Japonsko)
- počítač s programem – Quick PHOTO PRO 2.0
- fotoaparát – OLYMPUS (Japonsko)
- ZETA NANO ZS (Malvern)
- počítač s programem Zetasizer
- podložní sklíčka
- krycí sklíčka (22 x 22 mm)
- plastové pasteuerovy pipety
- chladnička (Samsung)
- termostat (Memmenta)
- automatická mikropipeta (Intech 0,5 – 10 μ l a 100 – 1000 μ l)
- kyvety pro měření velikosti částic
- mikrozkuhavky 1,5 ml (eppendorf)

7.2 Složení emulzí

Byly připraveny emulze typu o/v, olejovou fází tvořil vždy n-undekan a vodnou fází tvořila vždy destilovaná voda. Poměry olejové a vodné fáze byly pro připravované emulze stanoveny na o/v = 3/97, 5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 25/75 a 30/70. Jako emulgátor pro olejovou fází byl použit Brij 92 (HLB = 4,9) nebo Brij 30 (HLB = 9,7). Pro vodnou fází byl použit emulgátor Brij 98 (HLB= 15,3). Emulgátory tvořily 3 a 5 % z celkového množství emulze. Hydrofilně-lipofilní rovnováha systému byla nastavena na hodnoty 9,5; 10; 10,5; 11 a 11,5. Dále byl do vodné fáze přidáván 1% roztok methylcelulózy v množství, které tvořilo 1 % z celkového množství vodné fáze. Při vlastní výrobě emulzí byl použit homogenizátor Ultra-Turrax, rychlost otáček byla zvolena na 13 400 otáček za minutu[39]. Emulze byly připravovány při laboratorní teplotě a následně uchovávány při teplotě 4 °C v chladničce, při 25 °C v laboratoři a při teplotě 37 °C v termostatu. Během přípravy emulze byly odebírány vzorky po 1., 5. a 20.min. U těchto vzorků byla měřena velikost částic. Velikost částic byla dále měřena ihned po přípravě a poté v časovém horizontu 1., 2., 3., 6. (popř. 7.), 8. (popř. 9), 10. (popř. 11.), 13. (popř. 14.), 15. (popř. 16.), 17. (popř. 18.), 20. (popř. 21.), 22. (popř. 23.)den. U stabilních emulzí byla velikost částic měřena 60 dnů. Ve stejných časových intervalech bylo také provedeno mikroskopické pozorování.

7.2.1 Výpočetsložek emulze

Potřebná množství jednotlivých emulgátorů byla vypočtena podle vztahu (7)

$$HLB = x_1 \times HLB_1 + x_2 \times HLB_2 \quad (7)$$

kde:

x_1 – hmotnostní zlomek olejové složky;

x_2 – hmotnostní zlomek vodné složky;

HLB_1 – HLB hodnota surfaktantu rozpustného v olejové fázi;

HLB_2 – HLB hodnota surfaktantu rozpustného ve vodné fázi.

Příklad výpočtu množství jednotlivých emulgátorů pro HLB = 9,5 a celkového množství 3 % emulgátorů v systému při použití Brij 98 a Brij 92 při celkovém množství emulze 30 g:

$$HLB = x_1 \times HLB_1 + x_2 \times HLB_2$$

$$x_1 = \frac{m_1}{m_s} \quad x_2 = \frac{m_2}{m_s} \quad m_1 = m_s - m_2$$

$$9,5 = \left(\frac{0,9 - m_2}{0,9} \right) \cdot HLB_1 + \left(\frac{m_2}{0,9} \right) \cdot HLB_2$$

$$9,5 = \left(1 - \frac{m_2}{0,9} \right) \cdot 4,9 + \left(\frac{m_2}{0,9} \right) \cdot 15,3$$

$$8,55 = 4,41 - 4,9 m_2 + 15,3 m_2$$

$$m_2 = 0,3981 \text{ g (Brij 98)}$$

$$0,9 - 0,3981 = 0,5019 \text{ g (Brij 92)}$$

Příklad výpočtu množství olejové a vodné fáze a jednotlivých emulgátorů:

$$\text{Poměr fází: } o/v = 3/97$$

$$HLB = 9,5$$

$$\text{Směs emulgátorů} = 3 \% (0,9 \text{ g})$$

$$\text{Celkové množství emulze} = 30 \text{ g}$$

$$o: 29,1 \cdot 0,03 = 0,873 \text{ g}$$

$$v: 29,1 \cdot 0,97 = 28,227 \text{ g z toho } 1 \% \text{ methylcelulózy } 28,227 \cdot 0,01 = 0,282 \text{ g}$$

$$\text{voda: } 28,227 - 0,282 = 27,945 \text{ g}$$

V Tab.3 – 7 jsou uvedena vypočtená množství jednotlivých složek pro přípravu emulzí s celkovým množstvím 3 % emulgátorů v systému.

Tab. 3. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 9,5 a koncentrací emulgátorů 3 %

HLB = 9,5					
poměr o/v [g]	hmotnost olejové fáze [g]	hmotnost vodné fáze [g]	hmotnost Brij 98 [g]	hmotnost Brij 92 [g]	hmotnost 1% roztoku methylcelulózy
3/97	0,873	27,945	0,398	0,502	0,282
5/95	1,455	27,369	0,398	0,502	0,277
10/90	2,910	25,928	0,398	0,502	0,262
15/85	4,365	24,488	0,398	0,502	0,247
20/80	5,820	23,047	0,398	0,502	0,233
25/75	7,275	21,607	0,398	0,502	0,218
30/70	8,73	20,166	0,398	0,502	0,204

Tab. 4. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 10 a koncentrací emulgátorů 3 %

HLB = 10					
poměr o/v [g]	hmotnost olejové fáze [g]	hmotnost vodné fáze [g]	hmotnost Brij 98 [g]	hmotnost Brij 92 [g]	hmotnost 1% roztoku methylce- lulózy[g]
3/97	0,873	27,945	0,441	0,459	0,282
5/95	1,455	27,369	0,441	0,459	0,277
10/90	2,910	25,928	0,441	0,459	0,262
15/85	4,365	24,488	0,441	0,459	0,247
20/80	5,820	23,047	0,441	0,459	0,233
25/75	7,275	21,607	0,441	0,459	0,218
30/70	8,73	20,166	0,441	0,459	0,204

Tab. 5. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 10,5 a koncentrací emulgátorů 3 %

HLB = 10,5					
poměr o/v [g]	hmotnost olejové fáze [g]	hmotnost vodné fáze [g]	hmotnost Brij 98 [g]	hmotnost Brij 30 [g]	hmotnost 1% roztoku methylce- lulózy[g]
3/97	0,873	27,945	0,129	0,771	0,282
5/95	1,455	27,369	0,129	0,771	0,277
10/90	2,910	25,928	0,129	0,771	0,262
15/85	4,365	24,488	0,129	0,771	0,247
20/80	5,820	23,047	0,129	0,771	0,233
25/75	7,275	21,607	0,129	0,771	0,218
30/70	8,73	20,166	0,129	0,771	0,204

Tab. 6. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 11 a koncentrací emulgátorů 3 %

HLB = 11					
poměr o/v [g]	hmotnost olejové fáze [g]	hmotnost vodné fáze [g]	hmotnost Brij 98 [g]	hmotnost Brij 30 [g]	hmotnost 1% roztoku methylceluló- zy[g]
3/97	0,873	27,945	0,209	0,691	0,282
5/95	1,455	27,369	0,209	0,691	0,277
10/90	2,910	25,928	0,209	0,691	0,262
15/85	4,365	24,488	0,209	0,691	0,247
20/80	5,820	23,047	0,209	0,691	0,233
25/75	7,275	21,607	0,209	0,691	0,218
30/70	8,73	20,166	0,209	0,691	0,204

Tab. 7. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztokumethylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 11,5 a koncentrací emulgátorů 3 %

HLB = 11,5					
poměr o/v [g]	hmotnost olejové fáze [g]	hmotnost vodné fáze [g]	hmotnost Brij 98 [g]	hmotnost Brij 30 [g]	hmotnost 1% roztokumethylcelulózy[g]
3/97	0,873	27,945	0,289	0,611	0,282
5/95	1,455	27,369	0,289	0,611	0,277
10/90	2,910	25,928	0,289	0,611	0,262
15/85	4,365	24,488	0,289	0,611	0,247
20/80	5,820	23,047	0,289	0,611	0,233
25/75	7,275	21,607	0,289	0,611	0,218
30/70	8,73	20,166	0,289	0,611	0,204

V Tab. 8 – 12 jsou zase uvedena vypočtená množství jednotlivých složek pro přípravu emulzí s celkovým množstvím 5 % emulgátorů v systému.

