

Reoloji ve Kozmetolojideki Yeri

RHEOLOGY AND ITS ROLE IN COSMETOLOGY

Yasemin YAZAN*

* Prof.Dr., Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Teknoloji AD, Kozmetoloji BD, Bşk., ESKİŞEHİR

Reoloji terimi, Yunanca rheo (=akmak) kelimesinden gelmektedir ve M. Reiner ve E.C. Bingham tarafından bilimsel bir disiplin haline getirilmiştir. Reolojik çalışmalar, kozmetik ürünlerin formülasyonunda, üretiminde ve uygulanmasında çok önem taşır (1).

Reoloji, dış kuvvetler etkisi ile maddelerin nasıl deforme olduklarını ve aktıklarını inceleyen bir bilim dalıdır. Kozmetik ürünün geliştirilme döneminde, reolojik özelliklerin çok iyi tasarlanması gereklidir. Üretim, ambalaj, taşıma, saklama ve tüketicinin kullanımı sırasındaki parametreler bu tasarım sırasında akılda tutulmalıdır. Sonuç olarak, reolojik ölçümler, bir ürünün davranışını ve işlem, formülasyon değişimleri ve yaşlanma fenomeni gibi özelliklerinin önceden saptanmasında kullanılır (2). Bu ölçümler, kimyasal, mekanik ve termal işlemleri ve katkı maddelerinin etkisini izlemek için iyi bir yoldur.

Bir reolojik çalışmada, ilk basamak reolojik verilerin toplanarak, sistemin hangi tip akış davranışı gösterdiğini belirlemektir. Daha sonra, elde edilen verilerin matematiksel modellerden birine uyumu araştırılır. Hesaplanan veriler ve ürün davranışı arasında bir korelasyon kurulabiliyorsa, daha ileriki safhalarda reolojik parametreler ürünün performans ve davranışının belirlenmesinde kullanılır.

Reolojik Tanımlar

Maddelerin veya preparatların reolojik davranışlarını karakterize etmek için, bazı terimleri tanımlamak gereklidir.

Şekil 1'de (2) görüldüğü üzere, x kalınlığına, l_0 uzunluğuna ve w_0 derinliğine sahip bir madde-

nin, alt kısmı sabit tutulup, üst kısmı hareket ettirildiğinde üst tabaka dl uzunluğunda ve dx kalınlığında yer değiştirecektir.

Bir maddeye uygulanan dış kuvvet, *kayma kuvveti* (τ) olarak ifade edilir ve bir yüzey alana (A) düşen kuvvet (F) olarak tanımlanır. Kayma kuvvetinin birimi Pascal'dır (Pa) ve Newton/metre² olarak ölçülür. 1 Pa=10 din/cm²'dir.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad A = l_0 \cdot w_0$$

Kayma gerilimi (γ), kayma kuvvetine bağlı olarak maddenin uzunluğundaki relatif değişimdir ve birimsizdir.

$$\gamma = \frac{l}{l_0}$$

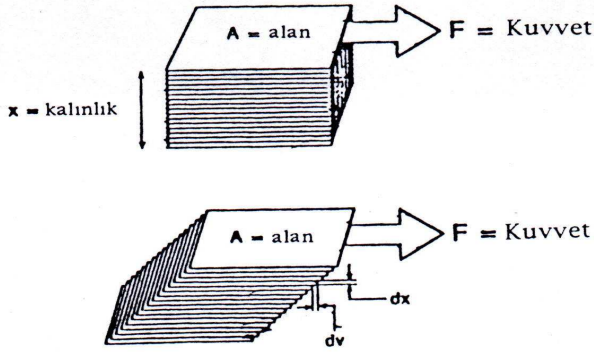
Maddenin deformasyona karşı gösterdiği direnç, kuvvet ve gerilim arasındaki orana eşittir ve bu oran *Young modulus* (G) olarak adlandırılır.

$$G = \frac{\tau}{\gamma}$$

Modulusun birimi Newton/m² veya Pascal'dır.

γ gerilimi, maddenin kalınlığı boyunca değişebilir. Akış laminar ise, maksimum akış hızı üst tabakada olacaktır. Üst tabaka v hızı ile hareket ediyorsa, hız gradyanı *kayma hızı* (ϵ) olarak tanımlanır.

$$\epsilon = \frac{dv}{dx}$$



Şekil 1. Kayma kuvveti altındaki madde.

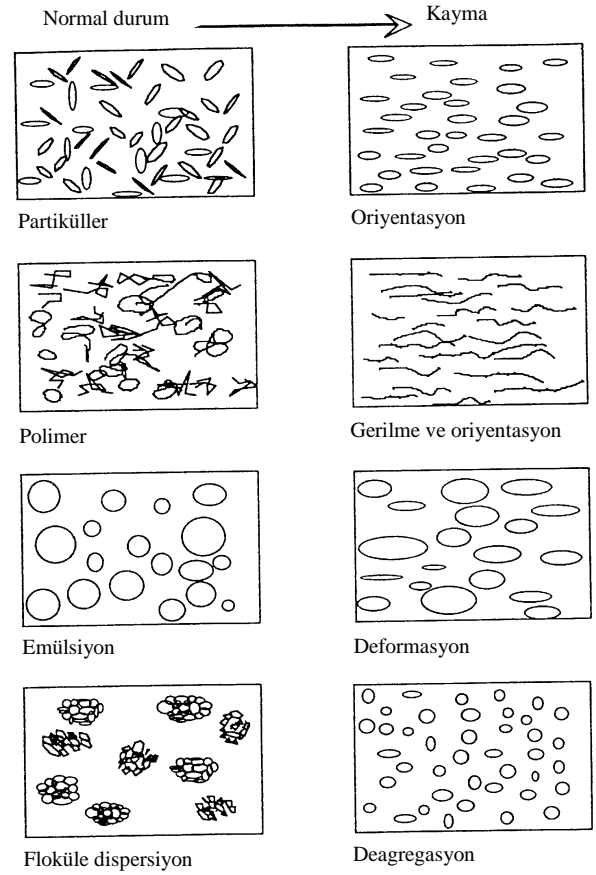
Kayma hızının birimi 1/saniye'dir.

İdeal bir sıvıda, kayma kuvvetinin kayma hızı ile doğru orantılı olduğunu Isaac Newton ortaya koymuştur.

$$\tau = \eta \epsilon$$

Bu eşitlikteki η , *dinamik viskozite* (veya mutlak viskozite) olarak ifade edilir ve maddenin akmaya karşı gösterdiği direncin ölçümüdür. Dinamik veya mutlak viskozite, kayma kuvvetinin kayma hızına bölünmesi ile elde edilir. Newton'a göre, viskozite, Newtonian sıvılar, yani ideal sıvılar için kayma hızından bağımsızdır. Viskozite'nin birimi Pascal.saniye'dir (Pa.s). Viskozite, genellikle centipoise ile ifade edilir ve 1 cps= 1 mPa.s'dir. Viskozite ne kadar yüksek ise, kayma için gerekli kuvvet o derece büyüktür. Kayma da, bir preparatın özel kaplara doldurulması, dökme, yayma, püskürtme, karıştırma, vb gibi fiziksel hareketlerde önem taşır. Viskozite'nin saptandığı durumlarda, ölçümün yapıldığı kayma hızı aralığı ve sıcaklık mutlaka belirtilmelidir. Bu bilgiler olmadan, ölçümün tekrarlanabilirliği olamaz. Bazı maddelerin viskozitesi, kayma hızından etkilenmez, bazılarının kayma hızı arttıkça artar, bazılarının ise düşer. Birçok kozmetik ürünün viskozitesi, geniş kayma aralığında ölçülür ve *viskozite profilleri* elde edilir (1, 3-6).

Verim değeri, akışı başlatmak için gerekli minimum kuvvet olarak tanımlanır. Yüksek verim değerine sahip maddeler, yerçekimi etkisi ile ak-



Şekil 2. Normal Durumda ve Kayma Etkisi Altında Dispersiyonlar

mazlar ve sıvı görünümünde değillerdir. Oysa, düşük viskoziteye sahip olabilirler.

