

Pozitif Zeta Potansiyelli Bir Süsleyici Emülsifiyer'den Yoksun O/W Emülsiyonun Önemi ve Formülü^{††}

FORMULATION AND INTEREST OF A DECORATIVE EMULSIFIER-FREE O/W EMULSION WITH A POSITIVE ZETA POTENTIAL

H. de CLERMONT-GALLERANDE, O. DOUCET, E. MARSANDE, D. FOUCHARD, A.M. ORCET and L. ZASTROW

Lancaster Group – Coty, 6, Avenue du Prince Héréditaire Albert, BP 669, 98014 Monaco Cédex

© De Clermont-Gallerande H, Doucet O, Marsande E, Fouchard D, Orcet AM and Zastrow L. Formulation and Interest of a Decorative Emulsifier-Free O/W Emulsion with a Positive Zeta Potential. International Journal of Cosmetic Science, 2001; 23(1):15-24.

Özet

Bu çalışmanın amacı, pozitif zeta potansiyelli bir emülsifiyerden yoksun bir fondötenin formülünü çıkarmaktır. Bu formül, 16 katyonik hidrojel üzerindeki karşılaştırmalı bir çalışmayla elde edildi. Bu jellerin katyonik aktivitelerinin ölçülmesi işleri de tarafımızdan gerçekleştirildi. %0.4 katyonik jel içeren onaltı emülsiyon formüle edildi ve her birinin zeta potansiyeli ölçüldü. Bu iki ölçüm arasında, herhangi bir ilişki kurulamadı.

Bir fondöten sağlamak için emülsiyon'a eklenen pigmentler, formülün zeta potansiyel değerini hafifçe düşürdü. Formülün, pozitif elektrik şarjıyla uygulanması sonucu elde edilen cilt renklenmesi, klasik ve transfer kanıtlı formülden daha stabil bulundu. Bundan başka, bu formül, transfer kanıtlı formülle karşılaştırıldığında daha yüksek bir nemlendirici potansiyeli gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Fondöten, O/W emülsiyon,
Emülsifiyerden yoksun,
Pozitif zeta potansiyeli

T Klin Kozmetoloji 2002, 3:66-74

Summary

The aim of this study was to formulate an emulsifier-free foundation with a positive zeta potential. This formulation was achieved through a comparative study carried out on 16 cationic hydrogels. Measurements of the cationic activity of those gels were undertaken. Sixteen emulsions, including 0.4% of cationic gel, were formulated and the zeta potential of each was quantified. No correlation between those two measurements could be established.

Pigments introduced in the emulsion to obtain a foundation slightly reduced the zeta potential value of the formula. The skin coloration induced by the application of the formula with a positive electric charge was found more stable than that of classical and transfer-proof formulae. Moreover this formula displayed a higher hydrating potential compared to transfer-proof formulae.

Key Words: Foundation, O/W emulsion,
No emulsifier,
Positive zeta potential

T Klin J Cosmetol 2002, 3:66-74

Genel olarak makyaj için kullanılan O/W emülsiyonları noniyonik veya anyonik emülsifiyerlerle üretilir. Son sürfaktan tipi, sıklıkla cilt veya göz tahrişi ve rahatsızlığına, özellikle sık veya uzun süreli kullanım sonucu yol açar (1,2). Transfer kanıtlı formülün geliştirilmesi, kadınları daha az rahat ama fazla yer kaplayan silikona dayanan fondöten kullanmaya yöneltti. Bu çalışmanın amacı, bu dezavantajları olmayan yeni bir O/W fondöten tipi yaratmaktır. Bu amaçla, cilt yüzeyi üzerinde karşıt elektrik şarjlı kozmetik bir ürünün formüle edilebileceğini varsayarak, fondötenlerin

uzun süreli kullanılabilirlik yetenekleri üzerinde cilt elektrik şarjlarının etkilerini gözönünde tuttuk. Katyonik bir hidrojel kullanarak, pozitif zeta potansiyelli bir stabil emülsifiyerden yoksun emülsiyonu başarılı bir şekilde formüle ettik. Bu bakımdan poliakrilat blok kopolimerlerin düşük konsantrasyonları (%0.2-0.5), emülsiyonların stabil tutulmasında etkiliydi. Bu yüksek stabilite, yağ-su arayüzeyinde yerleşmiş hidrojel kapasitesi ile açıklanabilir.

Zeta pozitif formülün kozmetik son yararlarının değeri hesaplandı ve etkinlik tanımı

açısından çok sayıdaki piyasa fondötenleriyle karşılaştırıldı. Bu amaçla insanlarda topikal uygulamayla oluşturulan cilt renklenmesinin stabilitesi ve nemlendirici özellikleri değerlendirildi.

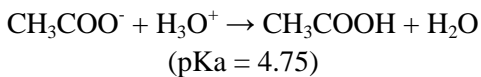
Materyeller ve Metodlar

Katyonik Aktivite Değerlendirilmesi

Katyonik aktivite doğrudan hammadde üzerinde ölçüldü. İlk iki metod “elektronötralenin sınırlandırılmış alanına” dayanıyordu. Amonyum mollerinin sayısının, ölçülen anyon mollerinin sayısına eşit olduğu varsayıldı.

