

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EL KREMİ ÜRETİMİNDE KULLANILAN
YÜZEY AKTİF MADDELERİN KREMİN
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

Kimyager Funda ŞENSES

**FBE, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1 GİRİŞ	1
2 EMÜLSİYONLAR	3
2.1 Emüsiyonların Oluşum Teorileri	7
2.2 Emülsiyon Kararlılığı	9
2.3 Emülsiyonların Kararlılığının Bozulması	12
3 YÜZEY AKTİF MADDELER	15
3.1 Emülgatörlerin seçimi	18
3.1.1 HLB Metodu	19
3.1.2 PIT Metodu	21
3.1.3 HLD Metodu	22
3.2 Diğer Kararlı Kılıcılar	23
4 KREMLER	25
4.1 Kremlerde Kullanılan Maddeler	25
4.1.1 Kıvamlaştırıcılar	25
4.1.2 Yağlar	26
4.1.3 Emülgatörler	27
4.1.4 Nemlendiriciler	29
4.1.5 Koruyucular	29
5 DENEYSEL	31
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
5.2 Deney Düzenegi	33
5.3 Deneysel Yöntem	33
5.3.1 I. Seri Kremlerin Hazırlanması	34
5.3.2 II. Seri Kremlerin Hazırlanması	35
5.3.3 III. Seri Kremlerin Hazırlanması	36
5.4 Kremlerin Karakterizasyonu	37
5.4. Tane Boyutu Analizi	37
5.4.1 Viskozimetrik Analiz	37
5.4.2 Yüzey Gerilimi Analizi	38

5.4.3	İletkenlik Analizi	38
6	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
6.1	Kremlerin Hazırlanması	39
6.2	Tane Boyutu Analizi.....	40
6.3	Viskozimetrik Analiz	44
6.4	İletkenlik Analizi	45
6.5	Yüzey Gerilimi Analizi	46
6.6	Saklama Koşullarında Kremlerin Kararlılığı.....	47
7	SONUÇLAR.....	50
	KAYNAKLAR.....	51
	ÖZGEÇMİŞ.....	54

SİMGE LİSTESİ

a	Trenin bulunduğu ya da varacağı buluşma noktası
ACN	Kullanılan alkanın karbon sayısı
a_t	Sabit
Ca	Yardımcı emülgatör olarak kullanılan alkol konsantrasyonu
D	Difüzyon Katsayısı
EON	Hidrofilik kısımdaki etilen oksit gruplarının ortalama sayısı
k	Boltzman sabiti
S	Sulu fazın tuzluluğu (%NaCl)
T	Mutlak Sıcaklık
W	Arayüzeyde yapılan iş
ΔA	Arayüzey alanındaki değişiklik
α	Emülgatörün hidrofob kısmına özgü parametre
σ	Emülgatörün kimyasal yapısını gösteren parametre
σ_i	Arayüzey gerilimi
ΔT	Sıcaklık değişimi
η	Sürekli fazın viskozitesi
Φ	Fazların hacimsel oranı
Π	Pi sayısı

KISALTMA LİSTESİ

CMC	Kritik misel konsantrasyonu
EO	Etilen oksit
HEC	Hidroksietil Selüloz
HLB	Hidrofilik Lipofilik Balans
HLD	Hidrofilik lipofilik sapma
IPM	İsopropil miristat
O/W	Su içinde yağ
PEG	Polietilen glikol
PIT	Faz değişim sıcaklığı
POE	Polioksietilen
PVOH	Polivinil alkol
UV	Ultraviyole
W/O	Yağ içinde su