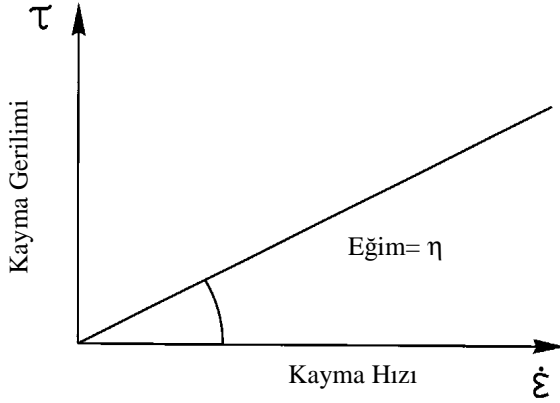
Akış Tipleri (1, 3-7)

Kozmetik alanda geçerli olan birçok farklı akış tipi vardır. Kayma hızındaki değişime bağlı olarak viskozitede değişim olmaz ise, bu akışa *Newton akış* adı verilir. Kayma hızındaki artış ile viskozite değişimi gösteren sistemler ise *Newton olmayan* olarak tanımlanır. Kayma etkisinde kalan dispersiyonlar Şekil 2'de şematik olarak gösterilmiştir (8).

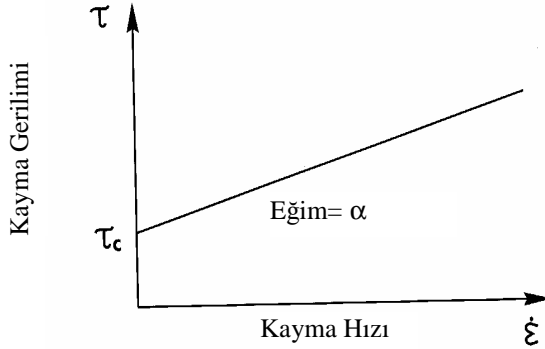
Kayma hızındaki artışa bağlı olarak kayma gerilimindeki değişimi gösteren eğrilere *akış eğrisi* (*akış profili*) adı verilir.

Newton Akışı

Su, çok seyreltik emülsiyon ve süspansiyonlar ve bazı yağlar bu tip akış gösterirler. Newton akışına ait akış eğrileri Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. Newton akış eğrileri



Şekil 4. Bingham Akış Eğrisi

Newton olmayan Akış Tipleri

Kayma hızına, zamana ve kayma gerilimine bağlı olarak viskozitede değişimin görüldüğü akış tipleridir.

Plastik Akış

Verim değeri gösteren ve bu değerin üzerindeki kayma hızı değerlerinde viskozitede düşme görülen akış tipidir.

a. Bingham Akış

$\tau = \tau_c + \eta \dot{\epsilon}$ eşitliği ile gösterilen bu akışın akış eğrisindeki eğim plastik viskoziteyi verir. τ_c ise, verim değeridir. Bu akışa ait eğri Şekil 4’de gösterilmiştir.

Bingham akış gösteren maddeler, kendi başlarına akmaya başlamazlar. Verim değeri aşıldıktan sonra ise Newtonian akış gösterirler.

b. Casson Akışı

Bu tip akışta da, akışın başlayabilmesi için bir eşik değeri vardır. Ancak eşik değeri aşıldıktan sonra Newtonian akış görülmez. ideal olmayan bir plastik akış gösteren Casson modeli aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır:

$$\tau = \tau_c + \eta \dot{\epsilon}$$

Akış profili ise Şekil 5’de gösterilmiştir.

İdeal veya değil, tüm plastik sistemlerde, kayma hızı arttıkça, viskozitede düşme görülür.

Psödoplastik Akış

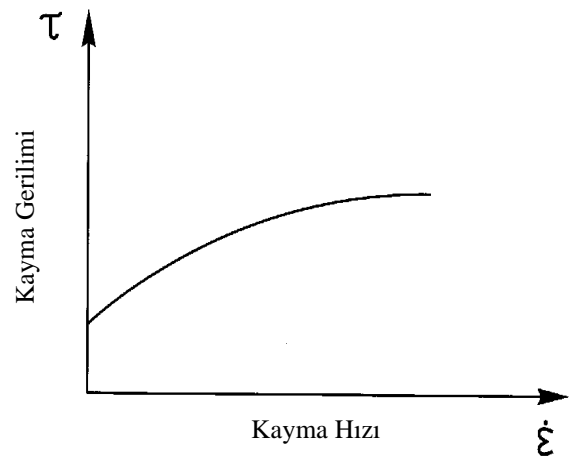
Viskozitenin artan kayma hızı ile azaldığı, ancak biçimsel değişimin sıfır noktasından başladığı akış tipidir.

$\tau = k \dot{\epsilon}^n$ eşitliği ile gösterilen psödoplastik akışta, n akış indisi, k ise dayanıklılık katsayısıdır. n=1 olunca, akış Newtonian’dır. Bu akış tipini gösteren maddeler, dururken bir ağ yapısı oluştururlar. Kayma kuvveti ile bu yapı parçalanır ve “kaymaya bağlı incelme” görülür. Emülsiyonlar, dispersiyonlar ve süspansiyonlar bu akışı gösteren sistemlere örnek olarak verilebilir. Şekil 6’da psödoplastik akışa ait profiller gösterilmiştir:

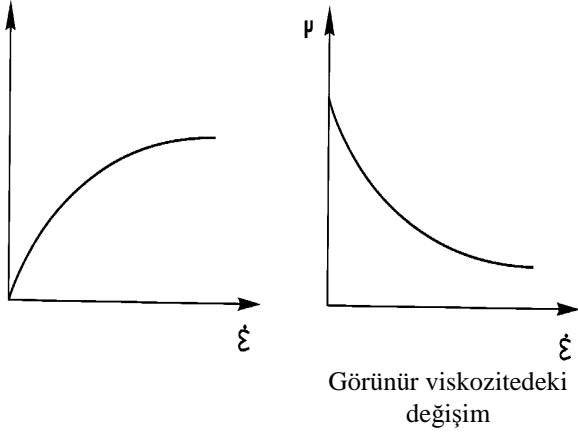
Deneysel çalışmalarda bu profil genellikle log-log koordinatlarında gösterilir (Şekil 7).

$$\log \tau = \log k + n \log \dot{\epsilon}$$

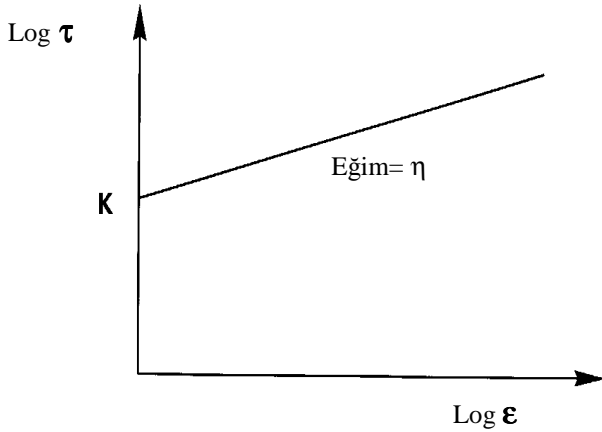
Bu eğrinin (Şekil 7) eğimi direkt olarak n’i ve kesişim noktası da k’yı verir.



Şekil 5. Casson Akış Eğrisi



Şekil 6. Psödoplastik Akış Eğrileri



Şekil 7. Log-Log Koordinatlarda Psödoplastik Akış Eğrisi

Dilatan Akış

Bazı derişik süspansiyonlar ve badem çözeltilerinde olduğu gibi, artan kayma hızı ile viskozitede artışın görüldüğü akış tipidir. Psödoplastik akışın tersine burada “kaymaya bağlı kalınlaşma” görülür (Şekil 8). Bu fenomenin açıklanması şöyledir: çok sayıda partikülün bir çözücü içinde disperse olduğu ortamda, partiküllerin birbirine çok yakın olduğu veya çözücünün lubrikan rol oynadığı durumlarda, her partikül, sıvı film ile kaplanacaktır. Ancak, partikül sayısı partiküller arası boşlukları dolduracak kadar yeterli değildir. Karıştırma, bu film tabakalarının parçalanmasını uyarır; partiküller ıslanınca hacim yükselir. Karıştırılan sistemin hacmindeki artış dolayısıyla sıvı

olarak nitelendirilmesi, viskozite artışı ile eşdeğer önem taşır.