Tab. 8. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB 9,5 a koncentraci emulgátorů 5 %

HLB = 9,5					
poměr o/v [g]	hmotnost olejové fáze [g]	hmotnost vodné fáze [g]	hmotnost Brij 98 [g]	hmotnost Brij92 [g]	hmotnost 1% roztoku- methylcelulózy[g]
3/97	0,855	27,369	0,664	0,837	0,277
5/95	1,425	26,804	0,664	0,837	0,271
10/90	2,85	25,394	0,664	0,837	0,257
15/85	4,275	23,983	0,664	0,837	0,242
20/80	5,700	22,800	0,664	0,837	0,228
25/75	7,125	21,161	0,664	0,837	0,214
30/70	8,550	19,751	0,664	0,837	0,200

Tab. 9. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 10 a koncentrací emulgátorů 5 %

HLB = 10					
poměr o/v [g]	hmotnost olejové fáze [g]	hmotnost vodné fáze [g]	hmotnost Brij 98 [g]	hmotnost Brij 92 [g]	hmotnost 1% roztokumethylcelulózy[g]
3/97	0,855	27,369	0,736	0,764	0,277
5/95	1,425	26,804	0,736	0,764	0,271
10/90	2,85	25,394	0,736	0,764	0,257
15/85	4,275	23,983	0,736	0,764	0,242
20/80	5,700	22,800	0,736	0,764	0,228
25/75	7,125	21,161	0,736	0,764	0,214
30/70	8,550	19,751	0,736	0,764	0,200

Tab. 10. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztokumethylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 10,5 a koncentrací emulgátorů 5 %

HLB 10,5					
poměr o/v [g]	hmotnost olejové fáze [g]	hmotnost vodné fáze [g]	hmotnost Brj 98 [g]	hmotnost Brij 30 [g]	hmotnost 1% roztokumethylcelulózy[g]
3/97	0,855	27,369	0,214	1,286	0,277
5/95	1,425	26,804	0,214	1,286	0,271
10/90	2,85	25,394	0,214	1,286	0,257
15/85	4,275	23,983	0,214	1,286	0,242
20/80	5,700	22,800	0,214	1,286	0,228
25/75	7,125	21,161	0,214	1,286	0,214
30/70	8,550	19,751	0,214	1,286	0,200

Tab. 11. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 11 a koncentrací emulgátorů 5 %

HLB = 11					
poměr o/v [g]	hmotnost olejové fáze [g]	hmotnost vodné fáze [g]	hmotnost Brij 98 [g]	hmotnost Brij 30 [g]	hmotnost 1% roztok methylcelulózy [g]
3/97	0,855	27,369	0,348	1,152	0,277
5/95	1,425	26,804	0,348	1,152	0,271
10/90	2,85	25,394	0,348	1,152	0,257
15/85	4,275	23,983	0,348	1,152	0,242
20/80	5,700	22,800	0,348	1,152	0,228
25/75	7,125	21,161	0,348	1,152	0,214
30/70	8,550	19,751	0,348	1,152	0,200

Tab. 12. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 11,5 a koncentraci emulgátorů 5 %

HLB = 11,5					
poměr o/v [g]	hmotnost olejové fáze [g]	hmotnost vodné fáze [g]	hmotnost Brij 98 [g]	hmotnost Brij 30 [g]	hmotnost 1% roztokumethylcelulózy [g]
3/97	0,855	27,369	0,482	1,018	0,277
5/95	1,425	26,804	0,482	1,018	0,271
10/90	2,85	25,394	0,482	1,018	0,257
15/85	4,275	23,983	0,482	1,018	0,242
20/80	5,700	22,800	0,482	1,018	0,228
25/75	7,125	21,161	0,482	1,018	0,214
30/70	8,550	19,751	0,482	1,018	0,200

7.3 Příprava emulzí

Vypočtené množství jednotlivých složek emulze (viz. Tab. 3 – 11), bylo s přesností na 0,001 g naváženo do 250 ml kádinky a následně převedeno do skleněné zkumavky. Emulgace byla prováděna pomocí homogenizéru Ultra-Turrax při 13400 ot./min. V průběhu emulgace byly odebírány vzorky v časových intervalech 1, 5, a 20 min., dále pak u nich byla měřena velikost částic. Emulze byly připravovány při laboratorní teplotě 25 °C po dobu 20 min. Připravená emulze byla rozdělena do 3 zkumavek, a ty pak byly uchovávány při teplotách 4 °C (chladnička), 25 °C (laboratoř) a 37 °C (termostat). U všech emulzí byla měřena velikost částic a bylo také prováděno vizuální i mikroskopické pozorování po dobu 20 dnů. U stabilních emulzí bylo měření velikosti částic i vizuální a mikroskopické pozorování prováděno po dobu 60 dní.

7.4 Měření velikosti částic

Velikost částic byla měřena přístrojem ZetasizerNano ZS. Tato metoda je založena na rozptylu světla. Velikost částic byla měřena u vzorků odebíraných v 1., 5. a 20. min přípravy a

dále u všech skladovaných emulzí 1., 2., 3., 6. (popř. 7.), 8. (popř. 9.), 10. (popř. 11.), 13. (popř. 14.), 15. (popř. 16.), 17. (popř. 18.), 20. (popř. 21.), 22. (popř. 23.) den po přípravě. U stabilních emulzí bylo měření velikosti částic prováděno až po dobu 60 dní.

Před vlastním měřením velikosti částic byl proveden pre-experiment, kdy bylo zjištěno nejvhodnější ředění emulzí pro měření velikosti částic. Bylo zvoleno ředění 3 μ l měřené emulze do 1 ml destilované vody.

Měření velikosti částic bylo prováděno tak, že do čisté polystyrenové kyvety byl nepipetován 1 ml filtrované destilované vody a 3 μ l vzorku dané emulze. Kyvety byly uzavřeny víčkem a před vložením do přístroje čištěny z důvodu omezení chyby měření případným znečištěním. Po zapnutí přístroj automaticky vyhodnotil velikost částic dané emulze.

7.5 Vizuální pozorování

Byly pozorovány emulze skladované v plastových zkumavkách při teplotě 25, 37 a 4 °C. U vzorků byla sledována stabilita, barva a celkový stav emulze. Emulze byly posuzovány ihned po přípravě a poté v průběhu 20 dnů (viz. výše).

7.6 Mikroskopie

Mikroskopické pozorování bylo prováděno pomocí laboratorního mikroskopu Olympus CX41 propojeného s fotoaparátém Olympus a s počítačem s programem Quick PHOTO PRO 2.0, pomocí kterého byly pořizovány fotografické záznamy vzorků emulzí. Nejprve bylo ze vzorku emulze odebráno malé množství pomocí pasturovy pipety a následně naneseno na podložní sklíčko. Vzorek byl překryt krycím sklíčkem, na které byl nanesen imerzní olej. Vzorek byl pozorován pod imerzním objektivem při zvětšení 10 x 100 za použití clony Ph 3. Během pozorování byly pořizovány fotografické záznamy a byla měřena také velikost částic.

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

Na základě předchozích experimentů byla zvolena příprava emulzí pomocí systému dvou emulgátorů a emulze byly homogenizovány pomocí vysokorychlostního homogenizátoru Ultra-Turrax.

8.1 Vizuální pozorování

Jak již bylo zmíněno výše, u všech připravených emulzí bylo prováděno vizuální pozorování, kdy byla hodnocena barva emulze, celkový vzhled, příp. viditelné oddělení jednotlivých fází emulze od sebe, či jiné známky jejího rozpadu, např. krémování.

Jako nejstabilnější lze označit emulze uchovávané při teplotě 25 a 37 °C s HLB = 10. Nejstabilnější emulze byla o poměru o/v = 3/97 a HLB = 10,5 skladovaná při teplotě 25 °C, která zůstala stabilní po celých 60 dnů (viz.Tab.13).

Tab. 13. Vizuální pozorování emulze $o/v = 3/97$, $HLB = 10,5$ a koncentraci emulgátorů 3 %.

	teplota skladování [°C]					
	4		25		37	
doba pozorování [den]	barva	počet fází/ krémování	barva	počet fází/ krémování	barva	počet fází/ krémování
1	čirá	1/ ne	mírný zákal	1/ ne	mírný zákal	1/ ne
2	čirá	1/ ne	mírný zákal	1/ ne	mírný zákal	1/ ne
3	čirá	1/ ne	mírný zákal	1/ ne	mírný zákal	2 / ne
6 (7)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	mírný zákal	3 / ne
8 (9)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	mírný zákal	3 / ne
10 (11)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	mírný zákal	3 / ne
13 (14)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	mírný zákal	2 / ne
15 (16)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	mírný zákal	2 / ne
17 (18)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	mírný zákal	2 / ne
20 (21)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	mírný zákal	2 / ne
22 (23)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	mírný zákal	2 / ne
29 (30)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1 / ano
36 (37)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1 / ano
43 (44)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1 / ano
50 (51)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1 / ano
59 (60)	čirá	2/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1 / ano

Při srovnání stability jednotlivých emulzí ovlivněných množstvím přidaného emulgátoru bylo zjištěno, že emulze s 3 % emulgátorů v systému byly stabilnější než emulze

s 5 % emulgátorů v systému. V Tab. 14 je znázorněno vizuální pozorování emulze $o/v = 3/97$, HLB = 10,5 a koncentrací emulgátorů 5 %.

Tab. 14. Vizuální pozorování emulze $o/v = 3/97$, HLB = 10,5 a koncentrací emulgátorů 5 %.

	teplota skladování [°C]					
	4		25		37	
doba pozorování [den]	barva	počet fází/ krémování	barva	počet fází/ krémování	barva	počet fází/ krémování
1	čirá	2/ ne	čirá	2/ ne	čirá	1/ ano
2	čirá	2/ ne	čirá	2/ ne	čirá	1/ ano
3	čirá	2/ ne	čirá	2/ ne	čirá	1/ ano
6 (7)	čirá	2/ ne	čirá	2/ ne	čirá	1/ ano
8 (9)	čirá	2/ ne	čirá	2/ ne	čirá	1/ ano
10 (11)	čirá	2/ ne	čirá	2/ ne	čirá	1/ ano
13 (14)	čirá	2/ ne	čirá	2/ ne	čirá	1/ ano
15 (16)	čirá	2/ ne	čirá	2/ ne	čirá	1/ ano
17 (18)	čirá	2/ ne	čirá	2/ ne	čirá	1/ ano
20 (21)	čirá	2/ ne	čirá	2/ ne	čirá	1/ ano

Za stabilní lze také označit emulzi $o/v = 3/97$ s HLB systému 10 a 3 % emulgátorů. Tato emulze byla stabilní při všech zkoušených teplotách i 43. den po její přípravě (viz. Tab.15).

Tab. 15. Vizuelní pozorování emulze $o/v = 3/97$, $HLB = 10$ a koncentrací emulgátorů 3 %

	teplota skladování					
	4 °C		25 °C		37 °C	
doba pozorování [den]	barva	počet fází/ krémování	barva	počet fází/ krémování	barva	počet fází/ krémování
1	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne
2	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne
3	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne
6 (7)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne
8 (9)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne
10 (11)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne
13 (14)	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne
15 (16)	mírný zákal	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne
17 (18)	mírný zákal	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne
20 (21)	mírný zákal	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne
22 (23)	mírný zákal	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne
29 (30)	mírný zákal	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne
36 (37)	mírný zákal	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne
43 (44)	mírný zákal	1/ ne	čirá	1/ ne	čirá	1/ ne

Z vizuálního pozorování bylo patrné, že hlavním projevem rozpadu většiny připravovaných emulzí bylo krémování, které bylo pozorováno u většiny rozpadlých emulzí.

