

Rheologische Meßmethoden zur Charakterisierung kosmetischer Produkte

Rheological Methods to characterize Cosmetics

Vorgestellt werden rheologische Messungen zur Charakterisierung kosmetischer Produkte. Die untersuchten Pflegeprodukte sind Cremes, Lotionen und Gele. Es handelt sich dabei um plastische Substanzen, die durch nicht-Newton'sches Fließverhalten gekennzeichnet sind. Der Fließbeginn ist produktspezifisch und signifikant unterschiedlich für Lotionen und Cremes. Anhand der kritischen Schergeschwindigkeit an der Fließgrenze können sowohl bei Cremes als auch bei Lotionen der Emulsionstyp bestimmt werden. Der Fließbeginn von W/O-Emulsionen wird bei wesentlich geringeren Schergeschwindigkeiten als bei O/W-Emulsionen beobachtet. Die Gele haben keine charakteristische Fließgrenze, jedoch können sie durch eine kritische Schergeschwindigkeit differenziert werden. Die Rückverformungszeit nach Belastung unterhalb der Fließgrenze ist kein produktspezifisches Charakteristikum für Cremes, Lotionen und Gele, jedoch für die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse von entscheidender Bedeutung.

1 Einführung [1], [2], [3]

Wichtige Formen kosmetischer Reinigungs- und Pflegeprodukte sind Emulsionen, Gele und tensidhaltige Lösungen. Physikalisch betrachtet ist eine Creme eine feste, in Ruhe formstabile Emulsion. Eine Lotion ist eine flüssige Emulsion, die unter ihrem Eigengewicht fließt bis sie eine ebene Oberfläche bildet.

Unter einer Emulsion versteht man im allgemeinen ein heterogenes System, das aus zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Flüssigkeiten besteht, die als Phasen bezeichnet werden. Es liegt eine Dispersion vor, in der die eine Flüssigkeit in Form von Tröpfchen in der anderen verteilt ist. In kosmetischen Produkten werden meist Wasser und wasserlösliche Substanzen sowie polare und unpolare Lipide zur Herstellung einer Emulsion verwendet. Möglich ist sowohl die Bildung einer Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion), bei der das Öl als Tröpfchen in Wasser dispergiert ist, als auch die Bildung einer Wasser-in-Öl-Emulsion aus in Öl dispergiertem Wasser. Die Emulsion befindet sich in einem thermodynamisch metastabilen Zustand. Instabile Emulsionen zerfallen in das ursprüngliche Zwei-Phasen-System z. B. durch Sedimentation, Aufrahmen und Flockung mit anschließender Koaleszenz. Die Stabilität einer Emulsion wird in der Regel durch Homogenisieren (kleinere Tröpfchengröße) verbessert.

Rheological methods to characterize cosmetics are presented. Products examined include creams, lotions, and gels. These are plastic substances that exhibit non-Newtonian flow behavior. The onset of flow is product-specific and significantly different for lotions and creams. From the critical shear rate at the yield stress, the type of emulsion can be determined for both creams and lotions. Flow onset of a W/O emulsion occurs at a much lower shear rate than for an O/W emulsion. Gels have no characteristic yield stress but they can be distinguished by a critical shear rate. The recovery time following strain at a stress below the yield stress is not a product-specific characteristic of creams, lotions or gels; however, it can be very significant with respect to reproducibility of measurement results.

1 Introduction [1], [2], [3]

Important types of cosmetic cleansers and skincare products include emulsions, gels, and surfactant-containing solutions. From a physical perspective a cream is a solid emulsion that does not change form in the quiescent state. A lotion is a fluid emulsion that flows under its own weight until it forms a flat surface.

An emulsion is a heterogeneous system formed from two or more immiscible or partially miscible phases. It exists as a dispersion with one of the fluids distributed as droplets throughout the continuous phase.