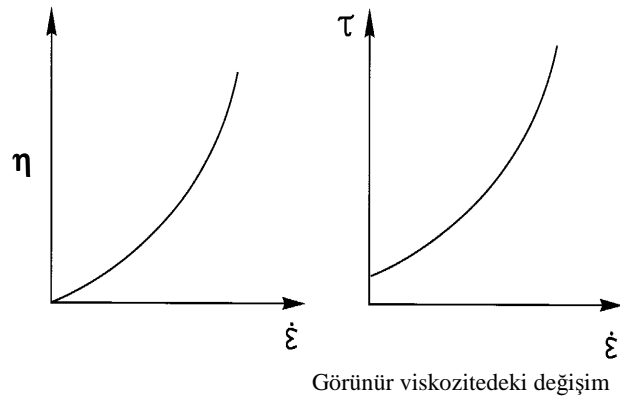
Tiksotropi (Reolojik Özelliklere Zamanın Etkisi)

Kaymaya bağlı incelmeye gösteren maddelerde, ağ yapısı parçalanır ve sistemin viskozitesi azalır. Kayma kuvveti ortadan kaldırıldığında, belli bir zaman içinde başlangıç koşullarına dönülür. Bu davranış, akış eğrisi, artan kayma hızının (*yukarı çıkan eğri*) ve daha sonra azalan kayma hızının (*aşağı inen eğri*) fonksiyonu olarak çizildiğinde ortaya çıkar. Kayma hızı azaldığında, yapı zaman içinde tekrar toparlanır ve viskozite başlangıçtaki değerine döner. Eğer bu toparlanma, su bazlı sistemlerde olduğu gibi hızlı ise, *aşağı inen eğri*, *yukarı çıkan eğri* ile çakışacaktır. Organik çözücü bazlı sistemlerde olduğu gibi, sistemin toparlanması yavaş olursa, *aşağı inen eğri*, *yukarı çıkan eğri*'nin altında olacaktır. Dolayısıyla, tiksotropi terimi, kaymaya bağlı olarak düşük viskozite gösteren ve belirli süre içinde başlangıçtaki yapısına geri dönen sıvı veya yarı-katı sistemler için kullanılır (Şekil 9). Bu etki, karıştırma süresine ve kayma ortadan kaldırıldığında tekrar eski durumuna dönme süresine bağlı olarak ortaya çıkar (9).

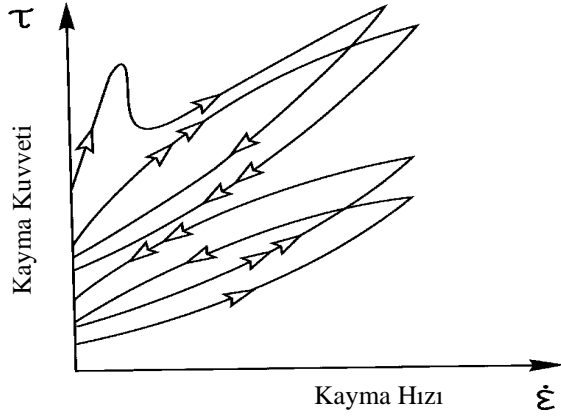
Kayma kuvveti, kayma hızının fonksiyonu olarak çizildiğinde, her iki eğri arasında kalan alan, maddenin ağ yapısını parçalamak için gerekli enerjili tanımlar ve birimi enerji/hacim'dir.

$$A = \tau_i \epsilon_i \text{ (yukarı)} - \tau_j \epsilon_j \text{ (aşağı)}$$

$$= N/m^2 \cdot 1/s = N \cdot m^{-1/s} / m^3 = \text{enerji/hacim}$$



Şekil 8. Dilatan Akış Eğrisi



Şekil 9. Tikstotropik Akış Eğrileri

Bu iki eğri arasında kalan alana “hyteresis loop” adı verilir ve tikstotropi derecesini ölçmek için kullanılabilir. Genellikle, “hyteresis loop” ne kadar büyük olursa, madde o derece tikstotropik davranış gösterecektir (10).

Tikstotropinin geçerli olduğu diğer durumlar şunlardır:

- *Negatif tikstotropi.* Tikstotropinin tersidir. Gerilim altındaki maddenin görünür viskozitesi zaman içinde yükselir.

- *Reopeksi.* Karıştırma ile katılaşmayı açıklar. Kayma kuvveti uygulanan maddenin viskozitesi artar ve kuvvet kalktığı anda orijinal viskozitesine dönerse, madde *reopektik*'tir. Bu durumda, *aşağı inen eğri, yukarı çıkan eğrinin* üzerinde yer alır.

- *Kısmi tikstotropi veya reolojik yıkım.* Viskozite ya kısmen geri döner veya hiç geri dönmez.

Tikstotropik davranışın açıklanmasında kullanılan en basit model "Moore Modeli" dir (9). Bu modelde, viskozite yapısal parametre olan λ ile değerlendirilir, ve zamana-bağlı davranış λ için hız eşitliği ile açıklanır. Tikstotropik madde, ilk halinde iken:

$$\lambda = 1 \quad \text{ve} \quad \eta = \eta_{\infty} + c$$

Tamamen parçalandığında ise:

$$\lambda = 0 \quad \text{ve} \quad \eta = \eta_{\infty}$$

Burada λ , yapısal parametre; η , viskozite; η_{∞} , sonsuz kayma viskozitesi; c ise viskozitenin nicelik farkıdır.

Maddenin tikstotropik davranışını açıklamak için Moore Modeli yetersiz kalırsa, Cross modeli, Worall-Tuliani eşitliği ve bunların birleştirilmesi ile elde edilen daha karmaşık modeller kullanılabilir (9).

Bir sistemin reolojik özelliklerine zamanın etkisini incelemek için kullanılan bir başka yöntem, farklı kayma hızlarında, zamanın fonksiyonu olarak, kayma gerilimindeki değişimi saptamaktır. Herbir kayma hızında, kayma gerilimi bir tepe değere ulaşır ve daha sonra denge düzeyine doğru düşer. Kayma geriliminin tepe değeri, eğriyi sıfır zamanına ekstrapole ederek bulunabilir ve her kayma hızındaki hız sabitesi saptanabilir (1,11).

Sistemlerin zamana bağlı davranışını incelemek için daha karmaşık bir yaklaşım, ‘tikstotropik yıkım katsayısı’ nı hesaplamaktır (3). Bu tek değer, tikstotropi veya reopeksinin derecesini gösterir. Önce, belirli aralıklarla, viskozite değerleri zamanın logaritmasına karşı grafiğe geçirilir. Bu grafik genellikle doğru verir. Daha sonra aşağıdaki eşitlik uygulanarak ‘katsayı’ hesaplanır:

$$T_b = \frac{St_1 - St_2}{\ln(t_2/t_1)} \cdot F$$

Burada, St_1 , t_1 dakikasındaki viskozite; St_2 , t_2 dakikasındaki viskozite; F , kullanılan alete ait faktördür.

Tikstotropik davranış eğrileri bazen sıvıların jelleşme noktalarını önceden belirlemek için kullanılır. Zamana karşı $1/\text{viskozite}$ grafiğe geçirilerek viskozite değerinin 100 olduğu kesişim noktasından jelleşme noktası okunabilir. Jelleşmeyen sıvılar dik eksene asimptotik olacaktır. Bir diğer yöntemde de, viskozitenin logaritması zamana karşı grafiklenir. Elde edilen doğrunun eğimi ne kadar dik ise, jelleşme olasılığı o derece yüksektir.

Sıcaklığın Etkisi

Sistemlerin viskozitesi, moleküllerinin dizilişlerine bağlı olduğuna göre, sıcaklıktaki değişim, yapıyı ve dolayısıyla sistemin viskozitesini etkileyecektir. Genellikle, sıcaklık arttıkça, viskozite düşer.