8.1.1 Vliv HLB na stabilitu emulzí

Jak již bylo uvedeno výše, i HLB systému má významný vliv na celkovou stabilitu emulze. Proto byly připravovány emulze s různými hodnotami HLB systému, a to od 9,5 do 11,5. Výsledky stability emulzí s různými hodnotami HLB uvádí Tab. 16 – 20.

Tab. 16. Stabilita emulzí s HLB systému 9,5 a koncentrací emulgátorů 3 %

poměr o/v	vzhled emulze po přípravě	rozpad [den]		
		4 °C	25 °C	37 °C
3/97	čirá, 1 fáze	1	4	1
5/95	bílá, 1 fáze	9	2	1
10/90	bílá, 1 fáze	2	1	1
15/85	bílá, 1 fáze	3	2	1
20/80	bílá, 1 fáze	2	1	1
25/75	bílá, 1 fáze	2	1	1
30/70	bílá, 1 fáze	2	1	1

Tab. 17. Stabilita emulzí s HLB systému 10 a koncentrací emulgátorů 3 %

poměr o/v	vzhled emulze po přípravě	rozpad [den]		
		4 °C	25 °C	37 °C
3/97	čirá, 1 fáze	-	-	-
5/95	bílá, 1 fáze	8	6	2
10/90	bílá, 1 fáze	6	2	1
15/85	bílá, 1 fáze	2	2	1
20/80	bílá, 2 fáze	0	0	0
25/75	bílá, 2 fáze	0	0	0
30/70	bílá, 2 fáze	0	0	0

Pozn. (-) – nedošlo k rozpadu emulze

Tab. 18. Stabilita emulzí s HLB systému 10,5 a koncentrací emulgátorů 3 %

poměr o/v	vzhled emulze po přípravě	rozpad [den]		
		4 °C	25 °C	37 °C
3/97	bílá, 1 fáze	14	-	3
5/95	mírný zákal, 1 fáze	30	51	3
10/90	bílá, 1 fáze	30	11	3
15/85	bílá, 2 fáze	0	0	0
20/80	bílá, 2 fáze	0	0	0
25/75	bílá, 2 fáze	0	0	0
30/70	bílá, 2 fáze	0	0	0

Pozn. (-) – nedošlo k rozpadu emulze

Tab. 19. Stabilita emulzí s HLB systému 11 a koncentrací emulgátorů 3 %

poměr o/v	vzhled emulze po přípravě	rozpad [den]		
		4 °C	25 °C	37 °C
3/97	bílá, 1 fáze	13	43	20
5/95	čirá, 1 fáze	23	14	23
10/90	mírný zákal, 1 fáze	1	9	3
15/85	bílá, 1 fáze	1	1	1
20/80	bílá, 2 fáze	0	0	0
25/75	bílá, 2 fáze	0	0	0
30/70	bílá, 2 fáze	0	0	0

Tab. 20. Stabilita emulzí s HLB systému 11,5 a koncentrací emulgátoru 3 %

poměr o/v	vzhled emulze po přípravě	rozpad [den]		
		4 °C	25 °C	37 °C
3/97	čirá, 1 fáze	6	2	50
5/95	čirá, 1 fáze	17	6	57
10/90	mírný zákal, 1 fáze	7	4	1
15/85	bílá, 1 fáze	3	2	1
20/80	bílá, 2 fáze	2	1	1
25/75	bílá, 2 fáze	0	0	0
30/70	bílá, 2 fáze	0	0	0

Výsledky pozorování ukázaly, že nejvíce stabilních emulzí bylo při HLB systému 10 a 10,5.

U emulzí s 5 % emulgátorů v systému bylo nejvíce stabilních emulzí při HLB systému 10. Emulze o/v = 3/97 a 5/95 s HLB = 10 uchovávané při 25 °C i při 37 °C zůstaly stabilní

44 dní. Emulze o/v = 5/95 s HLB = 11 uchovávaná při 25 °C byla stabilní 38 dní. U zbylých emulzí s 5 % emulgátorů v systému došlo k rozpadu nejpozději 8. den po jejich přípravě.

8.1.2 Vliv teploty na stabilitu emulzí

Jak již bylo uvedeno výše, stabilitu emulzí ovlivňuje nejen hodnota HLB systému, množství emulgátoru a poměr olejové a vodné fáze, ale také teplota, při které jsou emulze uchovávány. Emulze byly připravovány při laboratorní teplotě a následně uchovávány při 4 °C v chladničce, při 25 °C v laboratoři a při 37 °C v termostatu. Při 4 °C po 20. dni pozorování zůstaly stabilní pouze 4 emulze, a to emulze o poměru o/v = 5/95 s HLB systému 11, o/v = 3/97 s HLB systému 10, o/v = 5/95 s HLB systému 10,5 a emulze o/v = 10/90 s HLB systému 10,5. Všechny emulze obsahovaly 3 % emulgátorů. Emulze, které obsahovaly 5 % emulgátorů, vydržely stabilní při 4 °C nejdéle 8. (9.) den, šlo o emulze o poměru o/v = 10/90 s HLB = 9,5 a emulze o poměru o/v = 3/97 s HLB 10. V Tab. 21 jsou uvedeny emulze skladované při 25 °C, které zůstaly stabilní i 20. den pozorování.

Tab. 21. Stabilní emulze skladované při 25 °C

množství emulgátorů [%]	poměr o/v	HLB
3	3/79	10,5
	5/95	10,5
	3/97	11
	3/97	11,5
	3/97	9,5
5	3/97	10
	5/95	10
	5/95	11

Z Tab. 21 je patrné, že více stabilních emulzí bylo opět s 3 % emulgátorů v systému. Dále je možno vidět, že nejstabilnější emulze jsou s poměrem o/v = 3/97 a 5/95.

Při 37 °C zůstalo i 20. den po přípravě nejvíce stabilních emulzí, tyto jsou uvedeny v Tab.22.

Tab. 22. Stabilní emulze skladované při 37 °C

množství emulgátorů [%]	poměr o/v	HLB
3	5/95	11
	3/97	11,5
	5/95	11,5
	3/97	9,5
	5/95	9,5
	3/97	10
	5/95	10
5	3/97	10
	5/95	10

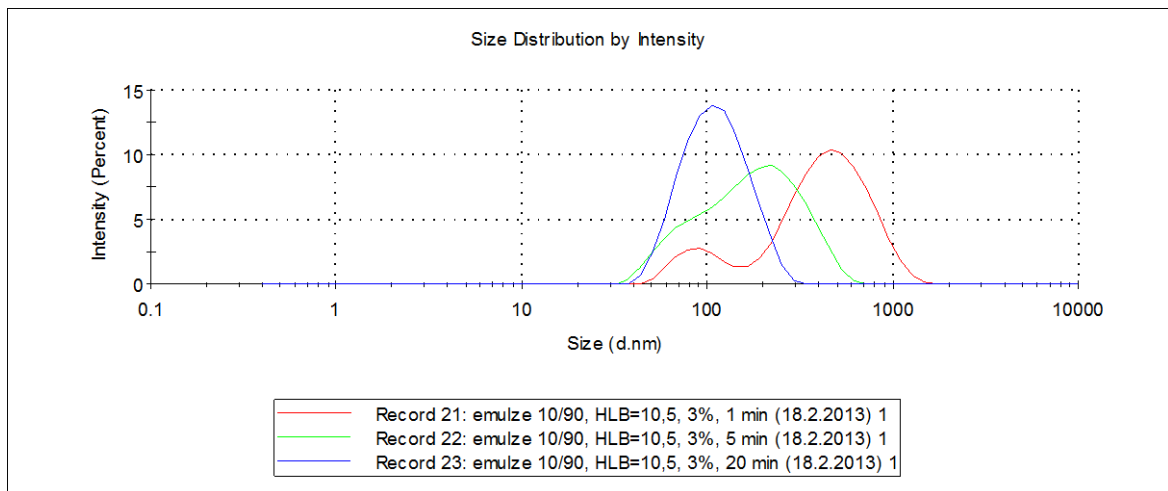
8.1.3 Vliv poměru mezi olejovou a vodnou fází

Dalším faktorem, který může výrazně ovlivnit stabilitu emulzí je poměr olejové a vodné fáze. Proto byly připravovány emulze v jejich různých poměrech, a to poměrech $o/v = 3/97, 5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 25/75, 30/70$.

Jako nejstabilnější lze označit emulze o poměru mezi olejovou a vodnou fází 3/97 a 5/95. U emulzí s poměrem $o/v = 10/90$ a 15/85 došlo k jejich rozpadu nejpozději do 3 dnů od přípravy a emulze s poměrem $o/v = 20/80, 25/75$ a 30/70 se rozdělily na 2 fáze ihned po přípravě, popř. nešly připravit vůbec, a to bez ohledu na HLB systému. Výjimku tvořily emulze s HLB systému 10,5 a 5 % emulgátorů, kdy se nepodařilo připravit žádnou emulzi.