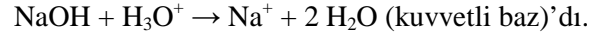
Coulometrik Ölçümler: Bu çalışmanın amacı sulu bir solüsyon içindeki klorid anyonunun kantitesini ölçmekti. Bu işlem, 10 mA’lık sabit bir akımda gümüş elektrodla (ve yardımcı elektrod gibi HNO₃ bileşkesindeki platinyum) oluşturulan AgCl oluşumu sırasında solüsyonun elektrik potansiyelini (O=yoğunlukta) denetlemekle başarıldı. Solüsyonun potansiyeli gümüş tel ve Hg/Hg₂ SO₄ / K₂SO₄ doymuş bileşke kullanılarak ölçüldü. Klorid mollerinin sayısı $n = I \times T \times (1/F)$ iken, F Faraday sayısı (96487 Kolomb), T toplam klorid çökeltisi için gereken süre olarak saniye ve I amper cinsinden yoğunluk değeri idi (burada 0.01 A). Bu metod boyunca, MerquatTM (Calgon, U.S.A.), SalcareTM (Ciba, Switzerland), Polymer JRTM (Amerchol, U.S.A.), Hypan QT-100TM (Lipo, U.S.A.), GafquatTM (ISP, Belgium), LuviquatTM (BASF, Germany), BozequatTM (Hoechst, Germany), MirapolTM (Rhone Poulenc, France) ve Quatrisoft polymerTM (Amerchol, U.S.A.) analiz edildi.

Asetat Titrasyonu: Ölçümler Abilquat 3272TM ile düzenleniyordu ve 0.101 N Hg₂SO₄ gibi zayıf bir bazla basit titrasyona dayanıyordu. Solüsyonun pH’sı kombine bir cam elektrodla kaydedildi. Reaksiyon:



AbilquatTM solüsyonu Hg₂SO₄’ün doğrudan eklenmesi, aniden pH’nın şiddetli şekilde düşmesine neden oldu. Sonuç olarak, eşdeğer hacim tam olarak ölçülemedi. Ph titrasyonu

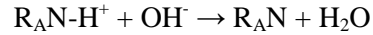
stabilize etmek için, asit eklenmesinin başlangıcında, AbilquatTM solüsyonuna 250 µL 0.478 M NaOH ekledik. Şimdi karıştırılan başka bir reaksiyon da:



Böylece, Hg₂SO₄ önce NaOH ile (V₁) ve sonradan da sadece asetatla (V₂) reaksiyona girdi. Doğal olarak, asetatın kantitesi (V₂-V₁) ile orantılıydı. Bu yazıda rapor edilen katyonik aktivite, en iyi pKa karşılaştırmalarını ortaya koyan pH eğrisinden çıkarıldı.

Protone Amin Titrasyonu: Bu metod, Kytamer PCTM (Amerchol, U.S.A.) için kullanıldı. Katyonik şarjlarının özel olarak bir protone amin çeşidini içerdiğini varsaydık.

Kytamer PCTM’in sulu bir solüsyonu, kuvvetli bir aside benzer olarak davrandı. Böylece asetat iyonları için olduğu gibi, PCA anyon türlerinin protone edilmesi için başka bir yol yoktur. Kytamer PCTM’nin, özellikle protone bir amin olan amin tuzuyla üretildiği, bunu izledi. Titrasyon, 0.0471 M sulu NaOH solüsyonuyla (yerçekimsel olarak oksalik asitle ayrılanmış) yapıldı. İzleyen reaksiyon ölçüm yöntemini tanımlamaktadır:



Ph basitçe, kombine bir cam elektrodla gözlemlendi.

Zeta Potansiyeli

Ölçümler, bir helyum/neon lasere dayanan fotokorelasyon spektroskopla birleşen mikroelektroforezdeki AZ4 hücrelerini kullanan, Malvern, Zeta boyutlu 3TM,de yapıldı. Değerlendirme on-line bilgisayarla yapıldı. Tamponlama solüsyonu pH 7’deki KCl 0.020 M (20 mM) elektrolit idi. Bu tampon ayrıca test edilen ürünlerin 0.7 g L⁻¹ ye çözülebilmesinde de kullanıldı. Enjeksiyon, -150’den +150 mV’ya uzanan elektrikli bir ortamda, 25°C’da yapıldı.

Moleküler Ağırlık

Bu bilgi, sağlayıcı firmanın teknik veri yazılarından elde edildi. Her ham maddenin ayrı ayrı değerleri Tablo 1’de listelenmiştir.

Tablo 1. Test edilen hidrojellerin moleküler ağırlıkları

Marka İsmi	Moleküler Ağırlıklı (Da)
Quatrisoft polymer LM200	Gizli
Abilquat 3272	3000
Bozequat 4000	Tanımlanmadı
Gafquat HSI	900 000–1200 000
Mirapol A15	6000-10 000
Luviquat FC 370	100 000
Merquat 3330	4x10 ⁶
Merquat 280	4x10 ⁶
Salcare SC10	1 000 000
Polymer JR 125	200 000-800 000
Polymer JR400	200 000-800 000
Polymer JR 30M	200 000-800 000
Salcare SC95	200 000
Kytamer PC	Belirlenmedi
Salcare SC30	200 000
Hypan QT100	150 000

Emülsiyon Üretimi

Bütün testler için kullanılan standart emülsiyonlar, emülsifiyerdan yoksundu ve aynı örneğe bağı kalınarak başarılmıştı. %4 test edilmiş jel, koruyucular, antioksidanlar, %4 etoksilat, gliserol, %25 dallı esterler ve %13 pigmentler ve mineral şarjlar içeriyordu. Yöntem, zeta negatif jeli içeren aynen bütün jelli ajanlarla tam anlamıyla uygulandı. Gerçekten de, bütün jellerde karıştırıcı ve ısıtıcı anlamda en şiddetli yöntemi uyguladık. Bu şekilde, emülsifikasyondaki farklılıkların jel emülsifiye edici özelliklerle doğrudan bağlantılı olduğunun gözlemlendiğini güvence altına aldık.