İki farklı sıcaklıkta viskoziteyi ölçerek, Arrhenius eşitliği yardımı ile viskozitenin sıcaklığa bağımlılığı saptanabilir (1).

$$\eta = Ae^{(B/T)}$$

Bu eşitlikte, $A = \eta e^{(B/T_1)}$; $B = (T_1 \cdot T_2 / T_1 - T_2) \cdot \ln(\eta_2 / \eta_1)$; T_1 , η_1 viskozitesinin ölçüldüğü mutlak sıcaklık; T_2 , η_2 viskozitesinin ölçüldüğü mutlak sıcaklıktır. Viskozitenin logaritması, $1/T$ 'nin fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde, bir doğru elde edilir ve eğimden aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanabilir.

Viskozite üzerine sıcaklığın etkisi, üretim, saklanma veya tüketim sırasında sıcaklığa maruz kalacak ürünler için önem taşır.

Kinematik Özellikler

Seyreltik çözeltiler için, sistemin yerçekimi kuvvetine bağlı olarak ölçülen akış süresi çözücünün akış süresiyle karşılaştırılarak, viskozite saptanır (1). Kinematik viskozite (ϑ) yerçekimi kuvvetini göz önüne alır ve $\vartheta = \eta / \rho$ olarak tanımlanır. ρ , maddenin yoğunluğudur. Kinematik viskozitenin birimi stokes (St) (cm^2/s) veya centistokes (cSt) (mm^2/s)'dur. Bu ölçümler, maddenin Newtonian olması durumunda geçerlidir.

Seyreltik çözeltilerin viskozitesi genellikle, moleküllerin sıralanışını tahmin etmek için kullanılır. Düşük konsantrasyonlarda, moleküller içi etkileşim azaldığından ölçümde yalnızca çözücü-çözünen etkileşimi belirlenir. Bu durumda, relatif viskozite (η_{rel}) olarak tanımlanan, belirli hacim çözeltinin akış süresinin (t) eşit hacimdeki çözücünün akış süresine (t_0) oranı ölçülür.

$$\eta_{rel} = t / t_0 = \eta / \eta_0$$

Spesifik viskozite (η_{sp}) :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel}^{-1}$$

Azalmış viskozite (η_{red}):

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / C$$

olarak tanımlanır. Bu eşitlikteki C, çözünenin $\text{g}/100 \text{ cm}^3$ biriminden konsantrasyonudur.

İntrinsik viskozite, $[\eta]$, azalmış viskozitenin $C=0$ 'a ekstrapole edilmesi ile bulunur:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / C = \lim_{c \rightarrow 0} \ln \eta_{rel} / C$$

İntrinsik viskozite önemli bir özelliktir çünkü çözücü ve çözünen arasındaki etkileşimi tanımlar.

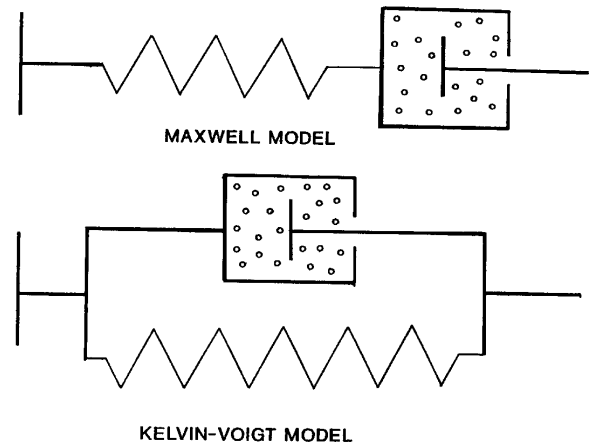
Dinamik Özellikler

Birçok maddenin akışı, tek bir model ile açıklanamaz. "Viskoelastik" olarak tanımlanan bu maddeler için, sistemin elastik ve visköz bileşenlerinin durumu incelenmelidir.

Viskoelastisite

Birçok maddenin akışı yukarıda sözü edilen modellerden biri ile açıklanamaz. Emülsiyonların reolojik davranışı damlacıkların etkileşme kuvvetlerini anlamak için yardımcı olur. Damlacıklar arasında kolloidal etkileşme sonucu, üç-boyutlu ağ yapısı söz konusu olabilir. Bu ağ yapısı, enerji stoklama yeteneğine sahiptir. Dolayısıyla, sıvı özelliklerine ilaveten elastik katı özellikleri de kazanır (12, 13).

İdeal elastik bir madde, uygulanan tüm enerjiyi saklar ve geri verir. İdeal visköz madde ise, tam tersine, uygulanan enerjiyi emer ve kaybeder. Gerçek maddeler, her iki özelliği birleştirerek viskoelastik davranış gösterirler. Bu davranışı anlamak ve ölçmek için modeller geliştirilmiştir. En iyi bilinen iki model, Şekil 10'da gösterilmiştir (14).



Şekil 10. Viskoelastik davranışın iki modeli

Maxwell modeli, visköz akış gösteren elastik bir maddeyi tanımlamak için kullanılır. Bu model, sabit gerilim altında, zamanın fonksiyonu olarak kuvvetteki değişimi açıklar. Kelvin-Voigt modelinde ise, başlangıçta enerjide visköz kaybın ardından, elastik enerji, örneği hareket ettirir. Bu model de sabit kuvvet altında zamanın fonksiyonu olarak gerilimdeki değişimi, yani "sürünmeyi" açıklar. Her iki test de statik ölçümlerdir (14). Genellikle dinamik ölçümler osilasyon şeklinde yapılır. Bu ölçümler için sinüzoidal etki gösteren koni-tabla, paralel-tabla veya merkezi silindirik geometrisi kullanılır. Deneysel olarak, düşük deformasyon için kuvvetin sabit tutulması, yüksek deformasyon için ise gerilimin sabit tutulması tercih edilir (15).

Maddelerin viskoelastik özellikleri genellikle düşük deformasyonda incelenir. Böylece yapısal parçalanmanın önüne geçilmiş olur. Oysa, tiksotropiyi veya kaymaya bağlı incelmeyi incelemek için yüksek deformasyonlara ihtiyaç vardır.

"Sürünme" analizinde düşük deformasyonlar kullanılarak, süspansiyonlarda tanecik agregatları ayrılmadan, jellerin ağ yapısı parçalanmadan ve polimerlerin yapısındaki kuvvetler bozulmadan, viskoelastik ölçümler yapılabilir (16).

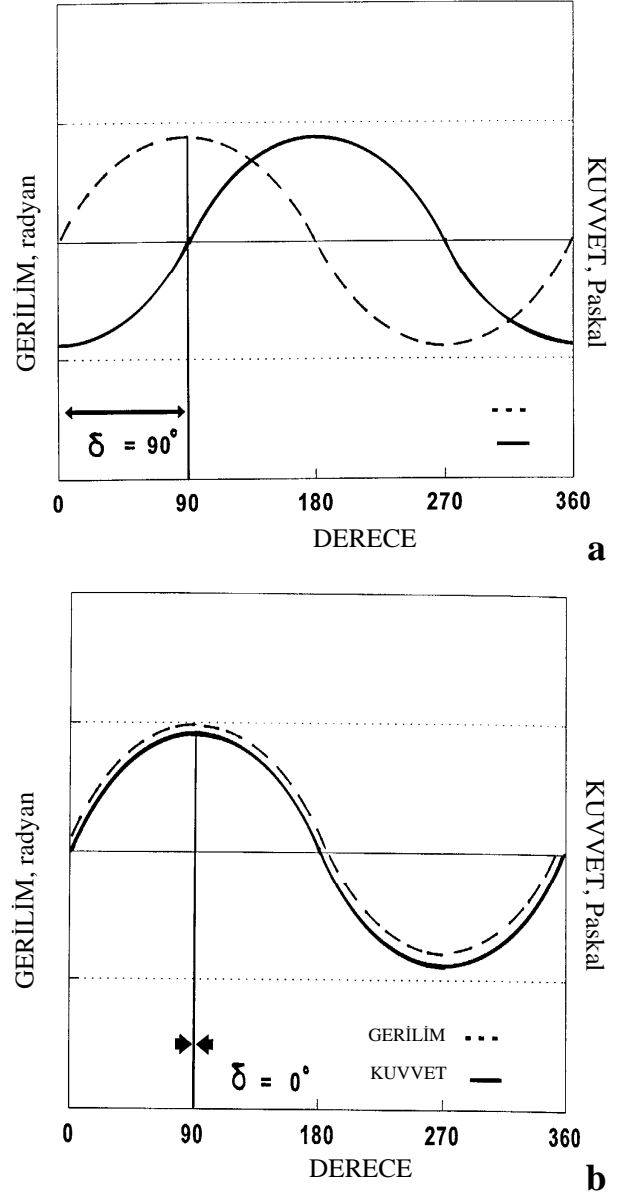
İdeal elastik bir madde için, kuvvet yalnızca deformasyon derecesine bağlıdır ve faz kayması, δ , sıfıra eşittir (14). İdeal viskoz madde için ise, kuvvet, deformasyon hızına bağlıdır. Osilasyon sırasında, maksimum gerilim değerinde hız sıfır ve δ , 90° 'dir (14). Viskoelastik maddelerin hem elastik hem de viskoz bileşikleri olacağından, faz kayması 0° ve 90° derece arasındadır. Madde ne kadar elastik ise, δ sıfıra yaklaşacaktır. Tam tersine, madde ne kadar viskoz ise, δ , 0 derece 90° 'ye yakın olacaktır (Şekil 11 a, b).