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.a O/W emülsiyonu.....	4
Şekil 2.b W/O emülsiyonu	4
Şekil 2.1 Emülsiyon oluşumu esnasında, birbirine karışmayan iki sıvı arasında en az arayüzey oluşumu.....	6
Şekil 2.2 Sıvı-Sıvı arayüzeyine emülgatör eklenmesiyle arayüzey geriliminin azalması ve sistemin kararlı kılınması.....	9
Şekil 2.3 Kremleşme	12
Şekil 2.4 Pıhtılaşma	13
Şekil 2.5 Topaklanma.....	13
Şekil 3.1 Bir emülgatörün polar hidrofilik baş kısmı ile hidrokarbon zincirlerinden oluşan hidrofobik kuyruk kısmı	15
Şekil 6.1 Lipofilik karakterdeki emülgatörler ile hidrofilik karakterdeki emülgatörlerin bileşimi ile hazırlanan kremlerin tane boyutu.....	41
Şekil 6.2 Lipofilik karakterdeki emülgatörler ile hidrofilik karakterdeki emülgatörlerin bileşimi ile hazırlanan kremlerin viskozite değerleri.....	44
Şekil 6.3 Lipofilik karakterdeki emülgatörler ile hidrofilik karakterdeki emülgatörlerin bileşimi ile hazırlanan kremlerin iletkenlik değerleri	46
Şekil 6.4 Lipofilik karakterdeki emülgatörler ile hidrofilik karakterdeki emülgatörlerin bileşimi ile hazırlanan kremlerin yüzey gerilimi sonuçları	47

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 HLB Değerlerinin Sınıflandırılması.....	19
Çizelge 5.1 Emülgatörlerin Kimyasal Yapıları ve HLB Değerleri	31
Çizelge 5.2 Örnek Formülasyon.....	34
Çizelge 5.3 I. Seri Kremlerin Emülgatör Bileşimleri	34
Çizelge 5.4 II. Seri Kremlerin Emülgatör Bileşimleri.....	36
Çizelge 5.5 III. Seri Kremlerin Emülgatör Bileşimleri	37
Çizelge 6.1 Hazırlanan Kremlerin tane boyutu, viskozite,iletkenlik ve yüzey gerilimi değerleri.	39
Çizelge 6.2 Saklama koşullarında kremlerin yüzey gerilimi değerleri	48
Çizelge 6.3 Saklama koşullarında kremlerin iletkenlik değerleri.....	48

ÖNSÖZ

Büyük hayaller ile başladığım uzun ve yorucu bir süreçte severek tamamladığım bu çalışmada;

Her türlü desteğini benden esirgemeyen, hem bilimsel kişiliğini hem çalışmalarında gösterdiği özeni ve azmi örnek aldığım, bu tez konusu seçiminde ve çalışmasında bana fırsat tanıyan çok değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM'a,

Çalışmalarım sırasında sabır ve titizlikle bilgilerini ve deneyimlerini tüm iyi niyeti ile paylaşan, yoğun çalışma temposu içinde bile bana değerli zamanını ayıran, tezin hazırlanmasında büyük katkıları olan güler yüzlü dostum Arş.Gör. Hale BERBER'e,

Büyük bir anlayışla tezimin tamamlanmasında desteği ile her an yanımda olan, tecrübelerini örnek aldığım Ataman İlaç ve Kozmetik San. Tic. Ltd. Şti yönetim kurulu başkanı Sayın Ataman Özbay'a, heyecanımı kaybetmeme izin vermeden bana destek olan Sayın Simla Özbay'a, Sayın Belgin Sile'ye ve okulda geçirdiğim zamanlarda yardımlarını yanımda hissettiğim iş arkadaşlarıma ve canım arkadaşım Yelda Yalçın'a,

Tüm hayatım boyunca bana güvenen ve destekleyen, hep yanımda olduklarını hissettiren canım annem'e, babam'a ve canım kardeşim Ersan'a,

Tüm içtenliğim ile TEŞEKKÜR EDERİM.