Bu yaklaşım, zeta negatif (Z-) emülsiyonda sunulan anyonik jel için olduğu kadar, katyonik jeller için de kullanıldı. Gerçekten de, bu son jelin yapısı, kuvarternize grupsuz katyonik blok kopolimer'e benzerdi. Su 75°C'a kadar ısıtıldı ve test edilmiş jel 2500 r.p.m. karıştırıcı (Rayneri turbin mikser) altında karışım, 5 dakika boyunca Ultra-Turrax homojenizer kullanarak 8000 r.p.m.'de karıştırıldı. Pigmentler etoksilat gliserollü 3-roll-öğütücü kullanarak üç kere öğütüldü ve sıcak su fazına eklendi, bu fazdan 10 dakika süresince önceden dağıtıldı.

Karışım, Ultra-Turrax homojenizerle 8000 r.p.m.'de karıştırılarak 3 dakika boyunca homojenize edildi.

Su ve yağ fazları için emülsiyon 75°C'da elde edildi. Yağ fazları, 3 dakika boyunca 8000'den 2400 r.p.m.'e artan bir homojenizasyon hızıyla yavaşça akıtıldı. Fondötenler 25°C'a soğutuldu ve bir karıştırma yöntemine 2000 r.p.m.'de (Rayneri turbin mikseri) maruz bırakıldı. Soğutma yöntemi sırasında, antioksidanlar ve koruyucular 45°C'da eklendi. Emülsiyonun pH'sı, üretimden sonra ayarlanmadı.

Stabilite Testleri

Formüle emülsiyonların stabilitesini değerlendirmek için bir dizi test uygulandı. Sadece bütün bu testleri başaran emülsiyonlar, stabil olarak dikkate alındı.

Santrifüj işleminden sonra emülsiyon stabilitesi: Üretimden 24 saat sonra emülsiyon cam tüplere akıtıldı. 30 dakika boyunca santrifüj işlemine şu şekilde maruz bırakıldı: 2000 r.p.m.'de 10 dakika, sonra 3500 r.p.m.'de 10 dakika ve son olarak 5000 r.p.m.'de 10 dakika stabil emülsiyonlar için, bu testlerden herhangi bir dağılma veya eksüdasyon umulmadı.

Termal siklattan sonra emülsiyon stabilitesi: Siklus 5 günde tamamlandı. Bu periyod süresince, emülsiyonlar 24 saat içinde şu sırada yerleştirildi: -18°C, +50°C, 6°C, 40°C ve son olarak oda ısısı. Stabil bir emülsiyonun herhangi bir evrede dağılma, eksüdasyon veya taneciklenme göstermeyeceğini dikkate aldık.

50°C'da depolamadan sonra emülsiyon stabilitesi: Emülsiyonlar, üretimden 24 saat sonra, 50°C'lık bir fırına yerleştirildi. Bir ay boyunca her hafta gözlemlendi. Bu periyod süresince, viskozite ve pH ölçüldü ve görsel ve fizikokimyasal değişiklikler kaydedildi.

Reoloji

Test formülünün, reolojik davranışı, bir Rheolab MC100TM reometre (Paar Physica, Germany) kullanılarak çalışıldı. Örnekler, reometre yüzeyine bir MK 23 konisi (3.05°C'lık açısı) ile donatılarak yerleştirildi. Sistemin ısısı 20±0.1°C

olacak şekilde düzenlendi ve deneme başlanmadan önce ürün yüzeyde 15 dakika boyunca bekletildi. Koni ile yüzey arasındaki mesafe 0.05 mm'di. Kesilme basıncı, 15 dakikalık bir analiz sonucu 0.1'den 100 Pa'ya yükseldi. Ürün basıncı belirlenmesi sırasında, sonuç gerginliği ölçülürken, örnek artan bir kesilme basıncına (rampa log'u) maruz bırakıldı. Akım eğrisi (gerginlik γ 'sinin basınç τ 'sının üstünde olduğu çifte logaritmik grafik), ürün noktasına kadar giderek yükseltti. Bu değerler arasında (ürün noktası= τ_0), gerginlik değişimi daha önemli hale geldi.

Test Fondöten Formülünün Tanımlaması

Zeta pozitif (Z+) emülsiyonu %0.4 katyonik jel içeren suda bir yağ (O/W) emülsiyonu, %13 pigment ve mineral şarjlarından (3) oluşurken, zeta negatif (Z-) emülsiyonu %0.4 anyonik jel içeren O/W emülsiyon, %13 pigment ve mineral şarjlarını içeriyordu. Anyonik jelin, katyonik jele benzer bir yapısı vardı. Dikkate değer uzun süreli ve renk stabilitesi özelliklerinden dolayı pozitif bir kontrol olarak transfer-kanıtı fondöten, silikon içinde su (W/S) emülsiyonu kullanıldı. Yüksek konsantrasyonda, uçucu silikonlar içeriyordu.

Renk Stabilitesi Ölçümleri

Test fondötenin uygulanmasını izleyerek, cilt kromatik değişimi, in vivo 10 gönüllü insan üzerinde spektrokolorimetrik ölçümlerle (CM 508iTM, Minolta, Japan), zamanla değerlendirildi.