Osilasyon çalışmalarında, sinüzoidal olarak uygulanan kuvvet (gerilim) altında gerilim (kuvvet) değişimi aşağıdaki eşitlikle tanımlanır:

$$T = T_0 \cos \omega t$$

$$E = E_0 \cos (\omega t - \delta)$$

Bu eşitliklerde, T ve E_0 , kuvvet ve gerilimin maksimum değerleri; ω , açısal hız, $2 \pi N$ ve N



Şekil 11. a) İdeal Elastik; b) İdeal Visköz Maddelerin Osilasyonu

gerilim frekansı; t, zaman ve δ kayma kuvveti ve kayma gerilimi arasındaki faz açısıdır.

Reolojik davranışı açıklayan temel viskoelastik parametreler (10,11,14,17):

Emülsiyonun elastik komponenti olan

$$\text{saklama modülü: } G' = \frac{T_0 \cos \delta}{E_0}$$

ve viskoz komponenti olan

$$\text{kayıp modulusu: } G'' = \frac{T_0 \sin \delta}{E_0}$$

Kaybedilen enerjinin, saklanan enerjiye oranı,

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

G^* , sertlik modulusu veya kompleks modulus,

$$G^* = \frac{T_0}{E_0}$$

deneysel olarak tork adıyla ölçülür.

Bir emülsiyon için, sabit açısal hız, ω , altında, artan gerilimin fonksiyonu olarak G^* ölçülürse, lineer viskoelastik bölge veya platoya ulaşılacaktır. Gerilimin daha da arttırılması yapıyı parçalayacaktır. Lineer viskoelastik bölgenin yeri ve boyutu emülsiyonun yapısının dayanıklılığının ölçümüdür.

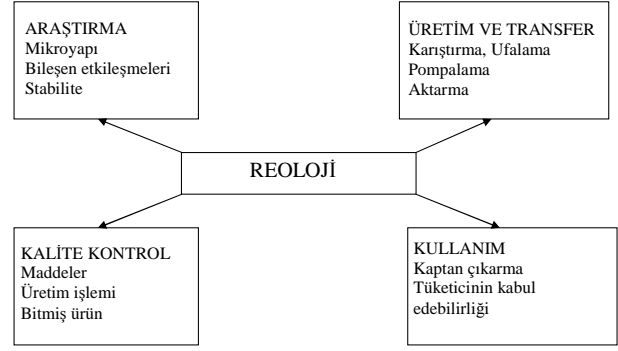
Açısal hız ve gerilim sabit tutularak, modullardan herhangi biri zamana karşı grafiğe geçirildiğinde yapıdaki değişimler (ör. sıcaklık değişimlerinde, kimyasal tepkime sırasında) gözlenebilir (14).

Reolojinin Kozmetolojideki Yeri

Kozmetik hammaddelerinin yanısıra bitmiş ürünün de reolojik olarak değerlendirilmesi son yıllarda önem kazanmıştır. Üretim, ambalajlama, dağıtım ve saklama sırasında ortaya çıkabilecek koşulların karşılanabilmesi reolojik çalışmalarla mümkün olabilmektedir. Ürünün reolojik özelliklerinin karakterize edilmesi ve bu özelliklerinin düzeltilmesi ile, tüketicinin beklentileri olan stabilite, kıvam, uygulanabilirlik ve uygun görünüm belirledebilmektedir.

Kozmetik araştırma ve geliştirmede reolojik analizin yeri Şekil 12'de şematik olarak gösterilmiştir (8).

Kozmetolojide kullanılan sıvı sistemler Newtonian sıvı olarak ele alınırken, losyon veya kremler daha karmaşık reolojik özellikler gösterirler (18). Emülsiyon olarak uygulanan kozmetik kremlerin reolojik davranışı, hem istenilen viskoziteye sahip olması, hem de bu viskozitenin raf ömrü boyunca sabit kalması açısından önemlidir.



Şekil 12. Araştırma ve Geliştirmede Reolojinin Önemi

Emülsiyonun viskozitesi bir çok parametreye bağlıdır (19):

- dış (devamlı) fazın viskozitesi, η_0
- iç fazın hacim konsantrasyonu, Q
- damlacık boyutu
- damlacık boyutu dağılımı
- damlacık agregasyonu
- yüzey etkin maddenin kimyasal özellikleri
- yüzey etkin maddenin konsantrasyonu

S/Y ve Y/S ve S/Y/S emülsiyonları ile yapılan çalışmaların sonuçları, "iyi" bir kozmetik kremi kaymaya bağlı inceltme ve düşük verim değerine sahip olacağını ve elastik davranışın baskın olduğunu göstermiştir (20-22). Yüzey etkin madde, emülsiyondaki damlacık boyutunu belirler. Damlacık çapı, λ , ile iç fazın spesifik yüzeyi, δ , doğru orantılıdır. Diğer taraftan, bu ilişki damlacık-damlacık etkileşmesi ve emülsiyon viskozitesi, η , ile doğrudan ilişkilidir (19).

$$S = (\eta + B) / K$$

$$B = 6K / x - \eta_x$$

Burada, S= spesifik yüzey; η = emülsiyonun viskozitesi; K= sabite (S değiştikçe, viskozite değişim hızı); x= damlacık çapı; η_x = x çaplı damlacığa sahip emülsiyonun viskozitesi ve B= sabite'dir.

Buna ek olarak, emülsiyon viskozitesinin damlacık boyutu dağılımına bağımlı olduğu saptanmıştır. Dağılım spektrumu genişledikçe, emülsiyon viskozitesi düşer (19).

Yarı-katı emülsiyonların özellikleri devamlı fazda olan viskoelastik jel ağın varlığına bağlıdır. Bu ağın oluşumu ise yüzey etkin maddenin sulu çözeltisi ile uzun zincirli alkollerin etkileşimi ile olasıdır. Bu durumda, damlacık boyutu dağılımından ziyade, viskoelastik ağ yapının kararlılığı emülsiyonun görünümünü ve reolojik özelliklerini belirler (23,24). Devamlı fazın viskozitesi ise emülgatör varlığından etkilenir. Dolayısıyla, doğru emülgatör seçimi çok önemlidir (25). Seyreltik emülsiyonlarda, emülgatör konsantrasyonu, devamlı fazın viskozitesini, dağılan fazın damlacık iriliği ve dağılımından çok daha fazla etkiler. Y/S emülsiyonlarında, doğal emülgatörlerin bozunması ve noniyonik veya iyonik emülgatörlerin kimyasal geçimsizliği, emülsiyonun reolojisinde büyük değişimlere yol açabilir. S/Y emülsiyonlarında da kalsiyum sabunu yapısındaki emülgatörlerin hidrolizi benzer şekilde etkiler (14). Yapılan bir çalışmada, emülsiyon stabilitesinin, yüzeyler arası reolojik ölçümlerle saptanan yüzey elastisite ve viskozite değerleri ile ilişkili olduğu belirlenmiştir (14,26).