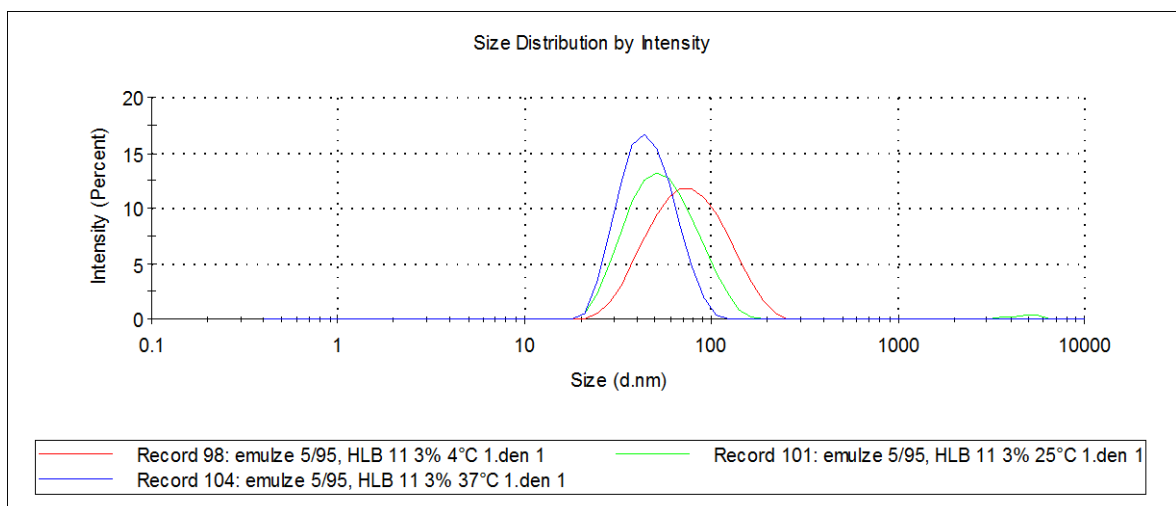
8.2 Měření velikosti částic

Měření velikosti částic emulze na přístroji Zeta Nano ZS probíhalo v časových intervalech v 1., 5., a 20. minutě přípravy. Na Obr. 5 je znázorněn vliv délky homogenizace na velikost částic dané emulze. V 1. min. přípravy byla velikost částic 503,7 nms jejich 85% zastoupením. Po 20 min. přípravy obsahovala emulze už 100% zastoupení částic o velikosti 117,3 nm.



Obr. 5. Velikost částic během přípravy emulze o/v = 10/90 s HLB = 10,5 a 3 % emulgátorů

Velikost částic u jednotlivých emulzí se měnila také vlivem teploty, při které byly emulze skladovány, což zobrazuje Obr. 6.



Obr. 6. Vliv teploty na velikost částic emulze o/v = 5/95 s HLB = 11 a 3 % emulgátorů

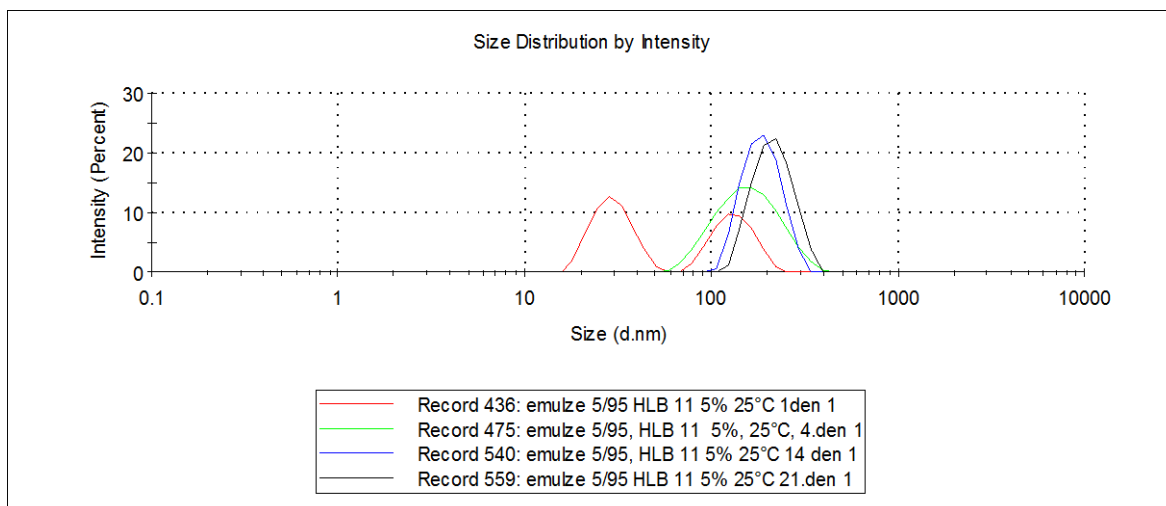
1. den po přípravě

Na Obr. 6 jsou znázorněny grafy velikosti částic emulzí skladovaných jeden den při teplotách 4, 25 a 37 °C. V Tab. 23 jsou uvedeny velikosti částic v dané emulzi.

Tab. 23. Zastoupení velikosti částic v emulzi o/v = 5/95 s HLB = 11 a 3 % emulgátorů skladované při různých teplotních podmínkách 1.den po přípravě

teplota [°C]	velikost částic [nm]	zastoupení populací [%]
4	81,84	100
25	58,36	99
37	47,39	100

Mimo jiné má na velikost částic vliv také délka skladování emulzí. U většiny emulzí došlo k postupnému zvětšování velikosti částic (viz. Obr. 7), a to bez ohledu na teplotu skladování.



Obr. 7. Vliv doby skladování na velikost částic emulze o/v = 5/95 s HLB = 11 a 5 % emulgátorů

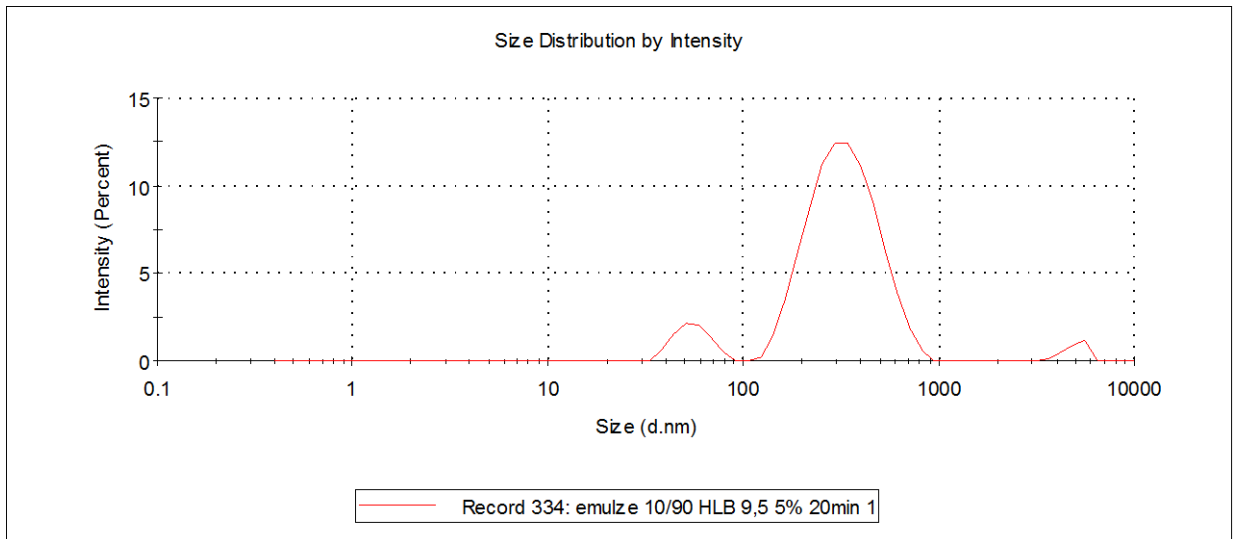
Na Obr. 7 jsou patrné velikosti částic emulze o/v = 5/95 s HLB = 11 a 5 % emulgátorů skladované při 25 °C od 1. dne do 21. dne po přípravě. Velikost částic s délkou skladování rostla (viz. Tab. 24).

Tab. 24. Velikost částic emulze o/v = 5/95 s HLB = 11 a 5 % emulgátorů v průběhu skladování

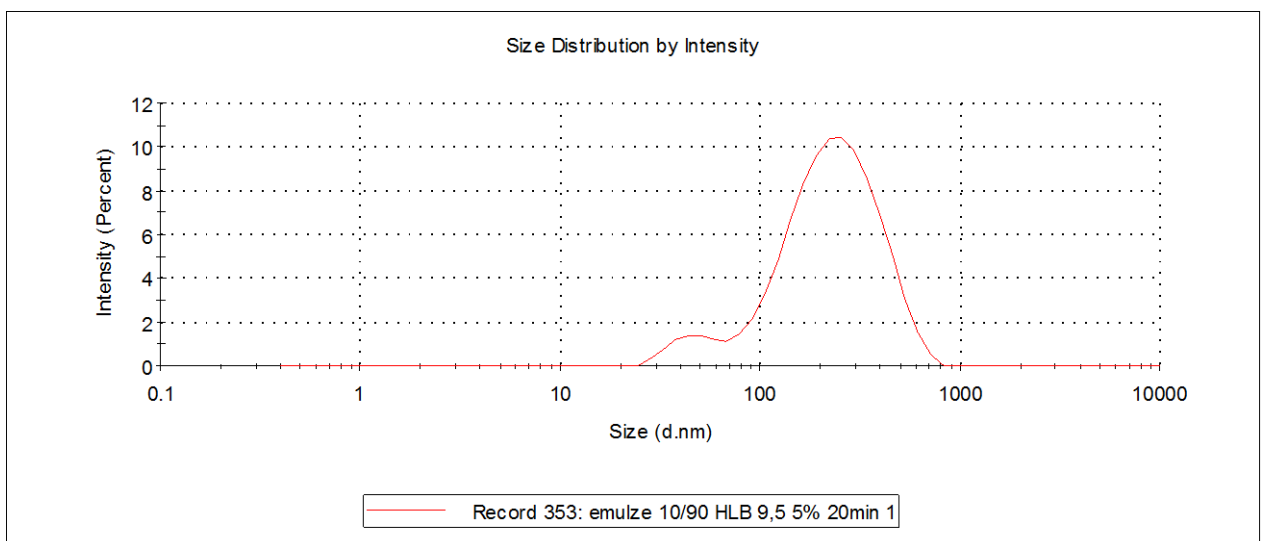
doba skladování [den]	velikost částic [nm]	zastoupení populací [%]
1.	29,99	55,3
	133,7	44,7
4.	165	100
14.	189,6	100
21.	218,2	100

