

Messung und Interpretation der rheologischen Eigenschaften von kosmetischen Produkten

Measuring and Interpreting the Rheological Properties of Cosmetic Products

David Holland,
Karlsruhe/Germany

Drei verschiedene kosmetische Produkte wurden mit einem Rotations-Rheometer auf ihre rheologischen Eigenschaften hin untersucht. Als Meßmethoden wurden Rotation, erzwungene Oszillation und Normalspannungsmessungen verwendet. Haargel und Babycreme zeigten strukturviskoses Fließverhalten mit deutlich erkennbarer Fließgrenze. Ein hoher Grad von Elastizität wurde für das Haargel bei niedrigem Schergefälle festgestellt. Normalspannungs- und Oszillationsmessungen charakterisieren den Grad der Viskoelastizität des Schaumbads, das Collagen enthält. Alle gemessenen Ergebnisse werden auf praktische Weise interpretiert, um die physikalische Bedeutung der verschiedenen rheologischen Ergebnisse deutlich zu machen.

1 Einführung

Damit kosmetische Produkte alle praktischen und ästhetischen Anforderungen des Kunden erfüllen können, müssen ihre Fließeigenschaften speziell auf den Anwendungsfall zugeschnitten werden. Um andererseits die Messung und die Interpretation der Ergebnisse sinnvoll durchzuführen, ist es erforderlich, daß die Applikation des Produktes sowie sein Verhalten vor und nach der Anwendung berücksichtigt werden. Rheologische Charakteristika, die mit der Rotations- und Oszillationsmethode bestimmt werden, enthalten Informationen über die Schubspannung als Funktion der Schergefälle bzw. über die Elastizität. Normalspannungsmessungen liefern weitere Aussagen über elastische Effekte bei konstanten Scherbedingungen. An mehreren Beispielen wird in diesem Bericht gezeigt, welche Eigenschaften gemessen werden sollten und wie die Ergebnisse zu interpretieren sind.

2 Meßergebnisse

2.1 Baby- und Wundschutzcreme

Jede Creme sollte eine Fließgrenze besitzen, also bei niedriger Scherung nicht fließen. Gerade bei einer Wundcreme ist dies sehr wichtig, damit die Wunde immer geschützt bleibt. Die Viskosität der Creme sollte bei Scherung drastisch abnehmen, so daß sie einfach aufzutra-

Three different cosmetic products were tested in a rotational rheometer in order to characterize their rheological properties. Measurement techniques included rotation, forced-oscillation and normal force. Hair-gel and baby creme samples exhibited plastic flow behavior with observable yield stresses and shear-thinning behavior. A high degree of elasticity was measured at low strain for the hair-gel. Normal force and oscillation measurements characterized the degree of viscoelasticity of a bath soap containing collagen. All of the measured results are interpreted in a practical manner intended to illuminate the physical meaning of various rheological results.

1 Introduction

The ability to tailor the flow properties of cosmetic products is important in order that they fulfill customers' practical and aesthetic requirements. The demands upon what to measure and the interpretation of any results require that the product application and how it should behave before, during and after use be considered. Rheological characteristics as measured in oscillation and rotation modes with a rotational rheometer provide information concerning elasticity, and the shear stress as a function of shear rate respectively. Normal stress measurement provides further information about elastic effects under steady-shear conditions. Various examples will be presented in this report on what characteristics to measure and how to interpret the results.

2 Results of Practical Examples

2.1 Baby Skin and Wound-Protection Creme

Crems require a yield stress in order that they will not flow under low shear conditions. In the case of a wound-protection creme this is most particularly imperative if the wound is to stay protected. The viscosity of the creme should reduce drastically upon the application of shear so that the creme is not difficult to rub and spread. The low shear flow

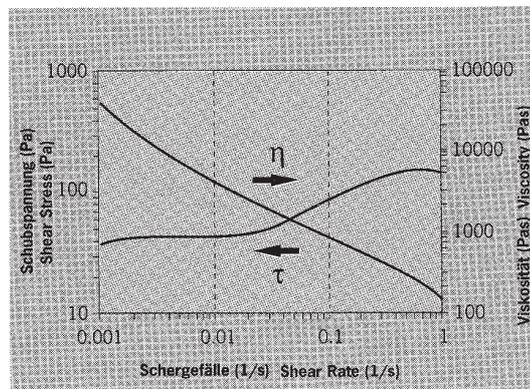


Abb. 1: Fließverhalten einer Baby-Creme im niedrigen Schergefällebereich; die Fließgrenze beträgt 40 Pa

Fig. 1: The low shear flow behaviour of a baby creme; the yield stress is 40 Pa

auf und verursacht elastische Effekte wie Strangaufweitung und den Weissenberg-Effekt. Die Kurven der Normalspannung und der Schubspannung des Schaumbads bis zu einem Schergefälle von 300 s^{-1} sind in Abb. 6 aufgezeichnet.