Kararlı bir emülsiyon oluşturulduktan sonra, reolojik özellikler bazı katkı maddeleri ile iyileştirilebilir (27-32). En yaygın uygulama, ortamın kıvamını arttırıcı ajanlar kullanarak tiksotropinin oluşturulmasıdır. Y/S emülsiyonlarında başvurulan bu uygulama sonucu, sulu fazda polimer bir ağ oluşarak, hem tüketicinin beklentileri karşılanmış olur, hem de özellikle yüksek sıcaklıklarda damlacıkların koalesansı önlenmiş olur. Diğer taraftan, kıvam arttırıcı ajanlar kullanıldığında, şiddetli bir elektrolit duyarlılığı ve üretimde güçlük ortaya çıkar (19).

Karıştırma işlemi, kozmetik emülsiyonların hazırlanmasında temel işlemlerden birisidir. Bu işlem sırasında ortama bir enerji girişi söz konusudur. Enerjinin miktarı ve verilmiş süresi de viskoziteyi etkileyecektir (33). Yeni bir kozmetik ürün geliştirirken, karıştırma ve ürün reolojisi arasındaki ilişkiye dikkat etmelidir. Laboratuvar ölçeğindeki turbulan karıştırma, endüstriyel ölçekte neredeyse laminar akışa neden olacak düzeyde olabilir. Bu da, ürünün reolojik özelliklerini fazlasıyla etkileyecektir. Karıştırıcının tasarımında, çapının, hızı-

nın ve ürün yoğunluğu ve viskozitesinin gözönüne alınması gerekmektedir. Viskozitesi düşük bir ürün için, gerekli gücü sağlamak üzere N^3D^5 (N= karıştırıcı rpm'i; D= karıştırıcı çapı) iken, yüksek viskoziteli ürün için, N^2D^3 'dür. Bu ilişkilerden görülebileceği üzere, karıştırıcı çapı, karıştırma için gerekli kuvvetin sağlanmasında daha etkindir. Ancak, karıştırıcı çapının, karıştırma kabının çapına oranının da karıştırma verimini etkilediği bilinmelidir (33).

Kozmetik bir kremin hazırlanması için ısıtma/soğutma işleminin ardından, kaplara doldurma yapılabilmesi için, ısıtılarak viskozitesi düşürülür. Bitmiş ürün viskozitesine, soğutma işleminin dağıtma iriliğine oranı ve etkisi, ısıtma işleminden daha fazladır.

Kozmetik emülsiyonların işlemlerinin hangi nedenlerle (katı ve çözünmeyen sıvıların bir başka sıvı içinde dağılan parçacık ve damlacıkların küçük, tekdüze iriliğe getirilmesi ve tekdüze dağıtılması, stabilitenin ve viskozitenin arttırılması) ve hazırlama işleminin hangi basamağında yapılacağı da bitmiş ürün viskozitesini etkiler.

Sonuç olarak, karıştırma, ısıtma, soğutma, homojenizasyon gibi temel işlemlerin uygun şekilde uygulanması ile başarılı bir ürüne ulaşılır. Reolojik özellikleri tam olarak belirlenmiş olan bir emülsiyonun endüstriyel ölçekteki davranışını tahmin etmek olasıdır. Örneğin, viskoziteye karşı kayma kuvveti grafiğe geçirildiğinde, emülsiyon bir verim değeri gösterirse, yani yüksek derecede kaymaya bağlı incelmeye var ise, üretim sırasında yerçekimi ile akmasında problemler beklenebilir. Benzer şekilde, kayma etkisi ile tersinir olmayan bir viskozite kaybı varsa, kaplara doldurma ve taşınma sırasında da viskozite kaybı olabilir (14).

Reolojik teknikler, kozmetik preparatın cilde uygulanma koşullarını belirlemek için kullanılır. Topik olarak uygulama işleminde dört basamak gerçekleşir: (a) belirli miktarın kaptan çıkarılması, (b) cilt üzerinde ilk etki hissi, (c) cilt üzerinde yayılma ve yayılma sırasındaki his, (d) ciltte kalıntıların uyandırdığı his (34). Bunlardan (b) ve (c), ürünün kıvamını ve yayılabilirliğini gösteren parametrelerdir. Kıvam, düşük kayma hızında saptan-

nırsa, verim kuvveti ve viskoelastik özelliklerle korele edilebilir. Yayılabilirlik ise daha yüksek kayma hızında saptanır. Bu kayma hızları 10^2 ve 10^5 sn^{-1} aralığındadır. Yayılma sırasındaki kayma hızı, sn^{-1} , aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (34):

$$\text{Kayma Hızı} = V/d$$

Burada V, uygulanan ürün örneği ile cilt arasındaki relatif hız (cm. sn^{-1}); d ise uygulanan örneğin kalınlığıdır (cm). Topik uygulama anında, d'nin tahminindeki günlük kayma hızı koşullarının da belirlenmesini de güçleştirir.

Kozmetik bir ürünün değerlendirilmesinde kullanılan subjektif verilerin kullanımı dört şekilde yapılabilir (35).

(1) Duyumsal tanım. Emülsiyon veya sıvı sistemlerin kayganlığının, viskozitesinin, yağ durumunun duyu sonuçları.

(2) Psikofiziksel derecelendirme. Duyumsal sonuçların fiziksel ölçümlere olan korelasyonu.

(3) Tüketicinin beğenisi. Prototip formülasyona veya bitmiş ürüne tüketicinin beğeni cevabı.

(4) Ürün optimizasyonu. Panelistlerin ürünü duyumsaması ile ürünü tekrar formüle etmek.

Psikokimyasal derecelendirme, formülasyondaki maddelerin ilişkilerini belirlemeden öte, miktarlarının belirlenmesini de sağlar. Scott Blair, 1966'da, subjektif verilerle, kıvamın enstrümental ölçümü arasında bir ilişki ortaya koymuştur (14):

$$S = kl^n$$

Burada, S, duyumsal ölçü; l, enstrümental ölçümlerden elde edilen fiziksel ölçü; n, büyüme hızını yönlendiren katsayı, k ise çarpan'dır. Stevens, 1962' de viskozitenin etkilediği bu katsayının 0.4 ve 0.5 arasında olduğunu rapor etmiştir (14,33). Bu demektir ki, iki enstrümental ölçüm arasındaki fark, subjektif ölçüm farkı ile aynı oranda değildir. Örneğin, sıvı parafin ile yapılan bir çalışmada, kıvam için saptanan duyumsal verilerle verim noktasının logaritması arasında; ve yayılabilirlik için saptanan duyumsal veriler ile 400 s^{-1} deki viskozitenin logaritması arasında doğrusal korelasyon bulunmuştur (34).

Sıvıdan yarı-katıya kadar 16 adet lipofilik formülasyonun reolojik davranışı ile yayılabilirlik özellikleri arasındaki ilişkinin incelendiği çalışmada, ürünün ciltte yayılması sırasındaki reolojik koşullar için bir master eğri (kayma hızı/kayma kuvveti) çizilmiş ve bu eğri üzerinde tüketicinin tercih ettiği bölge belirlenmiştir (34).

Reolojik Değerlendirme Yöntemleri

Reometreler, farklı sistemlerin kalite kontrol, işlem, uygulama ve araştırma-geliştirme sırasındaki reolojik özelliklerini belirlemek için kullanılırlar. Gözle yapılan reolojik kontrollerden bu yana, reolojik analiz için bir çok alet geliştirilmiştir (1,6,11,35-40).

Kullanılan en eski reometreden başlamak üzere reolojik değerlendirmelerde kullanılan aletler ve kullanılış prensipleri aşağıda özetlenmiştir:

1. Kabarcık ve kap viskometreleri

Kabarcık viskometresinde, kapalı bir cam tüp içine konan sıvı aşağı doğru giderken, yukarı çıkan hava kabarcığının yükselme hızı direkt olarak kinematik viskoziteyi verir. Bu prensip ile çalışan viskometreye örnek, BYK-Gardner kabarcık viskometresidir.