Deneyden sorumlu teknisyen, alında tanımlanan alana (6 cm²), 2 mg cm⁻² fondöten uyguladı. Ölçümler, kontrollü çevresel şartlar altında (ısı= 22±2°C ve higrometre= %50±5) işlemden hemen sonra ve tek bir fondöten uygulanmasından 3, 6 ve 8 saat sonra gerçekleştirildi. L*, a*, b* parametreleri (4), 8 saat üzerindeki cilt renk değişimlerini ölçmek için kullanıldı. Bu açıdan bakınca, fondötenlerin topikal uygulanmasıyla oluşturulan cilt renklenmesi değişiklikleri olduğu kadar deney süresince ayrı ayrı görülen değişiklikler, izleyen şekilde ölçüldü:

Hemen fondöten uygulanmasından sonraki cilt renklenmesi:

$$\Delta E_1^* = \sqrt{\Delta L_1^{*2} + \Delta a_1^{*2} + \Delta b_1^{*2}} \quad \text{burada}$$

$$\Delta L_1^* = L^*_{\text{Jat}} - L^*_{\text{Bef}}$$

$$\Delta a_1^* = a^*_{\text{Jat}} - a^*_{\text{Bef}}$$

$$\Delta b_1^* = b^*_{\text{Jat}} - b^*_{\text{Bef}}$$

Jat: Hemen uygulamadan sonra elde edilen değer ve
Bef: Uygulamadan önce elde edilen değerdi.

Cilt renk stabilitesi:

$$\Delta E_2^* = \sqrt{\Delta L_2^{*2} + \Delta a_2^{*2} + \Delta b_2^{*2}} \quad \text{burada}$$

$$\Delta L_2^* = L^*_{\text{Jat}} - L^*_{\text{Tim}}$$

$$\Delta a_2^* = a^*_{\text{Jat}} - a^*_{\text{Tim}}$$

$$\Delta b_2^* = b^*_{\text{Jat}} - b^*_{\text{Tim}}$$

Jat: Hemen uygulamadan sonra elde edilen değer

Tim: Bir noktada elde edilen değerdir.

Formülün Nemlendirici Özelliklerinin İn Vivo Değerlendirilmesi

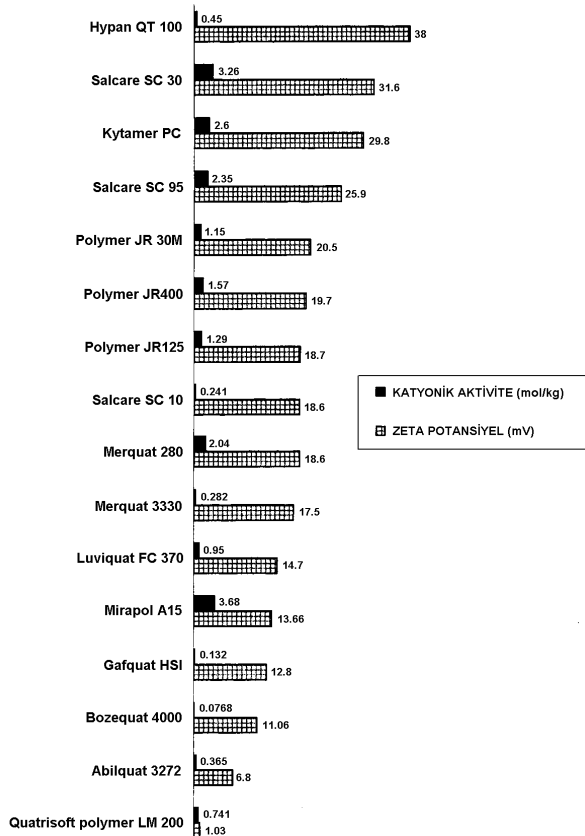
Test fondötenlerinin nemlendirici potansiyeli korneometre ölçümlerle değerlendirildi (CM825TM, Courage & Khazaka, Germany). Ürünler, ön kolda tanımlanan bir alana önceden anlatıldığı şekilde uygulandı (2 mg cm⁻²). Ölçümler, kontrollü çevresel şartlar altında (22±2°C ve higrometre = %50±5) tek bir enjeksiyondan neredeyse hemen sonra (0.5 saat) ve 1, 3, 6. saat sonra gerçekleştirildi. Cilt nemlendirici değişikliklerini ölçmek için korneometre değerleri (keyfi ünitler) kullanıldı. Sonuçlar, tedavi edilmemiş alanla karşılaştırıldığında, düzelme yüzdeleri olarak tanımlandı.

İstatistiksel Analiz

Değişik cilt alanlarından elde edilen spektrokolorimetre ve korneometre değerlerinin karşılaştırılması, tek yönlü varyans analizi (ANOVA) (Fisher testi)'yle yapıldı. P değerinin, <0.05 olması, istatistiksel olarak anlamlı kabul edildi.

Sonuçlar

Bir ilk çalışmada, saf ham maddelerin (katyonik hidrojenler) katyonik aktivitesinin, formüle emülsiyonların zeta potansiyelini temsil



Şekil 1. Hidrojellerin katyonik aktivitesi ve %0.4 katyonik jel içeren bir emülsiyonun zeta potansiyeli.

edip etmediğini değerlendirmeye çalıştık. Pozitif zeta potansiyelli bir O/W emülsiyonunu elde etmek için ilk basamak, uygun bir hidrojin seçimiydi. Bu çalışmada koloidal ve emülsifiye edici özelliklerini değerlendirmek için 16'nın üzerinde katyonik hidrojel test edildi.

O amaçla, test edilmek için %0.4 jelli ve %25 yağ fazlı, emülsifiyerdan yoksun emülsiyon formüle edildi. Bu emülsiyonların herbirinin zeta potansiyeli ve stabilitesi sonradan ölçüldü. Bu değişik emülsiyonlardan elde edilen zeta potansiyelin karşılaştırılması ve her hidrojin ayrı ayrı katyonik aktivitesi Şekil 1'de sunulmuştur. Hidrojin katyonik aktivitesinden, formüle ürünün zeta potansiyeli tahmin edilemedi.