8.2.1 Vliv přídavku methylcelulózy

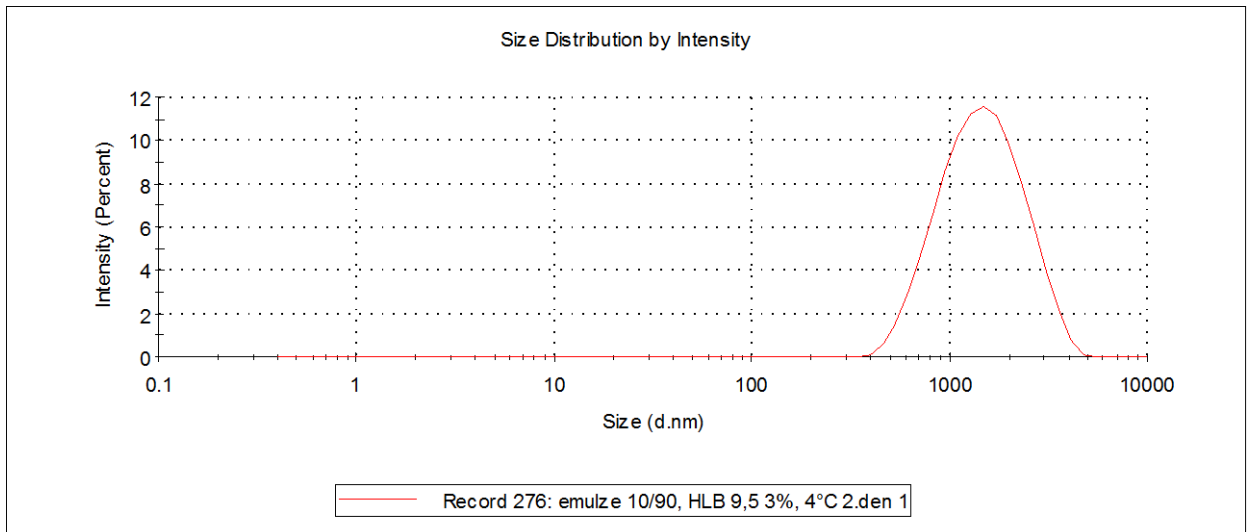
Jak již bylo zmíněno výše, byl do emulzí přidáván 1% vodný roztok methylcelulózy. Tento roztok byl přidáván za účelem zvýšení stability jednotlivých emulzí. Předpokladem bylo, že methylcelulóza zvýší viskozitu vodné fáze, a tudíž dojde ke zvýšení celkové stability emulzí. Naopak jak je možno vidět z Obr. 8 – 14 kde jsou znázorněny grafy měření velikosti částic s přídavkem roztoku methylcelulózy a bez jeho přídavku, došlo u emulzí s přídavkem 1% roztoku methylcelulózy téměř ve všech případech ke zvětšení částic, což vedlo k jejich vyšší destabilizaci.



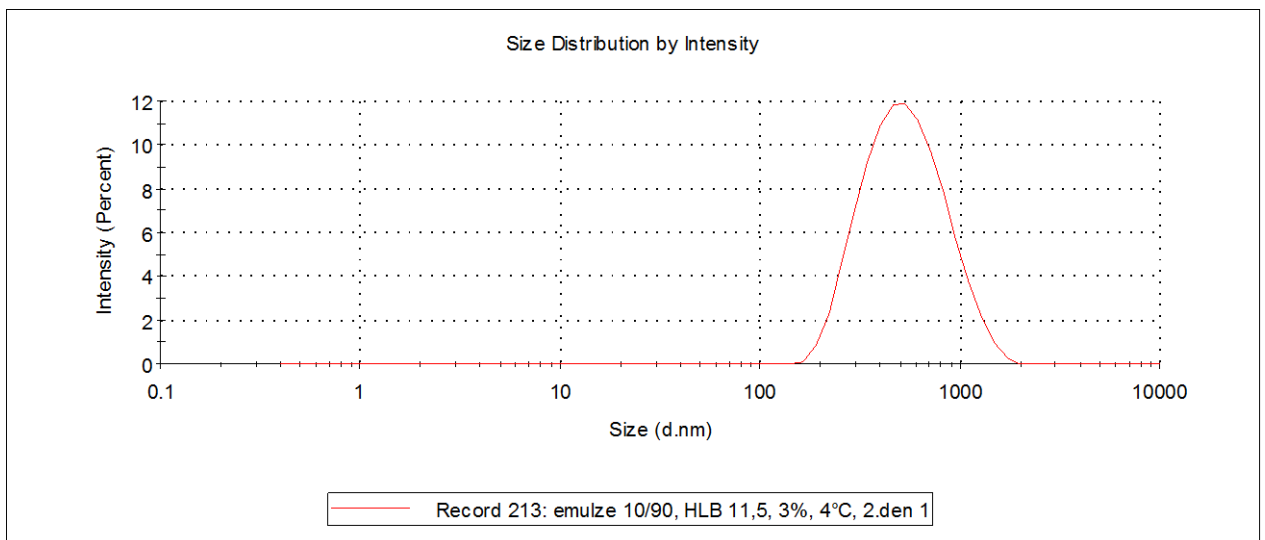
Obr. 8. Velikost částic zastoupených v emulzi $o/v = 10/90$ s $HLB = 9,5$ a 5 % emulgátorů, s přidavkem roztoku methylcelulózy ihned po přípravě



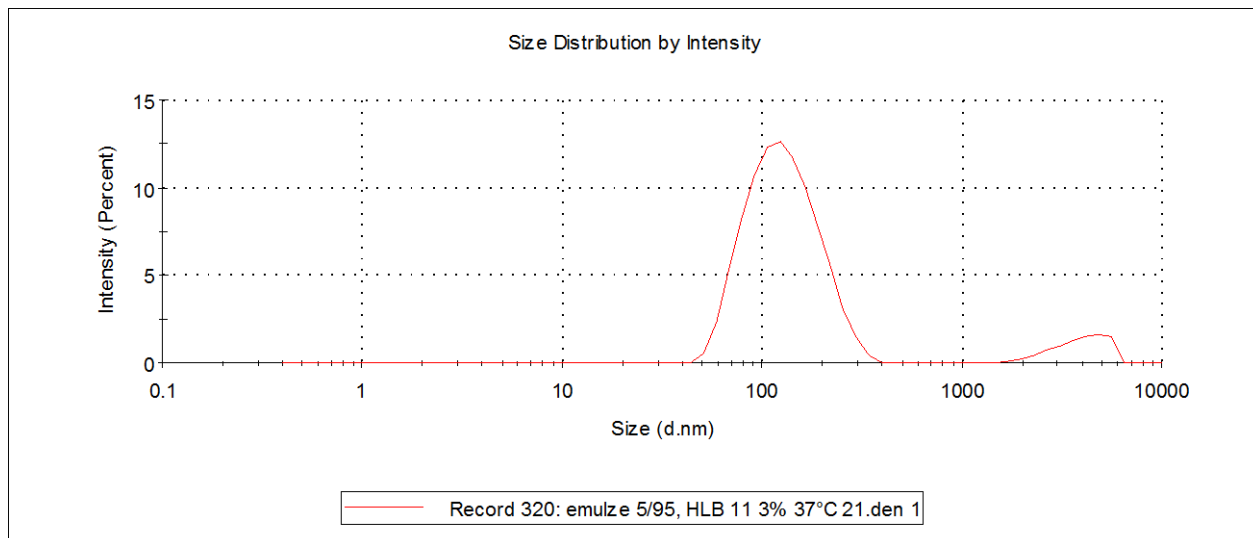
Obr. 9. Velikost částic zasoupených v emulzi $o/v = 10/90$ s $HLB = 9,5$ a 5 % emulgátorů, bez přidavku roztoku methylcelulózy ihned po přípravě



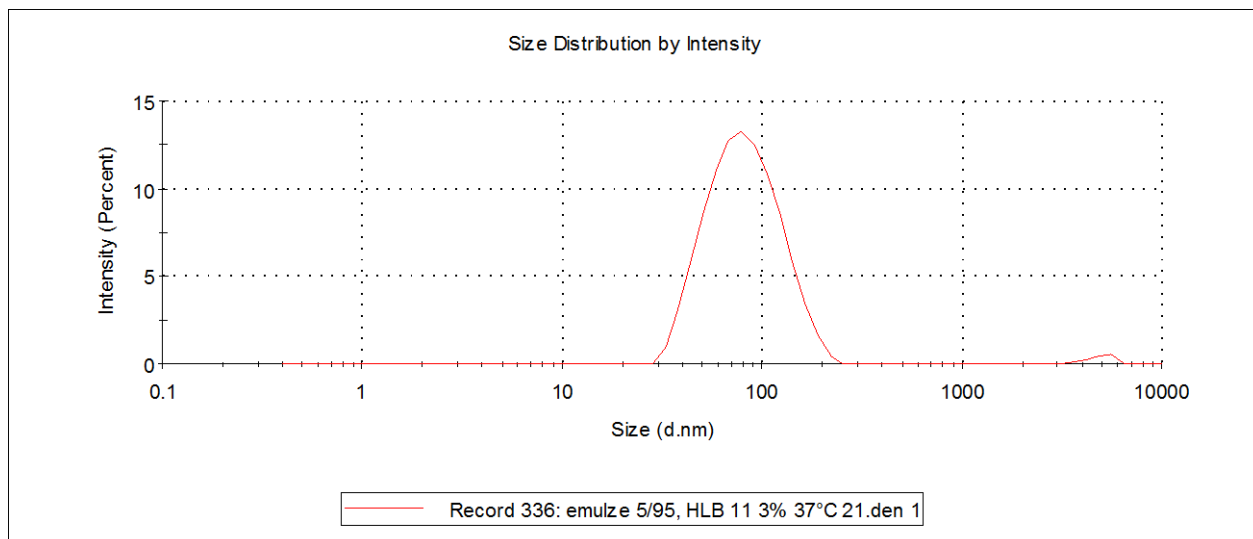
Obr. 10. Velikost částic emulze o/v = 10/90 s HLB = 9,5 a 3 % emulgátorů, s přidavkem roztoku methylcelulózy uchovávaná 2. den při 4 °C