FUNDA ŞENSES

ÖZET

Bu tez çalışmasında su içinde yağ (O/W) emülsiyon tekniği kullanılarak yarı-katı (semi-solid) formunda kozmetik bileşimde kremler hazırlandı. Bu kremlerde, farklı emülgatör miktarları ve kombinasyonları ile en kararlı yapıyı oluşturan emülgatörlerin belirlenmesi amaçlandı. Emülsiyon edici ve kararlılığı sağlayıcı, farklı kimyasal yapıya sahip noniyonik yüzey aktif maddeler, sorbitan yağ asidi esterleri; sorbitan monostearat (Span 60) ve sorbitan monooleat (Span 80), sorbitan yağ asidi esterlerinin etoksilatlı türevleri; 20 etoksilatlı sorbitan monolaurat (Tween 20), 20 etoksilatlı sorbitan monostearat (Tween 60), 20 etoksilatlı sorbitan monooleat (Span 80), 30 etoksilatlı oleat (Oleat 30), 20 etoksilatlı setearat (Setearat-20) ve 2 etoksilatlı sitearat (Sitearat-2)'nin farklı kombinasyonları ile 15 ayrı krem hazırlandı. Hazırlanan kremler, tane boyutu, viskozite, yüzey gerilim ve elektrik iletkenliği analizleri ile karakterize edildi. Kremlerin kararlılıkları ile farklı emülgatör kombinasyonlarının kullanılması arasındaki ilişki, karşılaştırılmalı olarak incelendi.

ABSTRACT

In this thesis study, semi-solid cosmetic composite creams have been prepared by using an oil in the water (O/W) emulsion technique. In those creams, different surfactants levels and combinations were employed to end up with the surfactants that exhibit the most stable structures. Emulsifying and stabilizer increasing as well as non-ionic surface active materials with varying chemical structures, sorbitan fatty acid esters sorbitan monostearate (Span 60) and sorbitan monooleate (Span 80), sorbitan fatty acid esters ethoxylated derivatives; polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate (Tween 20), polyoxyethylene (20) sorbitan monostearate (Tween 60), polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate (Tween 80) with sorbitan stearate (Span 60), sorbitan monooleate (Span 80), ethoxylated 30 oleat (oleth 30), ethoxylated 20 cetearath (cetearath-20) and polyoxyethylene 2 stearate (Stearath-2)'s different combinations, 15 different versions of creams were prepared. The prepared creams were characterized by their droplet size distribution, viscosity, surface tension and electrical conductivity. The relationship between stabilization of the creams and using various surfactant combinations have been investigated in a comparative perspective.

Keywords : Emulsion, Cream, Emulsifier, Cosmetic

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Emülsiyonlar, sanayide birçok alanda, özellikle iç ve dış cephe boyalarında, mobilya kaplamalarında ve kozmetik sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. 1674 yılında İngiltere'de GREW tarafından yağ ile yumurta karıştırılarak ilk emülsiyon hazırlanmıştır (Milton,2004).

Emülsiyonlar normal şartlarda karışmayan iki sıvının birbiri içinde küresel damlalar şeklinde dağıldığı iki fazlı sistemlerdir. Bu sistemler su ve yağ gibi birbiri ile karışmayan iki faz ile üçüncü bir bileşen olarak yüzey aktif maddelerden oluşmaktadır. Yüzey aktif maddeler, surfaktan, emülgatör ve emülsiyon edici madde olarak da adlandırılırlar. Bu sistemlere emülsiyonlaştırıcı olarak eklenen yüzey aktif maddeler endüstride ıslatıcı, deterjan, yağlayıcı, emülsiyonlaştırıcı ve boya yardımcı maddeleri olarak kullanılmaktadırlar (Baykut,1986). Özellikle kozmetik sektöründe üretilen kremler, temizleyici, koruyucu, nemlendirici, tedavi edici ve görünüşte farklılık yaratıcı özellikleri ile insan yaşamında bebek bakımı, saç ve cilt bakımı, yaşlanmayı geciktirici etkilerinden dolayı her dönemde ihtiyaç duyulan ürünlerdir. Bu ürünler, farklı görevler üstlenmenin yanı sıra, yapı olarak hepsi doğasında çeşitli kimyasal katkıların biraraya gelmesi ile oluşan opak, semi-solid (yarı katı) veya vizkoz sıvı emülsiyon şeklindeki karışımlardır.