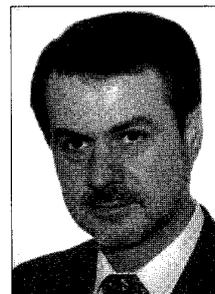
Rüdiger Brummer,
Gunhild Hamer,
Hamburg,
Germany



Dipl.-Physiker Rüdiger Brummer

geboren 1950 in Berlin, studierte Physik an der Christian Albrechts Universität in Kiel. 1978 wurde er Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Firma Dr. Beyschlag in Heide, wechselte 1981 in das Entwicklungslabor für Metallgummiteile der Phoenix AG in Hamburg und ist seit 1985 Leiter der Rheologie der Beiersdorf AG in Hamburg.

born in 1950 in Berlin, completed his physics degree at the Christian Albrechts University in Kiel. Beginning in 1978 he worked as a scientist in the basic research laboratory of the company Dr. Beyschlag in Heide. In 1981 he moved to Phoenix AG in Hamburg, where he worked in a development laboratory for metal-rubber materials, and in 1985 he became Head of the Rheology Department at Beiersdorf AG in Hamburg.



erreichen. Mit der so ermittelten Erholungszeit wird der stationäre Schubspannungstest zur Bestimmung des Fließbeginns optimiert und bei allen folgenden Tests berücksichtigt, um eine gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse zu erreichen.

2.3 Dynamisch-mechanischer Frequenztest

Im dynamisch mechanischen Frequenztest wird die Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' untersucht. Bei sinusförmig vorgegebener Deformation erfolgt eine logarithmische Erhöhung der Frequenz von 0.1 rad/s auf 100 rad/s. Die verwendete Deformationsamplitude liegt im linear-viskoelastischen Bereich des Materials. Als Ergebnis erhält man reproduzierbare und produktspezifische Meßergebnisse (Abb.3).

Ergebnisse

Im stationären Schubspannungstest weisen die untersuchten Cremes, Lotionen und Gele eine für plastische Substanzen charakteristische Fließgrenze auf. Da die Erhöhung der Schubspannung aufgrund des Widerstands des Materials zunächst nur eine minimale Deformation bewirkt, steigen anfänglich die Viskositäten dieser drei Produktgruppen an. Nachdem die Viskosität ihr Maximum erreicht hat, nimmt sie aufgrund der dann eintretenden Verformung mehr oder minder stark, aber monoton ab. Der Fließbeginn der Cremes liegt in der Regel oberhalb einer kritischen Schubspannung von 10 Pa. Die Lotionen beginnen bereits unterhalb einer kritischen Schubspannung von 10 Pa zu fließen. Kosmetische Reinigungsprodukte zeichnen sich im stationären Schubspannungstest durch newtonsches Fließverhalten im Schubspannungsbereich von 0 bis 10 Pa aus. Die Schergeschwindigkeit steigt proportional zur angelegten Schubspannung, so daß die Viskosität konstant und damit unabhängig von der Schubspannung ist.

Die durch den Kriechtest mit anschließender Kriecherholung ermittelten Wartezeiten zeigen keinerlei Abhängigkeit von den Produktarten Creme, Lotion, und Gel. Auch innerhalb der Produktgruppen lassen sich keine charakteristischen Unterschiede zwischen W/O-Emulsionen und zwischen Hydro- und Hydrodispersionsgelen feststellen. Die Wartezeiten, die vor Testbeginn für eine 80 %ige Rückverformung eingehalten werden, variieren zwischen 10 und 70 Minuten. Wird im Kriechtest eine Schubspannung oberhalb der Fließgrenze des Materials vorgegeben, so erfolgt eine irreversible Verformung. Reinigungsprodukte zeigen auch im Kriechtest Newtonsches Verhalten, denn die Schubverformung steigt über die Zeit linear an. Da das Fehlen von Netzwerken bei Produkten mit Newtonschem Fließverhalten eine Rückverformung ausschließt, bleibt im Abschnitt der Kriecherholung die Verformung bestehen. Folglich kann bei kosmetischen Reinigungsprodukten auf eine Wartezeit nach dem Einfüllen der Probe