Vergleicht man den Betrag der Normalspannung mit dem der Schubspannung, so überwiegt bei einem Schergefälle größer als 30 s^{-1} deutlich die Normalspannung. Aus dieser Messung kann folglich geschlossen werden, daß das Schaumbad hochelastisch ist, was auf seinen Anteil an Collagen zurückzuführen ist.

Um die Fließeigenschaften innerhalb eines weniger kritischen Schergefällebereichs zu charakterisieren (bei höherem Schergefälle können experimentelle Fehler auftreten, bedingt durch die große Elastizität) wurden die Scherspannung und die Normalspannung bis 30 s^{-1} aufgenommen (s. Abb. 7). Die Kurven zeigen deutlich den Kreuzungspunkt, ab dem die elastischen Effekte überwiegen. Dieser Kreuzungspunkt liegt bei etwa 25 s^{-1} und seine Lage verändert sich mit der Variation in der Collagen-Konzentration und dem Molekulargewicht. Bei längeren Molekülketten wird die Elastizität größer, was jedoch Probleme bei der Verarbeitung des Produkts mit sich bringt. Bei gleichzeitiger Messung von Normalspannung und Schubspannung als Funktion des Schergefalles können direkte Informationen über die Viskosität und auch die Elastizität erhalten werden. Ungewöhnliches Fließverhalten, das durch elastische Effekte hervorgerufen wird, kann sofort erfaßt werden, bevor Probleme im Verarbeitungsprozess auftreten.

Zusätzlich wurden auch dynamische Messungen durchgeführt, um die Viskoelastizität vollständig zu beschreiben. Ein vorab durchgeführter „strain-sweep“ zeigte, daß die Probe über den gesamten Meßbereich linear viskoelastisch ist.

Die Ergebnisse des Frequenztests sind in Abb. 8 dargestellt und zeigen, daß die viskose Komponente G'' (der Verlustmodul) bei kleiner Frequenz größer ist, daß aber die elastische Komponente G' (der Speichermodul) sehr schnell mit steigender Frequenz zunimmt. Bei der Extrapolation der Kurven kreuzen sich beide bei einer Winkelgeschwindigkeit von etwa $30\text{-}40 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit dem Wert der Winkelgeschwindigkeit für die Kreuzung Normalspannung/Schubspannung von Abb. 7 überein und bestätigt die Cox-Merx-Regel, nach der das Schergefälle $\dot{\gamma}$ ungefähr mit der Winkelgeschwindigkeit ω übereinstimmt, wenn Messungen bei konstanter Scherung und dynamische Messungen miteinander verglichen werden [1]. Die Relaxationszeit kann an-

stress acts in the direction normal to the shearing plane and causes such elastic effects as rod-climbing and die-swell. The bath soap was initially tested to a shear rate of 300 1/s and the results are diagrammed in Fig. 6.

By comparing the magnitude of the normal stress N_1 to the shear stress τ , it is obvious that after a shear rate of 30 1/s the normal stress is much greater. It can thus be concluded that the bath soap is highly elastic and this is due to the presence of collagen.

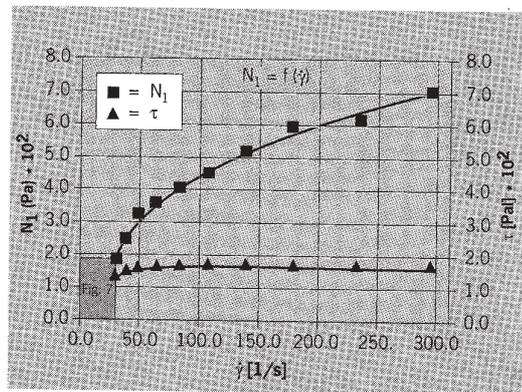


Abb. 6: Normalspannung und Schubspannung als Funktion des Schergefalles bei einer Schaumbadprobe

Fig. 6: Normal stress and shear stress as a function of shear rate for the bath soap

In order to characterize the flow behaviour within an appropriate region (i.e., experimental errors are encountered at high shear due to elastic effects), the shear stress τ and normal stress N_1 were measured to a shear rate of 30 1/s . The results are portrayed in Fig. 7.