Obr. 11. Velikost částic emulze 10/90 ss HLB 9,5 a 3 % emulgátorů, bez přidavku roztoku methylcelulózy uchovávaná 2. den při 4 °C

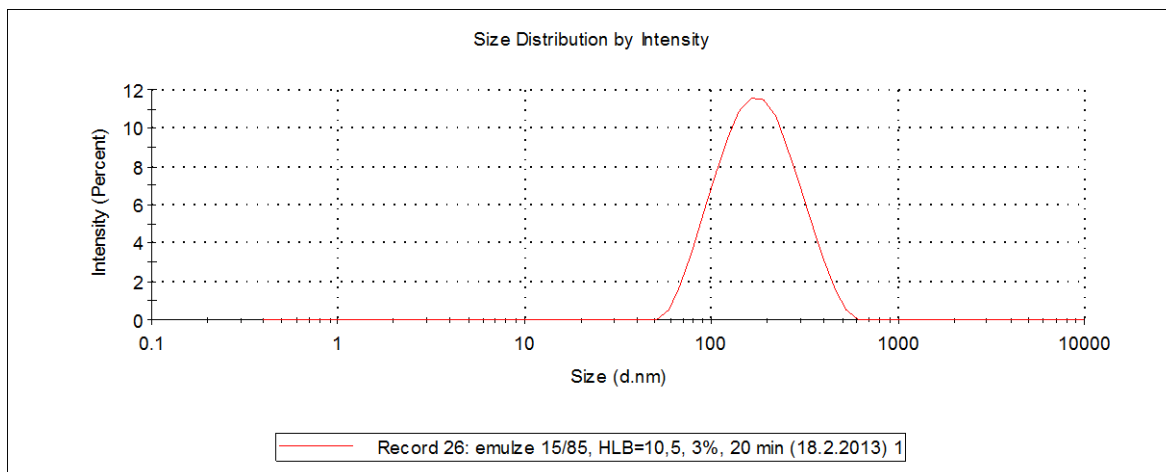


Obr. 12. Velikost částic emulze o/v = 5/95 s HLB = 11 a 3 % emulgátorů, s
přídavkem roztoku methylcelulózy uchovávané 21. den při 37 °C

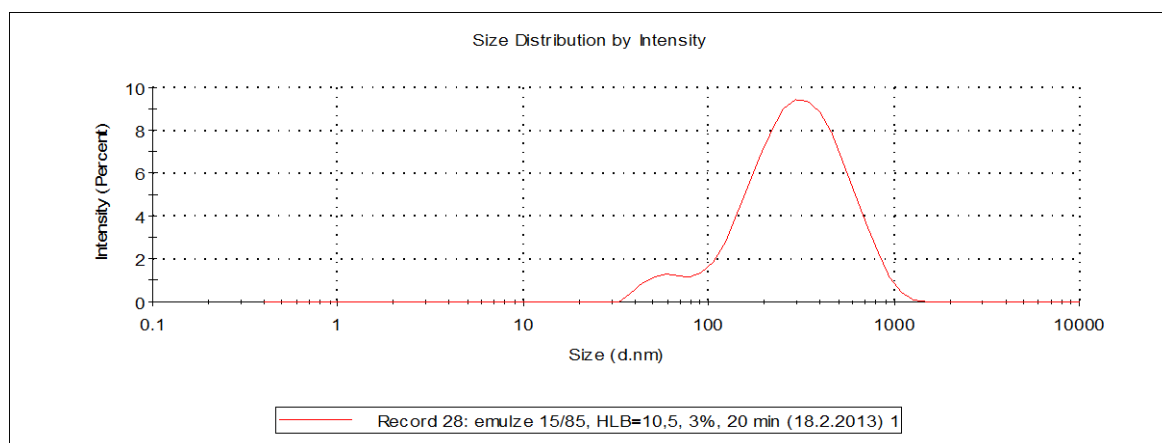


Obr. 13 Velikost částic emulze o/v = 5/95 s HLB = 11 a 3 % emulgátorů, bez
přídavku roztoku methylcelulózy uchovávané 21. den při 37 °C

Výjimku tvořily emulze o/v = 3/97, 15/85 s HLB = 10,5, emulze o/v = 15/85 s HLB = 11, emulze o/v = 10/90 a 15/85 s HLB = 9,5, všechny uvedené emulze obsahovaly 3 % emulgátorů. Dále emulze o/v = 5/95 s HLB = 11 a emulze o/v = 15/85 s HLB = 10 s 5 % emulgátoru v systému. U těchto emulzí ke zvyšování velikostí částic přídavkem roztoku methylcelulózy nedošlo, což dokazuje Obr. 12, zobrazující graf velikosti částic v emulzi o/v = 15/85 s HLB = 10,5 a 3 % emulgátoru s přídavkem roztoku methylcelulózy a Obr. 13, zobrazující graf stejné emulze, pouze bez přídavku roztoku methylcelulózy.



Obr. 14. Velikost částic emulze $o/v = 15/85$ s $HLB = 10,5$ a 3 % emulgátorů, s přidavkem roztoku methylcelulózy ihned po přípravě



Obr. 15. Velikost částic emulze $o/v = 15/85$ s $HLB = 10,5$ a 3 % emulgátorů, bez přidavku roztoku methylcelulózy

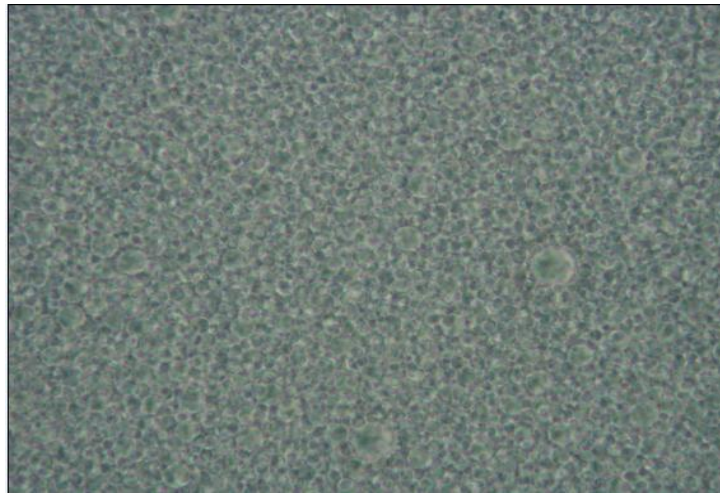
Jak je z obrázků patrné, emulze s přidáním roztokem methylcelulózy měla 100% zastoupení částic o velikosti 193,6nm a emulze bez přidání roztoku methylcelulózy měla 94% zastoupení částic o velikosti 350 nm.

8.3 Mikroskopie

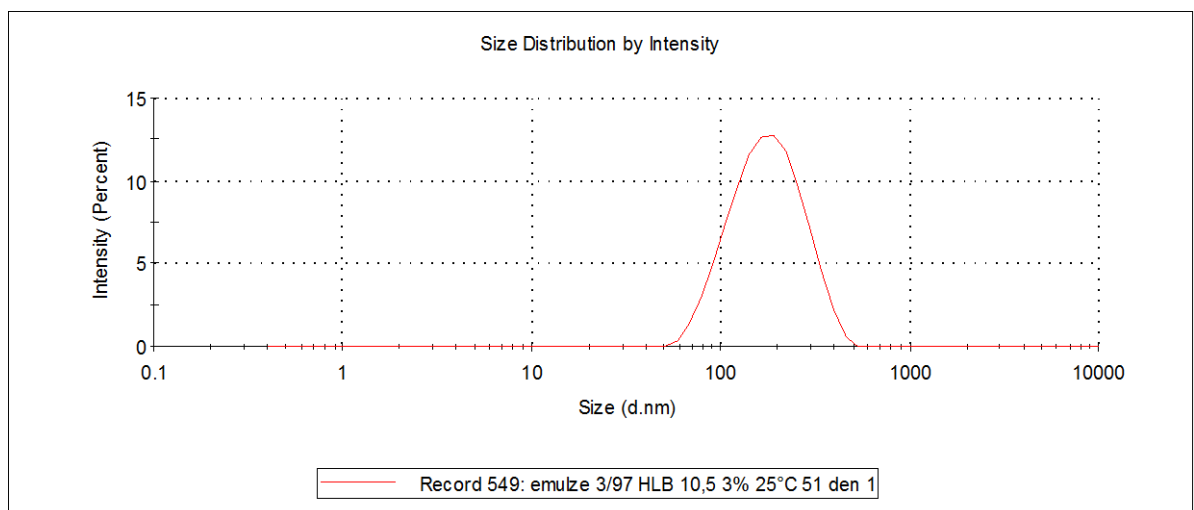
U všech připravovaných emulzí bylo po celou dobu měření prováděno také mikroskopické pozorování a byly pořizovány fotografické záznamy. Jsou zde uvedeny fotografické záznamy, které nejvíce charakterizují připravované emulze.

Na Obr. 16 je fotografický záznam emulze $o/v = 3/97$ s $HLB = 10,5$ a 3 % emulgátorů.

Jak je z obrázku patrné, emulze obsahuje jen jednu populaci částic, což dokazuje i měření přístrojem Zeta Nano ZS (Obr. 17).