Bu tez çalışmasında, su içinde yağ (O/W) emülsiyon tekniği kullanılarak kozmetik amaçlı kremler hazırlandı. Farklı emülgatör miktarları ve kombinasyonları kullanılması ile en kararlı krem emülsiyonunu oluşturan emülgatörlerin tespit edilmesi amaçlandı. Kremlerin hazırlanmasında kullanılmak üzere; farklı yapıda emülsiyon edici ve kararlılığı sağlayıcı noniyonik yüzey aktif maddeler, sorbitan yağ asidi esterleri; sorbitan monositearat (Span 60) ve sorbitan monooleat (Span 80), sorbitan yağ asidi esterlerinin etoksilatlı türevleri; 20 etoksilatlı sorbitan monolaurat (Tween 20), 20 etoksilatlı sorbitan monositearat (Tween 60), 20 etoksilatlı sorbitan monooleat (Tween 80) ve düz alkil zincirli 30 etoksilatlı oleat (Oleat 30) , 20 etoksilatlı setearat (Setearat 20) ve 2 etoksilatlı sitearat (Sitearat 2) olarak seçildi. Emülgatör toplamının HLB değeri 9 olacak şekilde, farklı emülgatör kombinasyonları kullanılarak 15 adet krem hazırlandı. Bu emülgatörlerin dışında hem yardımcı emülgatör hem de kıvam artırıcı görevi gören setil alkol ve sodyum poliakrilat'dan yararlandı. Dimetikon, yumuşak ve pürüzsüz bir his vermesinin yanında emülsiyonun dayanıklılığını artırıcı ve yayılımını kolaylaştırıcı olarak, isopropil miristat (IPM) ise bağlayıcılık özelliği gösterdiği için

kullanıldı. Kremlere nemlendirici özelliği ve doğal yumuşaklık hissi vermesi için gliserin ve kaprilik/kaprik trigliserid seçildi. Koruyucu olarak BPX kullanıldı. Farklı emülgatör kombinasyonları ile hazırlanan kremler, tane boyutu, viskozite, yüzey gerilimi ve iletkenlik analizleri ile karakterize edildi. Tanecik boyutu Zetasizer Nano ZS model tane ölçüm cihazı ile, viskozite tayini DV-II model Brookfield viskozimetresi ile, yüzey gerilimi du Nouy tensiyometresi kullanılarak halka kopması yöntemi ile ve iletkenlik özellikleri COND 315i cihazı ile belirlendi. Farklı emülgatör kombinasyonlarının, kremin kararlılıkları üzerine etkileri karşılaştırılmalı olarak ortaya konuldu.

BÖLÜM 2. EMÜLSİYONLAR

Sanayide birçok alanda karşımıza çıkan emülsiyon, ilk defa 1674 yılında GREW tarafından İngiltere'de kullanılmıştır. GREW; yağı, yumurta ile karıştırarak emülsiyon tipi bir karışım hazırlamıştır (Korhonen,2004). 1747 yılında da Dublin'de bir eczacı olan BARTON, arap zankı ile badem yağı emülsiyonunu hazırlamıştır(Korhonen,2004). 1847 yılında Alman bilim adamları emülsiyon hazırlanmasında kontinental metodunu ortaya koymuşlardı (Korhonen,2004). 1849 yılında REDWOOD İngiliz metodu ile emülsiyon hazırlama yöntemi ortaya koymuştur. Son olarak, yağ içinde su emülsiyonunu 1910 yılında Oswalt tarafından hazırlanmıştır(Korhonen,2004).