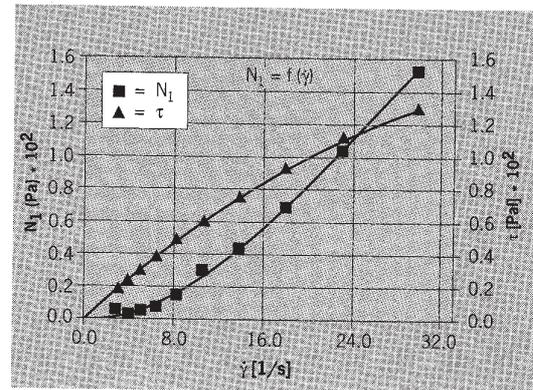


Abb. 7: Normalspannung und Schubspannung als Funktion des Schergefalles

Fig. 7: Normal stress and shear stress as a function of shear rate

The results clearly show the crossover where elastic effects begin to dominate. The crossover point occurs at 25 1/s and is of interest when considering the effect of collagen concentration and molecular-weight variation. Longer chains will enhance the elasticity but cause problems in the processing of the product. Thus by simultaneously measuring the normal stress and shear stress as a function of shear rate, direct information about the flow curve and elasticity can be obtained – two birds with one stone. Flow anomalies arising from elastic effects caused by variations in the raw materials can be immediately meas-

genähert aus dem reziproken Wert der Winkelgeschwindigkeit am Kreuzungspunkt ermittelt werden [2]:

$$\Theta \approx 0,03 \text{ s}$$

In den meisten Fällen ist eine kleine Relaxationszeit wünschenswert, um Effekte zu minimieren, die auf das elastische Erinnerungsvermögen der Substanz zurückzuführen sind. Das Schaumbad ist ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, wie verschiedene rheologische Tests benutzt werden können, um das Verhalten einer Substanz vorherzusagen und zu charakterisieren.

3 Zusammenfassung

Kosmetische Produkte, die sich in den verschiedenen Stufen der Produktion und der Applikation immer wieder vollkommen anders verhalten sollen, machen es notwendig, eine Reihe von rheologischen Eigenschaf-

ured und subsequently arrested before processing the product becomes a problem.

Dynamic tests were also performed in order to further characterize the viscoelasticity. A strain sweep revealed that the sample is linear-viscoelastic throughout the measuring range. The results of a frequency sweep are shown in Fig. 8 and reveal that the viscous component G'' (the loss modulus) is greater at low frequency but that the elastic component G' (the storage modulus) increases rapidly with increasing frequency.

If these curves are extrapolated, they crossover at an angular velocity between 30-40 1/s. This is in excellent agreement with the normal stress/shear stress crossover portrayed in Fig. 7 and provides evidence for the Cox-Merx Rule which states that the shear rate $\dot{\gamma}$ is approximately equivalent to the angular velocity ω when comparing dynamic and steady-state test results [1]. An approximate relaxation time can be computed from the reciprocal of the crossover angular velocity [2].

$$\Theta \approx 0.03 \text{ sec}$$

In most cases it is desirable to have a short relaxation time in order to minimize elastic memory effects. This bath soap sample thus provides an excellent example of how different rheological tests can be used to predict and characterize sample's behaviour.

3 Conclusion

The demands placed upon how different cosmetic products should behave at various stages of production and application suggest that it is necessary to be able to quantify a range of rheological characteristics. Test selection should be based upon what flow situations the particular product encounters and then how it should behave. This paper has presented results of various cosmetic products along with interpretations of the results. Judging from the intended product's application, steady-state and/or dynamic testing can be utilized. We have seen in this report the importance of yield stress, shear-thinning flow behaviour and normal stress as measured by steady-state rotation; and elastic effects as measured by non-destructive oscillation.

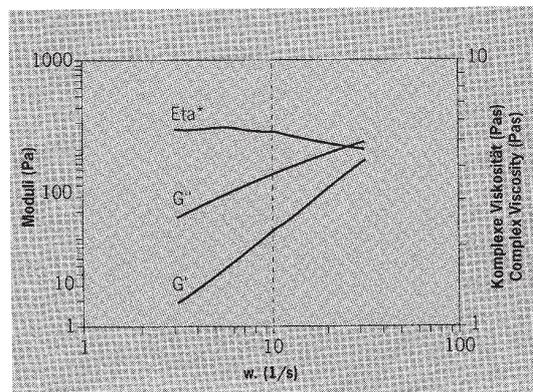
Rh



- [1] R.B. Bird, R.C. Armstrong, O. Hassager, „Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1: Fluid Mechanics“. Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 1987
- [2] J.D. Ferry, „Viscoelastic Properties of Polymers“. Third Edition, J. Wiley and Sons, New York, 1980

Abb. 8: Untersuchung einer Schaumbadprobe in einem Oszillationsversuch

Fig. 8: Frequency sweep of the bath soap



ten zu bestimmen. Die Untersuchungen sollten auf den wirklichen Verarbeitungsbedingungen und dem gewünschten Verhalten der Substanz im Anwendungsfall basieren. Dieser Beitrag hat Meßergebnisse verschiedener kosmetischer Produkte und ihre Interpretationen aufgezeigt. Ausgehend von der erwünschten Anwendung des Produkts können Messungen bei konstanter Scherung und/oder dynamische Messungen durchgeführt werden. In diesem Bericht konnte die Bedeutung der Fließgrenze, des strukturviskosen Fließverhaltens und der Normalspannung auf der einen Seite sowie die Untersuchung von elastischen Effekten durch nicht-zerstörende Oszillationsmessungen dargelegt werden.

Rh