Obr. 16. Mikroskopický snímek emulze o/v = 3/97 s HLB = 10,5 a 3 % emulátorů

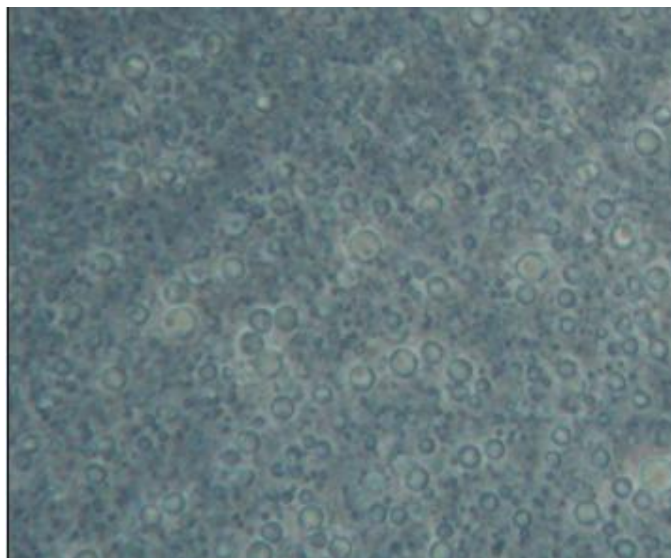


Obr. 17. Velikost částic v emulzi o/v = 3/97 s HLB = 10,5 a 3 % emulátorů

Velikost částic emulzí byla měřena také pomocí programu Qick Photo Pro. Výsledky pro měřené emulze jsou uvedeny v Tab. 25 – 27.

*Tab. 25. Velikost částic emulze o/v = 3/97
s HLB = 10,5 a 3 % emulgátorů*

počet měření	velikost částic [nm]
1.	256
2.	327
3.	345
4.	481
5	313
Ø velikost	390
SD	77

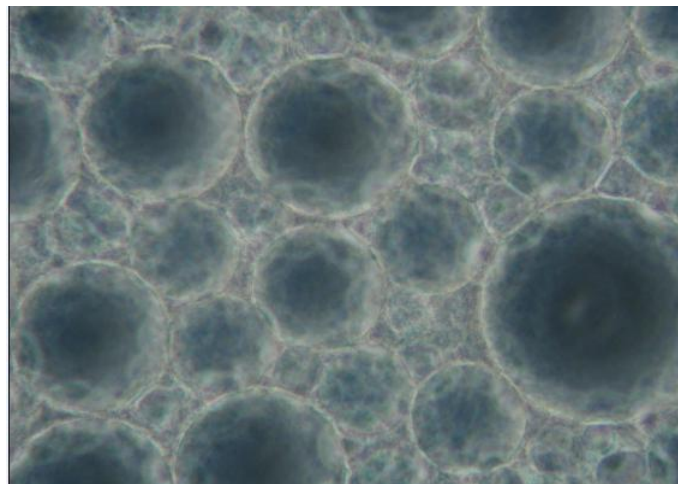


*Obr. 18. Mikroskopický snímek emulze o/v = 5/95
s HLB = 9,5 a 3 % emulátorů*

Tab.26 Velikost částic emulze
 $o/v = 5/95$ s $HLB = 9,5$ a 3 % emulgátorů

počet měření	velikost částic [nm]
1.	361
2.	309
3.	486
4.	309
5	382
Ø velikost	369
SD	52

Byly pozorovány také nestabilní a rozpadlé emulze, jak již bylo uvedeno výše, nejčastějším projevem rozpadu bylo krémování (viz. Obr. 19).



Obr. 19. Krémování emulze $o/v = 15/85$ $HLB = 11,3$
% emulgátorů

Tab. 27 Velikost částic krémující emulze
 $o/v = 15/85$ HLB = 11 a 3 % emulgátorů

počet měření	velikost částic [nm]
1.	2816
2.	3542
3.	2307
4.	2507
5	5033
Ø velikost	3241
SD	837

U většiny emulzí byl pozorovatelný také Brownův pohyb, výjimku tvořily emulze krémující.

ZÁVĚR

Byly připraveny emulze typu olej ve vodě, kdy olejovou fází tvořil vždy n-undekan a vodnou fází byla destilovaná voda. Emulze byly připraveny systémem dvou emulgátorů za pomoci homogenizačního zařízení Ultra-Turrax. Emulze byly homogenizovány 20 min. při 13 400 ot./min. U připravovaných emulzí byl měněn poměr mezi olejovou a vodnou fází, hodnota HLB systému a celkový obsah emulgátorů v systému. Do všech emulzí byl přidáván 1% roztok methylcelulózy a emulze byly následně skladovány při různých teplotních podmínkách. U všech emulzí bylo v určených časových intervalech prováděno vizuální pozorování, měření velikosti částic a také mikroskopické pozorování.

Bylo zjištěno, že nejvíce stabilních emulzí bylo po 20. dni pozorování při teplotě 37 °C a 25 °C s HLB = 10 a 10,5. Nejstabilnější emulze byla o poměru o/v = 3/97 a HLB = 10,5 uchovávaná při teplotě 25 °C, která zůstala stabilní celých 60 dnů. Dále lze za stabilní označit emulzi o/v = 3/97 s HLB = 10 a obsahu emulgátoru 3 %, která byla stabilní při všech zkoušených teplotách 43 dní po přípravě. Při srovnání stability emulzí s 3 a 5 % emulgátoru, lze říci, že stabilnější emulze obsahovaly 3 % emulgátorů v systému. Dále bylo zjištěno, že stabilnější byly emulze o poměru o/v = 3/97 a 5/95, naopak u emulzí o poměru o/v = 20/80, 25/75 a 30/70 došlo k rozpadu ihned po přípravě, příp. se je nepodařilo ani připravit, a to bez ohledu na celkové HLB systému.

Dále byla u všech emulzí měřena velikost částic. Velikost částic byla ovlivněna nejen délkou homogenizace, ale také délkou skladování a teplotou, při které byly emulze skladovány. Velikost částic ovlivňoval ve většině případů také přidávaný 1% roztok methylcelulózy, kdy vlivem jeho přídavku došlo ke zvětšení velikosti částic, což vedlo k destabilizaci a rychlejšímu rozpadu emulzí. U všech emulzí bylo prováděno také mikroskopické pozorování a byly pořizovány fotografické záznamy jednotlivých emulzí.

Bylo tedy zjištěno, že na velikost částic má vliv délka homogenizace, teplota, při které byly emulze skladovány a také doba, po kterou byly emulze skladovány. Dále lze říci, že přídavkem 1% roztoku methylcelulózy nedošlo ke zvýšení stability připravovaných emulzí, naopak u většiny emulzí došlo ke zvětšení částic, a tím k rychlejší destabilizaci.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BLAŽEJ, Anton. Tenzidy. Bratislava: Alfa, 1977, 481 s.
- [2] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Vyd. 5. přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 807080579x.
- [3] VOJUCKIJ, Sergej Sergejevič. Kurs koloidní chemie. 1. vyd. Praha: SNTL, 1984, 396 s.
- [4] BINKS, Bernard P. *Modern aspects of emulsion science*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, Information Services, 1998. ISBN 978-085-4044-399.
- [5] VELÍŠEK, Jan a Jana HAJŠLOVÁ. Chemie potravin. Rozš. a přeprac. 3. vyd. Tábor: OSSIS, 2009, 2 sv. ISBN 978-80-86659-17-6.
- [6] Nanoemulze [online]. [cit. 3. 12. 2012]. Dostupný z WWW:
<http://www.freshpatents.com/Cationic-polymer-nanoparticles-encapsulating-anactive-ingredients-and-the-cosmetic-composition-containing-thesame20081030ptan20080268035.php>
- [7] SCHRAMM, Laurier Lincoln. LAURIER LINCOLN SCHRAMM. Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, xv, 448 p. ISBN 35-273-0743-5.
- [8] KREJČÍ J.: Chemie a technologie tuků a detergentů. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupný z <http://elearning.cepac.cz/utb> [cit. 20.3. 2013]
- [9] TADROS, Th.F. Fundamental principles of emulsion rheology and their applications. 1-55. DOI:092777579302709N. Dostupné z <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092777579302709N>
- [10] NOVÁK, Josef. Fyzikální chemie II. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001, 319 s. ISBN 807080436x.
- [11] MYERS, Drew. Surface, interface, and colloids: principles and applications. Vyd. 2. New York: Wiley – VCH, 1999, 501 s. ISBN 0 -471 -33060 -4.
- [12] HERRERA, Maria Lidia. Analytical techniques for studying the physical properties of lipid emulsions. New York: Springer, 2012. ISBN 9781461432562 1461432561.

- [13] VILLIERS, Melgardt M, Pornanong ARAMWIT a Glen S KWON. *Nanotechnology in drugdelivery*. New York, NY: AAPS Press, c2009, xiii, 662 p., [18] p. ofplates. *Biotechnology (Arlington, Va.)*, v. 10. ISBN 03-877-7667-2.
- [14] TADROS, Th. *Emulsion science and technology*. Weinheim: Wiley-VCH, c2009, 326 s. ISBN 978-3-527-32525-2.
- [15] ZHAO, X. J., GOVEAS L., Sizeselection in viscoelasticemulsionsundershear, *Langmuir* 2001. 17. p.3788-3791
- [16] VELÍŠEK, Jan. *Chemie potravin* 3. Vyd. 1. Tábor: OSSIS, 1999, 342 s. ISBN 8090239153.
- [17] FEŘTEKOVÁ, Vlasta. *Kosmetika v teorii a v praxi*. 3. vyd. Praha: MAXDORF, 2000, 336 s. ISBN 80-859-1219-8.
- [18] LIN, T. *Manufacturingcosmeticemulsions: pragmatictroubleshooting and energy-conservation*. Carol Stream, IL: AlluredBooks, c2010, ix, 187 s. ISBN 978-1-932633-61-0.
- [19] MCCLEMENTS, D. *Food emulsions: principles, practices, and techniques*. 2nd ed. BocaRaton: CRC Press, c2005, 609 s. ISBN 0-8493-2023-2.
- [20] GHOSH, Pallab. *Colloid and interface science*. S.l.: PhiLearning, 2009. Eastern-economy. 495s. ISBN 978-812-0338-579.
- [21] VANAPALLI S. A. PALANUWECH Jirin ; COUPLAND John N., *Stability of emulsions to dispersedphasecrystallization:effectofoil type, dispersedphasevolume fraction, and coolingrate*. *Colloids and Surfaces*. 2002.
- [22] KIRK, Raymond E, Donald F OTHMER a Arza SEIDEL. *Food and feedtechnology*. Hoboken : Wiley-Interscience, 2008, 897 s. ISBN 0-470-17448-X.
- [23] COSGROVE, T, Donald F OTHMER a Arza SEIDEL. *Colloid science: principles, methods and applications*. 2nd ed. Chichester, WestSussex: Wiley, 2010, xiv, 375 p. ISBN 978-144-4320-206.
- [24] Vydavatelství VŠCHT. [online]. [cit. 2013-02-23]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/emulze.html