Stabilite testleriyle ilgili olarak, emülsiyonların sadece biri stabilite testlerini geçebildi, bu emülsiyon %0.4 poliakrilat blok kopolimer (HypanTM, Lipo, U.S.A.) içeriyordu. Bu emülsiyon için sonraki çalışma, %0.1-0.7 dizisinde

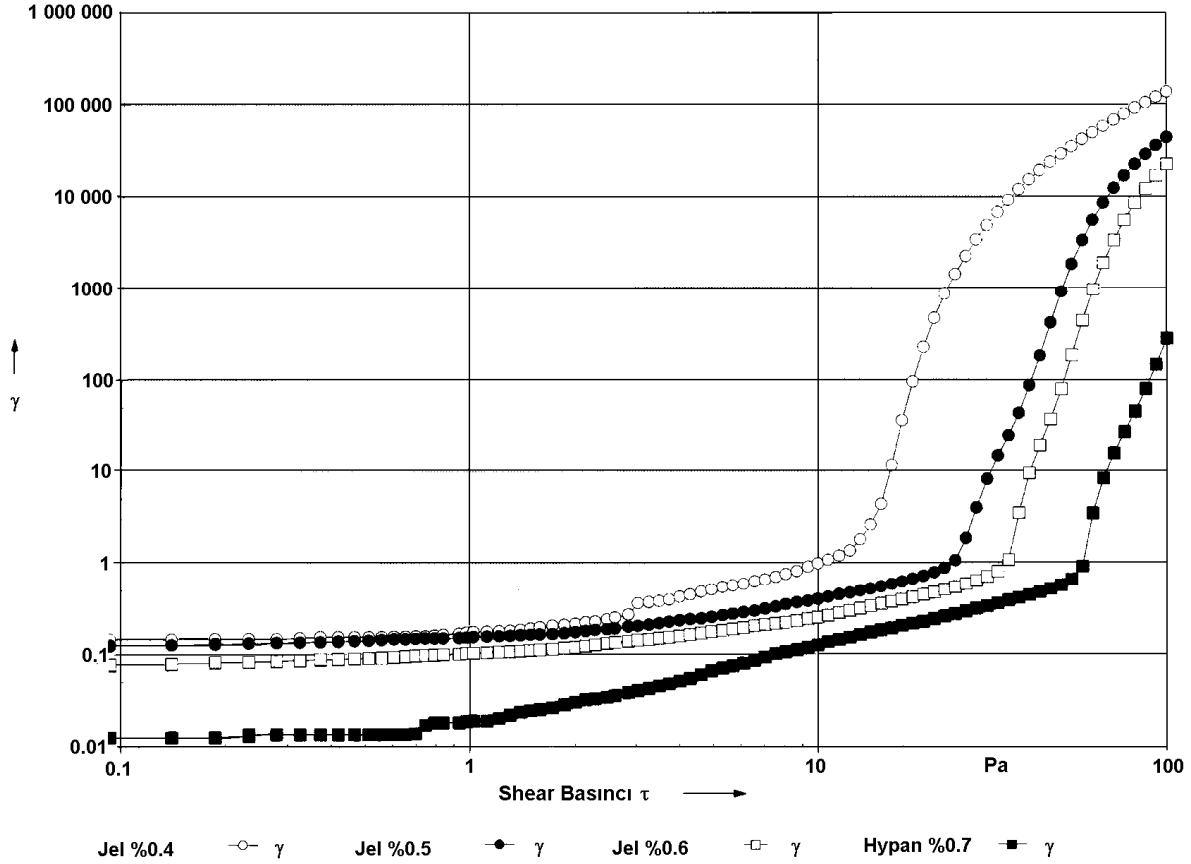
artan jel konsantrasyonlarıyla yapıldı. Bu emülsiyonların zeta potansiyeli ve reolojisi, jel özelliklerini tanımlamak için analiz edildi (Tablo 2).

%0.4'den düşük jel konsantrasyonları için, formüle emülsiyonlar çok sıvı olduğu için reogram elde edilemedi (Şekil 2).

Süsleyici kozmetiklerde temel olan demir oksit ve mineral şarjların birleşmesinin %0.4 hidrojel, %5 mineral şarjlar ve %8 mineral pigmentleri içeren bir formüle zeta potansiyelini hafifçe azalttığını gösterdik (Şekil 3). (Z+) emülsiyonları formüle ederken bazı stabilite sınırlamalarını gözlemledik. Formüldeki pigmentlerin oranı, çok küçük bir dizi halinde yüksekliyordu. Bundan başka, %0.4 jel ve mineral bir pigmentli veya %15'den yüksek şarj konsantrasyonu olan emülsiyonlar, pozitif olarak bırakıldığında daha fazla stabil kalamıyordu. %13 mineral pigment veya şarjlı bir emülsiyonda, %0.1'lik jelin birleşmesi, pozitif zeta potansiyel elde etmek için yeterliydi. Bununla beraber bu deneysel koşullar altında, elde edilen emülsiyonlar sıvı kaldı. Bu yüzden, çok düşük konsantrasyonlarda ve stabiliteye de erişilme bile, poliakrilat blok kopolimer katyonik şarjın formülasyonun diğer elektrik şarjlarına göre üstün olduğunu varsaydık. Hidrojin çok küçük kantiteleri, metalik oksitlerin zeta potansiyeline pozitif bir işaret vermesi için yeterliydi. Bu jelin bu tip yüzeylere yüksek affinitesi olduğunu göstermiştir.