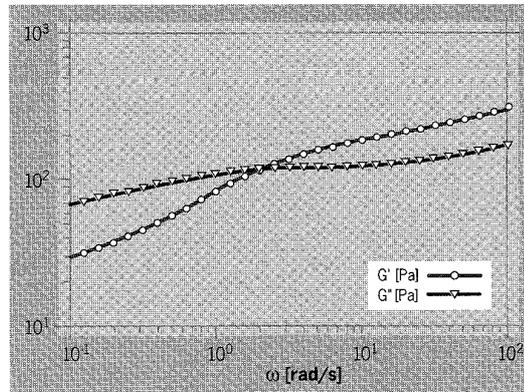


Abb. 3: Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' eines Hydrogeles

Fig. 3: Frequency dependence of the storage modulus G' and the loss modulus G'' of a hydrogel

stress an increase in shear stress causes only minimal additional deformation, and the viscosity of these three products rises accordingly. After the viscosity reaches a maximum, it steadily decreases (at a product-specific rate) due to the increasing deformation. The onset of flow of a cream is generally above a critical shear stress of 10 Pa. Lotions, on the other hand, begin to flow under a critical shear stress of 10 Pa. Cosmetic cleansers exhibit Newtonian behavior in a stationary shear stress test from 0 to 10 Pa. The shear rate increases proportionally with the applied shear stress, resulting in a constant viscosity.

The rest times determined from the creep loading and recovery tests are independent of product type, i. e., cream, lotion, or gel. Also for a given product type, no differences in required rest times were observed between, for instance, W/O emulsions, hydrogels, and hydrodispersion gels. The required rest time to attain 80 % of the recoverable deformation varied from 10 to 70 minutes. If the shear stress applied in the creep test was above the yield stress value, then irreversible deformation was obtained. Cleansers also showed Newtonian behavior in the creep tests, i. e., shear strain increased linearly with time. Because products with Newtonian behavior have no microstructural network, during the creep recovery phase the deformation remains constant (permanent set). Therefore, a rest time to let the stress on the sample recover after loading is not necessary when testing cleansers. However, a rest time of at least 2 min is still required for temperature adjustment.

The frequency dependent hydrogel curves show a crossover of the moduli in the 0.1 to 100 rad/s frequency range. At frequencies up to 2 rad/s the loss modulus (G'') dominates. At these low frequencies, the macromolecules have sufficient time to relax. However, at a certain product-specific frequency the storage modulus (G') value becomes larger. At high frequencies there is insufficient time for the macromolecules to disentangle in response to the applied deformation; the molecules thus no longer





vor Beginn der Messung verzichtet werden. Eine ausreichende Wartezeit (mindestens $t > 2$ min) zum Temperatureausgleich muß dennoch berücksichtigt werden.

Die frequenzabhängigen Meßkurven der untersuchten Hydrogele zeigen einen Schnittpunkt der Module innerhalb des Frequenzbereiches von 0,1–100 rad/s. Zunächst dominiert bei Frequenzen bis max. 2 rad/s der Verlustmodul G'' über dem Speichermodul G' . Die Makromoleküle haben bei kleinen Frequenzen genügend Zeit zu relaxieren. Ab einer produktspezifischen Frequenz überwiegt jedoch der Speichermodul G' . Die Zeit für die Entschlaufung der Makromoleküle ist bei hohen Frequenzen zu kurz, so daß sie der angelegten äußeren Deformation nicht mehr folgen können. Das Material verhärtet. Hydrogele haben einen typischen Polymercharakter, gekennzeichnet durch Flüssigkeitsverhalten bei kleinen Frequenzen und Feststoffverhalten bei hohen Frequenzen. Kosmetische Reinigungsprodukte zeigen ein ähnliches Fließverhalten, nur daß der Speichermodul G' erst bei höheren Frequenzen den Verlustmodul G'' überschreitet. Bei Cremes, Lotionen und Hydrodispersionsgelen tritt dieses rheologische Verhalten nur gelegentlich auf, so daß es kein typisches Merkmal ist.