- [25] BOUYER, Eléonore, Ghozlene MEKHOUI, Véronique ROSILIO, J.L. GROSSIORD a F. AGNELY. Proteins, polysacharides and their complexes uses as stabilizers for emulsions: Alternative to synthetic surfactants in the pharmaceutical field.
- [26] DEMAN, John M. Principles of food chemistry. 3rd ed. Gaithersburg, Md.: Aspen-Publishers, 1999, vii, 520 p. ISBN 08-342-1234-X.
- [27] WILLIAMS, Glyn Phillips and Peter. *Handbook of hydrocolloids*. Cambridge: Woodhead, 2000. ISBN 18-557-3501-6.
- [28] Cellulose derivatives. Answers [online]. 2013 [cit. 2013-03-05]. Dostupné z: <http://www.answers.com/topic/cellulose-derivatives>
- [29] ČERNÝ, Miloslav, Tomáš TRNKA a Miloš BUDĚŠÍNSKÝ. Sacharidy. 1. vyd. Praha: Česká společnost chemická, 2010, 178 s. ISBN 978-80-86238-81-4.
- [30] MLEZIVA, Josef. Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití. Vyd. 1. Praha: Sobotáles, 1993, 525 s. ISBN 8090157041.
- [31] Chemie: ch-sach-poly. Biotox: naturstoff [online]. 2001-2007 [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: <http://www.biotox.cz/naturstoff/chemie/ch-sach-poly.html>
- [32] SEILEROVÁ, Lenka, H. BRUSOVÁ a B. KRATOCHVÍL. Polymorfy a jiné pevné formy farmaceutických pomocných látek. Chemické listy. 2011, č. 105, s. 444 - 448. Dostupné z <http://www.imc.cas.cz/nmr/projekt/ws/pjppff.pdf>
- [33] Chemistry.ujep [online]. [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/CELULOSA.pdf>
- [34] JONES, David. Pharmaceutical applications of polymers for drug delivery. Shawbury, U.K.: Rapra Technology Ltd., 2004, 124 p. Rapra review reports, v. 15, no. 6. ISBN 9781859574799.
- [35] SARKER, Dipak K., Monique AXELOS a Y. POPINEAU. Methylcellulose-induced stability changes in protein-based emulsions. *Elsevier Science*. 1999.
- [36] Methylcellulose2. Chemistrystore [online]. 2011 [cit. 2013-03-28]. Dostupné z: <http://www.chemistrystore.com/methylcellulose2.pdf>
- [37] BRAUN, David B a Meyer R ROSEN. *Rheology modifiers handbook: practical use and application*. Norwich, N.Y.: William Andrew Pub., 2000, ix, 505. ISBN 08-155-1441-7.

-
- [38] BY JEAN-LUC WERTZ, Olivier Bédué and Jean P. Cellulose science and technology. 1st ed. Switzerland: EPFL Press, 2010. ISBN 978-294-0222-414.
- [39] ZATLOUKAL, Tomáš. *Vliv procesních parametrů na přípravu emulzí*. Zlín, 2011. Diplomová práce. UTB Zlín.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

HLB hydrofilně-lipofilní rovnováha

o/v olej ve vodě

v/o voda v oleji

PIT kritická teplota fázové inverze

ds stupeň substituce

dp stupeň polymerace

CMC karboxymethylcelulóza

NMR nukleární magnetická rezonance

HPMC hydroxypropylmethylcelulóza

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Schematické znázornění fyzikálního rozpadu emulzí [20, s. 320]</i>	22
<i>Obr. 2. Vzorec celulózy [33]</i>	32
<i>Obr. 3. Strukturní vzorec methylcelulózy [37, s. 128]</i>	33
<i>Obr. 4. Struktura sodné soli karboxymethylcelulózy [38, s. 289 – 290]</i>	34
<i>Obr. 5. Velikost částic během přípravy emulze o/v = 10/90 s HLB = 10,5 a 3 % emulgátorů</i>	61
<i>Obr. 6. Vliv teploty na velikost částic emulze o/v = 5/95 s HLB = 11 a 3 % emulgátorů</i>	61
<i>Obr. 7. Vliv doby skladování na velikost částic emulze o/v = 5/95 s HLB = 11</i>	62
<i>Obr. 8. Velikost částic zastoupených v emulzi o/v = 10/90 s HLB = 9,5 a 5 % emulgátorů, s přidavkem roztoku methylcelulózy ihned po přípravě</i>	64
<i>Obr. 9. Velikost částic zastoupených v emulzi o/v = 10/90 s HLB = 9,5 a 5 % emulgátorů, bez přidavku roztoku methylcelulózy ihned po přípravě</i>	64
<i>Obr. 10. Velikost částic emulze o/v = 10/90 s HLB = 9,5 a 3 % emulgátorů, s přidavkem roztoku methylcelulózy uchovávaná 2. den při 4 °C</i>	65
<i>Obr. 11. Velikost částic emulze 10/90 s HLB 9,5 a 3 % emulgátorů, bez přidavku roztoku methylcelulózy uchovávaná 2. den při 4 °C</i>	65
<i>Obr. 12. Velikost částic emulze o/v = 5/95 s HLB = 11 a 3 % emulgátorů, s přidavkem roztoku methylcelulózy uchovávané 21. den při 37 °C</i>	66
<i>Obr. 13. Velikost částic emulze o/v = 5/95 s HLB = 11 a 3 % emulgátorů, bez přidavku roztoku methylcelulózy uchovávané 21. den při 37 °C</i>	66
<i>Obr. 14. Velikost částic emulze o/v = 15/85 s HLB = 10,5 a 3 % emulgátorů, s přidavkem roztoku methylcelulózy ihned po přípravě</i>	67
<i>Obr. 15. Velikost částic emulze o/v = 15/85 s HLB = 10,5 a 3 % emulgátorů, bez přidavku roztoku methylcelulózy</i>	67
<i>Obr. 16. Mikroskopický snímek emulze o/v = 3/97 s HLB = 10,5 a 3 % emulgátorů</i>	68
<i>Obr. 17. Velikost částic v emulzi o/v = 3/97 s HLB = 10,5 a 3 % emulgátorů</i>	68
<i>Obr. 18. Mikroskopický snímek emulze o/v = 5/95 s HLB = 9,5 a 3 % emulgátorů</i>	69
<i>Obr. 19. Krémování emulze o/v = 15/85 HLB = 11,3 % emulgátorů</i>	70

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Optimální hodnoty HLB pro tvorbu emulze [8, s. 11]</i>	19
<i>Tab. 2. Aplikace emulgátorů podle HLB [1, s.40]</i>	20
<i>Tab. 3. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 9,5 a koncentrací emulgátorů 3 %</i>	43
<i>Tab. 4. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 10 a koncentrací emulgátorů 3 %</i>	44
<i>Tab. 5. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 10,5 a koncentrací emulgátorů 3 %</i>	45
<i>Tab. 6. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 11 a koncentrací emulgátorů 3 %</i>	45
<i>Tab. 7. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 11,5 a koncentrací emulgátorů 3 %</i>	46
<i>Tab. 8. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB 9,5 a koncentrací emulgátorů 5 %</i>	47
<i>Tab. 9. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 10 a koncentrací emulgátorů 5 %</i>	48
<i>Tab. 10. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 10,5 a koncentrací emulgátorů 5 %</i>	48
<i>Tab. 11. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 11 a koncentrací emulgátorů 5 %</i>	49
<i>Tab. 12. Vypočtená množství olejové a vodné fáze, emulgátorů a 1% roztoku methylcelulózy pro emulzi o hodnotě HLB systému 11,5 a koncentrací emulgátorů 5 %</i>	50

<i>Tab. 13. Vizuální pozorování emulze o/v = 3/97, HLB = 10,5 a koncentrací emulgátorů 3 %.</i>	53
<i>Tab. 14. Vizuální pozorování emulze o/v = 3/97, HLB = 10,5 a koncentrací emulgátorů 5 %.</i>	54
<i>Tab. 15. Vizuální pozorování emulze o/v = 3/97, HLB = 10 a koncentrací emulgátorů 3 %.</i>	55
<i>Tab. 16. Stabilita emulzí s HLB systému 9,5 a koncentrací emulgátorů 3 %.</i>	56
<i>Tab. 17. Stabilita emulzí s HLB systému 10 a koncentrací emulgátorů 3 %.</i>	57
<i>Tab. 18. Stabilita emulzí s HLB systému 10,5 a koncentrací emulgátorů 3 %.</i>	57
<i>Tab. 19. Stabilita emulzí s HLB systému 11 a koncentrací emulgátorů 3 %.</i>	58
<i>Tab. 20. Stabilita emulzí s HLB systému 11,5 a koncentrací emulgátoru 3 %.</i>	58
<i>Tab. 21. Stabilní emulze skladované při 25 °C.</i>	59
<i>Tab. 22. Stabilní emulze skladované při 37 °C.</i>	60
<i>Tab. 23. Zastoupení velikosti částic v emulzi o/v = 5/95 s HLB = 11 a 3 % emulgátorů skladované při různých teplotních podmínkách 1.den po přípravě</i>	62
<i>Tab. 24. Velikost částic emulze o/v = 5/95 s HLB = 11 a 5 % emulgátorů v průběhu skladování.</i>	63
<i>Tab. 25. Velikost částic emulze o/v = 3/97 s HLB = 10,5 a 3 % emulgátorů.</i>	69
<i>Tab.26 Velikost částic emulze o/v = 5/95 s HLB = 9,5 a 3 % emulgátorů.</i>	70
<i>Tab. 27 Velikost částic krémující emulze o/v = 15/85 HLB = 11 a 3 % emulgátorů</i>	71