Tablo 2. Zeta potansiyel ve artan jel konsantrasyonlarıyla elde edilen emülsiyonların ürün noktası

% Jel	Zeta Potansiyel (mV) (3 ölçümün ortalaması)	Ürün Noktası (Pa)
0.1	41.70±0.24	Hayır
0.2	34.50±2.29	Hayır
0.3	39.90±0.41	Hayır
0.4	40.20±0.26	14.20
0.5	40.20±0.41	23.04
0.6	40.30±0.6	30.38
0.7	39.40±1.01	55.88

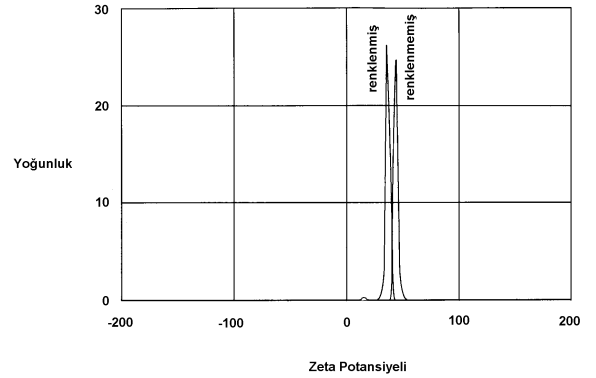


Şekil 2. Değişim jel konsantrasyon basınç örnekleri. γ , gerginlik ölçüsüdür. T, kesme basıncı (15 dakika başına) (0.1-100 Pa, rampa log'u).

Stabil formül için (%0.4 hidrojel, %13 mineral pigment ve şarj, %25 yağlı evre), renk stabilitesi ve nemlendirici özellikler gibi tüketici son yararları değerlendirildi.

Değişik anatomik alanların renk özellikleri (L^* , a^* , b^*), çalışmanın başlangıcında eşdeğer olarak kabul edildi (ayrı ayrı $P=0.70$, $P=0.14$, $P=0.95$). Renk stabilitesini gözönüne alarak, önce test fondötenlerinin (ΔE^*_1) topikal uygulamasından sonra ölçülen cilt renklenmesinin istatistiki olarak benzer, $P=0.71$ olduğu gözlemlendi (Şekil 4).

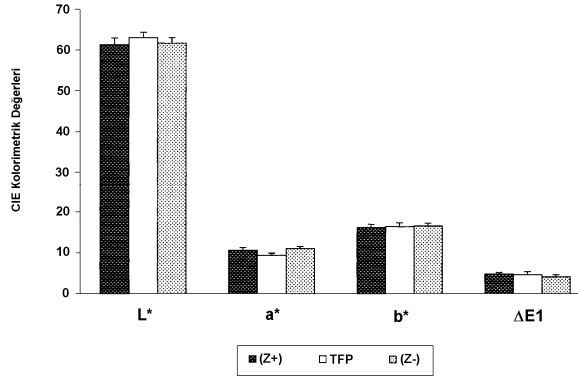
Hemen uygulamadan sonra, 8 saat üzerindeki, görünüş renginin değişiklikleri cilt rengiyle karşılaştırarak bir zaman noktasında ayrı ayrı değerlerle ölçüldü (ΔE^*_2). (Z-) fondöten, uygulamadan en erken 3 saat sonra, belirgin olarak (Z+)’den ve W/S transfer-kantı fondötenlerden (ayrı ayrı $P=0.03$ ve $P=0.01$) farklılaştı. Bu zaman



Şekil 3. Renklenmemiş (+ 39.8 mV) ve renklenmiş (+ 35.4 mV) emülsiyonun zeta potansiyel değeri.

noktasında (Z+) ve W/S transfer-kantı fondötenler arasında renk değişikliği anlamında, istatistiki farklılık ($P=0.65$) gözlenmedi.

Bu son iki formülün oluşturduğu renkteki benzer farklılıkların (Z-) emülsiyonla



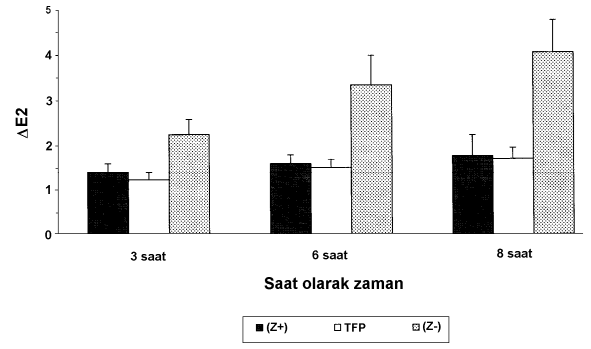
Şekil 4. Zeta pozitif (Z+), zeta negatif (Z-) ve transfer-kantı (TFP) fondötenin topikal uygulanmasından hemen sonra elde edilen cilt renklemeye değerleri (ΔE_1^*) (ortalama \pm standart sapma, n=10).

karşılaştırılması uygulamasından 6 ve 8 saat sonra gözlemlendi (Şekil 5).

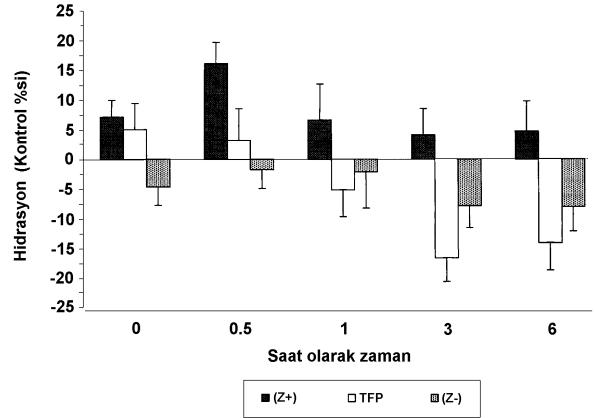
Değişik tip test fondötenlerin nemlendirici veya dehidrate edici özelliklerini değerlendirmek için Corneometer™ ölçümleri kullanıldı. W/S transfer-kantı formül için, uygulamadan 3 saat ($P=0.03$) ve 6 saat ($P=0.04$) sonra dehidrate edici bir etki gözlemlendi. Benzer olarak (Z-) formülünün cildi kurutma eğilimi vardı. Tersine (Z+) fondöten, (Z-) ($P=0.002$) ve transfer-kantı ($P=0.004$) formülle karşılaştırıldığında uygulamadan 0.5 saat sonra, tedavi edilmiş ciltte kuvvetli bir nemlenmeye neden oldu. Uygulamadan 3 ve 6 saat sonra benzer farklılıklar gözlemlendi (Şekil 6).