Kap viskometresinde ise belli ölçülere sahip bir kabın altında bir delik vardır. Bu kabın boşaltılmaya başlanmasından itibaren bilinen hacim sıvının delikten geçerek kabın tamamen boşalması için gerekli süre viskoziteyi verir. Madde, kayma hızındaki değişimlere duyarlı ise, bu ölçüm anlamsız olur. Tipik kaplar Ford kabı ve Zahn kabıdır.

2. Düşen-bilya/Düşen-çubuk viskometreleri

Maddenin dolu olduğu bir tüp içinde, boyutları belirli bilya veya çubuğun aşağı inme süresi ile viskozite orantılıdır. Bu viskometre, ancak Newtonian sıvılar için kullanılabilir. J&L Irving-Park bu prensip ile çalışan viskometredir.

3. Kapiler viskometreler

Sıvı, boyutları bilinen bir kapiler içinden geçirilir. Viskozite, geçme süresi ile ilişkilidir. Temel olarak Hagen-Poiseuille eşitliği kullanılır:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8VL}$$

η = viskozite

r= kapilerin yarıçapı

P= basınçta azalma

V= sıvının hacmi

t= akış süresi

L= kapilerin uzunluğu

Bu eşitlik, laminar ve izotermal bir akış için geçerlidir. Kapiler viskometresi, Newtonian sıvılar ve seyreltik çözeltiler için kullanılabilir ve tek-nokta ölçümü yapar.

Yüksek-basınçlı kapiler viskometrede ise, akışı sağlamak için basınç uygulanır.

4. Penetrometre

Çok visköz maddeler için kullanılan penetrometre, madde içine giren ters bir koniden oluşur. Farklı şekil, biçim ve ağırlıktaki koninin madde içine girebildiği derinlik mm olarak ölçülür.

5. Rotasyonel reometreler

Örneğin, döndürülerek, uygulanan kuvvete olan cevabın ölçülmesi esasına dayanan bu reometrelerde, viskozitesi 10^{-7} Pas'dan 10^8 Pas'a kadar olan maddelerin viskoziteleri ölçülebilir. Baroid FANN, Brabender RHEOTRON, Haake Rotovisco, Mettler-Toledo Rheomat 115 ve Physica Viscolab bu ilke ile çalışan ticari reometrelerdendir.

Basit rotasyonel viskometreler, sıvının içinde bir paletin dönmesi için gerekli kuvveti ölçen *Stormer viskometresi*; yüksek kayma hızlarındaki viskoziteyi ölçen *ICI viskometresi*; belli hacimdeki sıvı içinde belli hızda dönen ve geometrisi bilinen bir paleti döndürmek için gereken kuvveti ölçen *Brookfield viskometresi*'dir.

a. Konsentrik-Silindir Reometreler

Bu reometrelerin iki tipi vardı: Searle sistemde, iç silindir tanımlanmış bir hızda dönerken, dış silindir sabit durur. Motor, tek bir hızda veya bir dizi hızda dönmek üzere tasarlanabilir. Couette sistemde ise, dış silindir tanımlanmış bir hızla döner.

Kayma hızı ve kayma kuvveti, dönme hızından, silindirlerin geometrisinden ve tork parametrelerinden hesaplanabilir.

Bu test için gerekli örnek hacmi birkaç mL'den 500mL'ye kadar değişebilir.

b. Koni-Tabla ve Paralel-Tabla Reometreleri

Koni-tabla konfigürasyonuna sahip reometrede, bir koni düz bir yüzeye doğru ve aralarında düşük açı ($0.1-3^\circ$) olacak şekilde yer alır. Test edilecek örnek iki yüzey arasına konur ve ya koni ya da düzlem döner. Bu reometrelerde 0.2-5 mL aralığındaki örneklerle çalışılabilir. Ferranti-Shirley ve Brookfield DVIII, bu konfigürasyona sahip reometrelerdir.

Koni-tabla geometrisinde, örneğin tümünde tekdüze kayma hızı sağlanırken, paralel-tabla geometrisinde, kayma hızı sabit değildir, merkezde 0 iken, kenarlara doğru maksimum değerlere ulaşır. Bu durumda, kayma hızı, iki tabla arasındaki aralık ile ters orantılıdır.

c. Özel tasarım geometriler

Reolojik ölçüm yapan cihazların duyarlılığını arttırmak için birçok özel tasarım üzerinde çalışılmaktadır. Bu tasarımlar arasında, çift-aralık ve incelen-tıkaç geometrileri vardır.

Çift-aralık geometrisinde, oyuklu iç silindir dış silindirdeki oluk içine yerleştirilmiştir. Örnek, silindirler arasındaki çift aralığa konularak, konsentrik-silindir geometriye oranla 3.5 kat duyarlılık elde edilir.

İncelen-tıkaç geometrisi ise özellikle yüksek kayma hızları için tasarlanmıştır. Bu geometri ile 10^5-10^6 L/s kayma hızları elde edilebilir. Ancak, ölçülen sistem yüksek derecede elastik ise, normal kuvvet maddenin aralıktan dışarı sızmasına neden olur.

6. Dinamik Reometreler

a. Osilatuar reometreler

Bu sistemde, ölçüm sistemi dönme yerine sallanır. Kayma gerilimi, sabit frekansta, yavaş yavaş

arttırılabilir veya osilasyon frekansı, sabit gerilimde arttırılabilir. Ölçüm geometrisi, tıpkı rotasyonel reometredekiler gibi, konsentrik silindir, koni-tabla, paralel-tabla, vb olabilir.

b. Sallanan-Çubuk/ Gerilim Analizörleri

Bu tip analizde, bir miktar madde, sallanan bir çubuğa bağlanır ve serbestçe (veya belirli frekansa) sallanmaya bırakılır. Kayıp ve sallanan moduluslar kaydedilir, faz açısı ve viskozite hesaplanır. Sıcaklığın kontrol edildiği bir aletle, sıcaklığın fonksiyonu olarak viskoelastik özellikler izlenebilir. Bu analizörler, daha çok polimerik maddelerin dinamik özelliklerini belirlemek için kullanılır.

7. Kuvvet-Kontrollü Reometreler

Bu reometrelerde, örneğe az bir kuvvet uygulanarak oluşan gerilim izlenir. Eğer madde Newtonian ise, sabit kuvvet uygulandığında sabit gerilim elde edilir. Non-Newtonian sıvılarda ise, kuvvetin uygulanması ile karakteristik "sürünme" davranışı görülür. Kuvvet arttırıldığında, zaman içinde gerilim de büyür.

Bu tip ölçümde, kuvvetin arttırılması ile zamanın fonksiyonu olarak gerilim ölçülerek, verim değeri saptanabilir.

Kuvvet-kontrollü reometreler, düşük-modulus yapıya sahip sistemlerin ölçümlerinde, özellikle verim değerinin tayini ve sıfır kaymadaki viskozite değeri gerektiğinde kullanılır.

Bohlin CS, Carri-Med CSL ve Rheometrics RSR günümüzde kullanılan kuvvet-kontrollü reometrelerdendir.

Reometrenin Seçimi

Bu derece fazla sayıda sistem arasından, kullanılması uygun olan reometre seçimi oldukça güçtür. Kompüterize sistemler bir çok avantaj taşır.

Reometre sisteminin seçiminde önce, ölçümü yapılacak sistemin özellikleri ve ihtiyaç olunan bilgiler saptanmalıdır. Test edilecek örneğe benzer özelliklere sahip sistemlerin reolojik özellikleri ve

reometre sistemindeki modlar gözden geçirilmelidir. Bu işlemin yapılması için, yazıda şimdye kadar bahsedilmeye çalışılan konuların üzerinden tek tek geçilmelidir. Mutlak mı yoksa göreceli ölçüm mü istendiğinden başlanıp, bilgisayar sisteminin nasıl çalıştığına kadar tüm konular tek tek irdelenmelidir.