4 Diskussion

Die Meßergebnisse zeigen, daß kosmetische Produkte in Form von Emulsionen, Gelen und tensidhaltigen Lösungen charakteristische rheologische Verhaltensweisen haben. Eine in Ruhe formstabile Emulsion, also eine „Creme“, die unter Krafterwirkung (z. B. Schütteln) zusammenbricht und in den fließfähigen Zustand übergeht, zeigt eine wesentlich höhere Viskosität und Schubspannung beim Fließbeginn, als eine „Lotion“, die bei wesentlich kleineren Kräften zu fließen beginnt. Voraussetzung einer reproduzierbaren rheologischen Charakterisierung kosmetischer Produkte ist die Ermittlung von Randbedingungen (Fließgrenze, Erholungszeit, linear viskoelastischer Bereiche), die es erlauben die Proben quasi zerstörungsfrei zu messen. Sowohl chemische als auch physikalische Veränderungen einer kosmetischen Emulsion haben Einfluß auf die rheologischen Meßergebnisse. Für jedes Produkt gibt es spezifische Merkmale, die mit entsprechenden rheologischen Meßmethoden erfaßt werden können.

Für die gute Zusammenarbeit und Bereitstellung der Proben gilt ein besonderer Dank den Mitarbeitern der Entwicklungslabore. Dem gesamten Rheologieteam gilt der Dank für die Unterstützung bei den Messungen und für die anregenden Diskussionen bei der Interpretation der Ergebnisse. Für die Mitwirkung bei dieser Arbeit bedanken wir uns bei Prof. Dr. Tannert und Prof. Dipl.-Ing. Balke von der Fachhochschule Lippe.

“keep up” with the applied strain. As a result, the material becomes rigid. Hydrogels exhibit typical polymer character, exemplified by fluid-like behavior at low frequencies and solid-like behavior at high frequencies. Cosmetic cleansers exhibit a similar behavior, except that the storage modulus (G') becomes larger than the loss modulus (G'') only at higher frequencies. For creams, lotions, and hydrodispersion gels, this type of rheological behavior occurs only occasionally, so it is not a typical characteristic of these materials.

4 Discussion

The data shows that cosmetics in the form of emulsions, gels, and solutions containing surfactants exhibit characteristic rheological behavior. A cream in the form of a stable emulsion, which breaks up and flows when subjected to force (e. g., when shaken), has a significantly higher viscosity and yield stress than does a lotion, which begins to flow at a much smaller stress. A requirement for reproducible rheological characterization of cosmetic products is determining the boundary conditions (yield stress, recovery time, and linear viscoelastic region) so that one can measure the sample in a nearly quiescent state. Both chemical and physical changes in a cosmetic emulsion have an influence on the rheological measurements. Every product has specific characteristics that can be determined with appropriate rheological experiments.

Special appreciation is expressed to colleagues in the Development Laboratory for their collaboration and careful preparation of the test specimens. We are also grateful to the entire rheology team for support of the measurements and stimulating discussions during interpretation of the data. We also thank Prof. Dr. Tannert and Prof. Dipl.-Ing. Balke from the Technical College of Lippe for collaborating in this work.

 Rh



- [1] Umbach, W.: Kosmetik; Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1988
- [2] Schrader, K.: Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika; 2. Auf.; Hüthig Buch GmbH, Heidelberg 1989
- [3] Fey, H.: Wörterbuch der Kosmetik; 2. Auflage; Wiss. Verlagsges. GmbH, Stuttgart 1985
- [4] Kulicke, W.-M.: Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen, Hüthig & Wepf, Basel, Heidelberg 1986
- [5] Schramm, G.: Einführung in die praktische Viskosimetrie; 4. Auf.; Haake Viskosimeter
- [6] Braun, D.B.: Seifen-Ole-Fette-Wachse-Journal, 121, Vol. 10 (1995) p. 738–743

 Rh