Tartışma

Cilt yüzeyi, fizyolojik pH'da negatif olarak şarj edilmiş olarak gözününe alınır (5,6). Şaşırtıcı olarak piyasadaki O/W fondötenlerin çoğu bugünlerde negatif olarak şarjlıdır. Literatüre uygun olarak (6,7), zeta potansiyelin mutlak değeri arttıkça ürünün stabilitesi güçlenir. Zeta potansiyelin pozitif veya negatif işareti, ürünün bileşimi ile açıklanabilir. Örneğin, çok sayıda amonyum grubu olan katyonik ürünler, bütün pH dizisinde genellikle pozitif olarak şarjlıdır. Tersine, demir oksitlerin ve çok sayıda mineral tozun, düşük pH'da (\approx pH=4) izoelektrik noktası vardır. Bu pH'nın ötesinde, elektrik şarjları negatiftir (9). Ticari kozmetik emülsiyonların pH'sı genel olarak 5 ve 7 arasında olduğu, piyasada olan O/W



Şekil 5. Zeta pozitif (Z+), zeta negatif (Z-) ve transfer-kantı fondötenlerin uygulanmasıyla etkilenen cilt renklemesinin gelişimi (ΔE_2^*) (ortalama \pm standart sapma, n=10).



Şekil 6. Zeta pozitif (Z+), zeta negatif (Z-) ve transfer-kantı (TFP) fondötenlerin cilt hidrate edici potansiyellerinin in vivo değerlendirilmesi. Corneometer™ ölçümleri (ortalama \pm standart sapma, n=10).

fondötenlerin çoğunda negatif şarjlı olduğu akıld tutulmalıdır.

O nedenle, non-iyonik emülsifiyerlerle formüle edilen pigmentler, negatif olarak şarjlı süsleyici emülsiyona dönüşecektir. Gerçekten de, bir O/W emülsiyonu pozitif olarak şarj etmenin tek yolu, formüle katyonik bir bileşim eklemektir. Bu, stabil bir emülsiyon elde etmek için, pigmentlerin negatif şarjların nötralize etmek, yeteri kadar spesifikdir.

Kozmetiklerde, en çok kullanılan katyonik ham madde hidrojenlerdir. Katyonik aktivitelerini ölçmek teknik olarak olasıdır ama emülsiyonların zeta potansiyeli ile hidrojenlerinin katyonik aktivitesini birleştiren basit bir bağlantı (lineer veya logaritmik) yoktur (Şekil 1).

Zeta potansiyelin sadece formülün elektrik şarjının işaretini yansıtmakla kalmayıp, jelin emülsifiye edici özellikleri hakkında da ek bilgi (mutlak değerle tanımlanan) verdiği, gözönünde tutulabilir. Bir emülsiyonun fazla yüklendiğinde, iyi emülsifiye ve stabil olduğunu gözlemledik. Bununda, jelin O/W ara yüzeyine yerleşebilme yeteneğine bağlı olduğunu varsaydık. Bu olay, jelin düşük bir katyonik aktivitesi olduğunda dahi ortaya çıkar.

Zeta potansiyeli üzerinde, jel konsantrasyonunun etkisi hakkında (Tablo 2), %0.1 ve %0.3 arasındaki konsantrasyonlarda, zeta potansiyelin yavaşça yükseldiğini gözlemledik. Bu konsantrasyonlarda, emülsiyon ürün noktasına erişmedi. Jel belkide, jelife edici özellikleri olmadan da, emülsifiye edici bir rol oynayabilirdi. %0.3'den yüksek konsantrasyonlarda (%0.4-0.7), zeta potansiyeli 40 mV dolayında stabil kaldı. O konsantrasyonlarda, ürün noktası giderek yükseldi.

Bu gözlem, %0.3'den fazla jel konsantrasyonlarıyla damlacığın ara yüzeyinin doymuşluğuyla açıklanabilirdi. Fazla jel su fazında kaldı ve ürün noktasını yükseltti. Diğer olasılık da, jelin çok katlı bir şekilde yağ damlacıklarının etrafından absorbe edilebilmesi olabilirdi. Her olguda da polimerik şarjlı emülsifiye edici sistem kullanılması, miçeller etrafında fazla bir hacim oluşturur. Böylece ürün basıncı belirlenmesinde, jel konsantrasyonu arttıkça, tanecik hacmi arttı ve sonuçta ürün noktası yükseldi.

Emülsiyon hala kuvvetlice pozitif olarak şarjlı olduğundan (Şekil 3), pigmentler sonuç elektrik şarjını değiştirmede. Gerçektende, sonuç renkli formülün pH'sı 5.5-6.5'du, bu değer demir oksitlerin izoelektrik noktasına yeteri kadar yakın olacak kadar düşüktü. Bu pigmentlerin, neden renkli emülsiyonun zeta potansiyeli değerini değiştirmedeğini açıkladı. Bu doğal olarak, zeta değerini düşürecek, yüzeylerini örtecek polikuvaterniyumun yüksek kapasitesi ile yeniden güçlendirilir. Bu hipotezi doğrulamak için, pigment üzerinden polimerin tam absorpsiyonunu belirlemeye çalıştık. Ne yazık ki, 30000 g'de ultrasantrifüjasyon kulanarak dahi formülün bütün evrelerini düzgün olarak ayırmak teknik olarak olanaksızdı.