Kozmetolojide uygulanabilecek kayma hızları 10^{-6} ve 10^6 sn^{-1} aralığında değişebilir. Bu yüzden, kuvvet-kontrollü ve osilatuar reometreler düşük değerler için; rotasyonel viskometreler ise orta değerler için seçilmelidir. Örneğin, bir kozmetik kremi cilde uygulanması sırasındaki kayma hızını elde etmek için, reolojik değerlendirme yüksek kayma hızlarında gerçekleştirilmelidir.

Sonuç

Kozmetik bilimcinin reolojik esasları bilmesi, kozmetik ürünün kabul edilebilirliği açısından son derece önemlidir.

Kozmetik formülasyonların araştırma-geliştirme basamağından başlayarak tüketilmesine kadar geçen süre içindeki özellikleri reolojik değerlendirmeler sonucu optimize edilebilir. Üretim işlemleri, stabilite, kıvam ve uygulanabilirlik özellikleri ancak reolojik değerlendirmelerle belirlenebilmektedir. Reolojik değerlendirmenin yapılabilmesi için ise araştırmacıların akış tipleri ve reolojik ölçümler ile ilgili belirli bir alt bilgiye sahip olması gereklidir. Bu makalede, bu bilgiler özetlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Nae HN. Introduction to rheology. In: Laba D, ed. Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries. New York: Marcel Dekker Inc, 1993:9-33.
2. Zuber M. Controles pharmacotechniques. In: Seiller M and Martini MC, eds. Formes Pharmaceutiques Pour Application Locale. Paris : Tec&Doc Lavoisier, 1996: 129-39.
3. Pore J. Rheologie-Thixotropie. In: Pore J, ed. Emulsions, Micro-emulsions, Emulsions Multiples. Paris: Tec&Doc Lavoisier, 1996:175-240.
4. More Solutions to Sticky Problems. USA: Brookfield Engineering Laboratories Inc, 1995:18.

5. An Introduction to Rheology. IFSCC Monograph Number 3, Micelle Press, Dorset 1997: 1-12.
6. Lin TJ. Rheology fundamentals and applications in cosmetic industry. In: DeNavarre MG, ed. Chemistry and Manufacture of Cosmetics. New York: D Van Nostrand Company Inc, 1962: 315-38.
7. Idson B. Rheology: fundamental concepts. *Cosm Toilet*. 1978; 93: 23-30.
8. Eccleston GM. The importance of evaluating the rheological properties of dispersed systems in research and development. In: Pourcelot-Roubeau Y, ed. *Preformulation du medicament et developpement. Comportement rheologique des systemes disperses liquides et semi-solides* 1991 :1-34.
9. Cheng DCH. Thixotropy. *Int J Cosm Sci* 1987 ; 9 : 151-91.
10. Terrisse I, Seiller M, Grossiord JL, Magnet A, Le Hen-Ferrenbach C. Application of rheological analysis to w/o/w multiple emulsions: effect of the incorporation of a coemulsifier. *Coll. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1994; 91: 121-8.
11. Rheological measurements. In *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1982; 20: 259-319.
12. Gladwell N, Rahalkar RR, Richmond P. Influence of disperse phase concentration upon the viscoelastic behaviour of emulsions. *Rheol. Acta* 1986; 25: 55-61.
13. Van de Ven TGM, Hunter RJ. The energy dissipation in sheared coagulated sols. *Rhed Acta* 1977; 16: 534-43.
14. Miner PE. Emulsion rheology: creams and lotions. In: Laba D, ed. *Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries*. New York : Marcel Dekker Inc, 1993 : 313-70.
15. Couarraze G, Grossiord JL. Rheologie: Bases theoriques et lois de comportement. In: Pourcelot-Roubeau Y, ed. *Preformulation du medicament et developpement. Comportement rheologique des systemes disperses liquides et semi-solides* 1991:35-59.
16. Thurston GB, Martin A. Rheology of pharmaceutical systems: oscillatory and steady shear of non-newtonian viscoelastic liquids. *J Pharm Sci* 1978; 67 (11): 1499-506.
17. Terrisse I, Seiller M, Rabaron A, Grossiord JL, Magnet A, Le Hen-Ferrenbach C. Rheology: how to characterize and to foresee the evolution of w/o/w multiple emulsions. *UFR des Sciences Pharmaceutiques, Ders notları*, 1996: 12.
18. Cosmetics and physical chemistry. In: Mitsui T, ed. *New Cosmetic Science*. Elsevier Science, Amsterdam 1998: 165-90.
19. Dahms, G. Viscosity regulation by surfactants. *Int J Cosm Sci* 1991; 13: 43-50.
20. Förster AH, Herrington TM. Rheology of siloxane-stabilized water in silicone emulsions. *Int J Cosm Sci* 1997; 19: 1-19.
21. Förster AH, Herrington TM. Rheology of two commercially available cosmetic oil in water emulsions. *Int J Cosm Sci* 1998; 20, 317-26.
22. Yazan Y, Seiller M. and Arslan K. Formulation and evaluation of a multiple emulsion containing glycolic acid. *Drug Cosm Ind* 1997; 160, 30-7, 101-5.
23. Eccleston GM. The structure and rheology of pharmaceutical and cosmetic creams. *J Coll Inter Sci* 1976; 57 (1): 66-74.
24. IFSCC Monograph No. 4, Introduction to Cosmetic Emulsion and emulsification. Dorset: Micelle Press, 1997: 55-9.
25. Carlotti ME, Carpignano R, Gasco MR, Trotta M. Optimization of emulsions. *Int J Cosm Sci* 1991; 13: 209-19.
26. Boyd J, Parkinson C, Sherman P. Factors affecting emulsion stability, and the HLB concept. *J Coll Inter Surf* 1972; 4 (2): 359-70.
27. Yazan Y, Aralp Ü, Seiller M, Grossiord JL. PVP in multiple emulsions. *Cosm Toilet* 1995; 110 (9): 53-6.
28. Law TK, Whateley TL, Florence AT. Stabilization of w/o/w multiple emulsions by interfacial complexation of macromolecules and nonionic surfactants. *J Contr Rel* 1986; 3: 279-90.
29. Zografı G. Physical stability assesment of emulsion and related disperse systems: a critical review. *J Soc Cosmet Chem* 1982; 33: 345-58.
30. Garti N, Aserin A, Kopilovich A. Transparent macroemulsions for cosmetic application. *Int J Cosm Sci* 1986 ; 8 : 1-8.
31. Jaquat C. Le chitosane. In Martini MC and. Seiller M, eds. *Actifs et Additifs En Cosmetologie*. Paris : Tec&Doc Lavoisier, 1992 :125-46.
32. Clarke MT. Rheological Additives. In: Laba D, ed. *Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries*. New York: Marcel Dekker, Inc, 1993:55-152.
33. Bornfriend R. Effects of processing on the rheological behavior of emulsions. *Cosm Toilet* 1978; 93 (7): 61-9.
34. Barry BW, Grace AJ. Sensory Testing of Spreadability: Investigation of rheological conditions operative during application of topical preparations. *J Pharm Sci* 1972; 61 (3): 335-41.
35. Moskowitz HR, Fishken D. Rheological characteristics and consumer acceptance of emulsion products. *Cosm Toilet* 1978; 93 (7), 31-44.
36. An Introduction to Rheology. IFSCC Monograph Number 3, Micelle Press, Dorset 1997: 27-35.

37. Bouton J. Methodes d'evaluation du Comportement Rheologique. In : Pourcelot-Roubeau Y, ed. Preformulation du Medicament et Developpement. Comportement rheologique des Systems Disperses liquides et semi-solides 1991:60-74.
38. Henkel Technical Bulletin 111 E, Emery Analytical Testing Procedures, USA: Henkel Corp, 1989: 65.
39. Ball A, Jaramillo J, Markowski T. A rapid and reliable method for determining viscosity on stability samples. Cosm Toilet 1982; 97 (10): 40-4.

40. Ward JB, Kinney JF, Saad HY. Application of rheological studies to product formulation, stability, and processing problems. Soc Cosmet Chem 1974; 25 (8): 437-54.

Yazışma Adresi: Dr.Yasemin YAZAN
Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi
Farmasötik Teknoloji AD,
Kozmetoloji BD, Bşk.,
26470 ESKİŞEHİR