Pozitif şarjlı formülün kozmetik ilgisini analiz etmek için insanlarda, in vivo çalışmalar gerçekleştirildi. (Z+) formülün en açık sonuç-yararı, renk stabilliydi. (Z+) formülasyonun bir kere uygulanmasıyla oluşan ciltteki renklenme, belirgin olarak 8 saat boyunca ($\Delta E^* < 0.5$) değişmedi. Bu değişimin, tedavi edilmemiş alanda gözlendiğinden daha düşük olması, yeteri kadar ilginçti. Sonuç olarak (Z+) fondötenin cilt gerginliğini belirlemiş bir zaman periyodu süresince birleştirme eğiliminde olduğunu varsayabiliriz. Tersine, transfer-kantı fondöten uygulanmasıyla oluşan cilt renklenmesi, uygulamadan sadece 3 saat sonra belirgin olarak değişti. Bu gözlem, fondöten formülünü konsantre eden, uçucu silikonun buharlaşmasına bağlı olabilirdi.

Bu sonuçlardan çıkarılan, pozitif formülün, cilt üzerinde, transfer-kantı formülden daha fazla renk stabil kaldığıdır. (Z-) formülün davranışı, transfer-kantı fondötenine çok benziyordu. Bu deneysel sonuçlar belkide, katyonik polimerin negatif şarjlı değişen yüksek bir affinitesi olduğunu gösterebilmektedir. Bu absorpsiyon, emülsiyona uzun süreli özellikler verecektir.

Pozitif şarjlı bir fondöten formülü, süsleyici kozmetikte yeni bir görüştür. Seçimimiz, emülsifiyer kullanmaktan uzak durmak için katyonik hidrojel seçmektir. Hidrojel, emülsifikasyondan uzak kalmak için damlacıkların ara yüzeyinde yerleşebilirdi. Bu çalışmada, test emülsiyonların elektrokinetik ölçümlerinin kullanılması iki nedenden dolayı önemliydi: formülün stabilitesi hakkında bilgi veriyordu ve test formülünün cilt üzerindeki absorpsiyon kapasitesini yansıtıyordu.

Tüketicinin bakış açısından, transfer-kantı fondötenler dehidrate eden ve rahatsız olarak gözönünde tutuluyordu. Çalışmamızda, (Z+) formülün nemlendirici potansiyeli, (Z-) ve transfer-kantı formülden daha iyi bulundu. Pozitif şarjlı fondötenin birbiriyle uyumlu nemlendirici potansiyeli, onun yüksek su içeriği ve hidrojin ağda suyu tutmak ve bütün gün boyunca salmak yeteneğine bağlıydı.

KAYNAKLAR

1. Effendy I and Maibach HI. Surfactants and experimental irritant contact dermatitis. *Contact Derm* 1995; 33, 217-25.
2. Balls M, Botham PA, Bruner LH and Spielmann H. The EC/HO international validation study on alternatives to the Draize eye irritation test. *Toxic in Vitro* 1995; 9, 871-929.
3. De Clermont-Gallerande H, Zastrow L and Marsande E. Decorative cosmetic O/W emulsion without emulsifier. WO patent 99/06010. Lancaster Group Gmbh Maniz, 1998.
4. International Commission of Illumination. Recommendations on Uniform Colour Spaces, Colour Difference Equations, Psychometric Colour Terms, CIE Publication No. 15 (E-1.3.1) 1971 / (TC-1.3) 1978. Supplement 2. Bureau Central de la CIE, Paris, 1978.
5. Goddard ED and Leung PS. Electrical properties of skin and hair. 13th IFSCC Congress 1984; 1, 79-95.
6. Printz J and Saintrond A. Zeta potential comparison of two negative and two positive O/W emulsions evaluated for efficiency in several testing methods: TEWL, skin elasticity, corneometer, sensory evaluation. 20th IFSCC Congress, Cannes, Poster 1998; 114, 1-9.
7. Li LC and Tian Y. Zeta potential. In: Encyclopedia of pharmaceutical technology. Swarbrick and JC Boylan, eds. Marcel Dekker Inc, New York, 1997, 16, 429-58.
8. Shaw DJ. Charged interfaces. Introduction to colloid and surface chemistry, 4th ed. Butterworth Heinemann, Oxford, 1992: 174-209.
9. Jérôme R, Leemans L and Teyssie P. Les copolymères séquencés amphiphiles et la stabilisation des systèmes colloïdaux. *Eurocoat* 1995; 2, 71-84.

‡14-18 Eylül 1998'de Fransa Cannes'da 20. Uluslar arası IFSCC Kongresi'nde orijinal olarak sunulmuştur.

*Orijinal İngilizce şeklinden Türkiye Klinikleri tarafından tercüme edilmiştir. Türkçeye tercümesinin doğruluğundan Türkiye Klinikleri sorumludur, Blackwell Science Limited veya Society of Cosmetic Chemists sorumluluk kabul etmemektedir.

Translated by Türkiye Klinikleri Publishing House from the original English language version. Responsibility for the accuracy of the translation in the Turkish language rests solely with Türkiye Klinikleri Publishing House and is not the responsibility of Blackwell Science Limited or the Society of Cosmetic Chemists.