Emülsiyonlar, normal şartlarda karışmayan iki sıvıdan birinin diğeri içinde küresel damlalar şeklinde dağıldığı iki fazlı sistemlerdir.(Milton,2004) Dağılan taneciklerin boyutuna bağlı olarak emülsiyonlar üç farklı sınıfa ayrılır:

Dağılan tanecik boyutunun 400 nm'den büyük olduğu emülsiyonlar makroemülsiyonlardır. Dağılan tanecik boyutunun 100 nm'den küçük olduğu emülsiyonlar mikroemülsiyonlardır. Dağılan tanecik boyutunun 400 nm'den küçük, 100 nm'den büyük olduğu emülsiyonlarda nanoemülsiyonlardır.

Makroemülsiyonlar; dağılan fazın cinsine göre iki çeşittirler; su içinde yağ (O/W) ve yağ içinde su (W/O) dur.(Şekil 2a ve 2b) O/W emülsiyonlarında, yağ damlaları su içinde homojen şekilde dağılırken; W/O emülsiyonlarda, su damlaları yağ fazı içinde homojen şekilde dağılır.(Milton,2004)

Su ve yağla oluşan emülsiyon çeşidi öncelikle yüzey aktif maddenin doğasına dayanır ve bir miktarda; emülsiyon hazırlanırken kullanılan düzeneğe ve emülsiyondaki yağ/su oranlarına bağlıdır. Genellikle, O/W emülsiyonlar; su fazında yağ fazından daha iyi çözünebilen emülsiyon edicilerle hazırlanırken, W/O emülsiyonları; yağ fazında su fazında çözündüğünden daha iyi çözünebilen emülsiyon edicilerle hazırlanır. Buna BANCROFT kuralı denir. (Milton,2004).

Emülsiyon tipini ortaya koymak yani su içinde yağ mı yoksa yağ içinde su mu emülsiyonu olduğunu belirlemek için birkaç basit yöntemden yararlanabilir. Genellikle O/W emülsiyonları kremi bir his verirken; W/O emülsiyonlar, yağimsı bir his bırakır.

Emülsiyon kendisinin dağıtıcı fazı ile karışabilen bir sıvı ile kolaylıkla seyredilebilirken, dağıtıcı ortamı içinde çözünebilir boyalar ile kolaylıkla renklenebilir. Ve son olarak; O/W emülsiyonlar, W/O emülsiyonlara göre daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptirler.



(Milton,2004)

O/W ve W/O emülsiyonları termodinamik olarak birbirleriyle dengede değildirler; verilen bazı şartlar altında, belirli konsantrasyonda ve belirli emülsiyon edici için biri diğerinden daha karardır. Bu sebepten dolayı; bir çeşit, diğerine şartların değiştirilmesi ile dönüştürülebilir. Buna da emülsiyon dönüşümü denir.

Emülsiyon dönüşümü genellikle sıcaklığın değiştirilmesi ile gerçekleştirilir. O/W emülsiyonunda sıcaklık arttırıldığında, W/O emülsiyonuna dönüşüm gerçekleşirken; sıcaklık düşürüldüğünde ise; W/O emülsiyonu, O/W emülsiyonuna dönüşür. Dönüşümün olduğu üç fazlı bölgenin ortasındaki sıcaklık, faz değişim sıcaklığı (PIT) olarak bilinir. Bu sıcaklıkta, su ve yağ fazlarının olduğu belli bir sistemde emülgatörün hidrofilik ve lipofilik eğilimleri dengededir. Emülsiyonlar, PIT'in yakınındaki sıcaklıklarda, daha iyi tanecik boyutuna sahiptirler fakat topaklanmaya karşı kararsızdırlar. Bu kararsızlık ise; emülsiyonun PIT'in altında bir sıcaklığa soğutulması ile giderilir. Soğutma esnasında ortalama tanecik boyutunda belirgin bir artışta gözlenmez(Milton,2004).

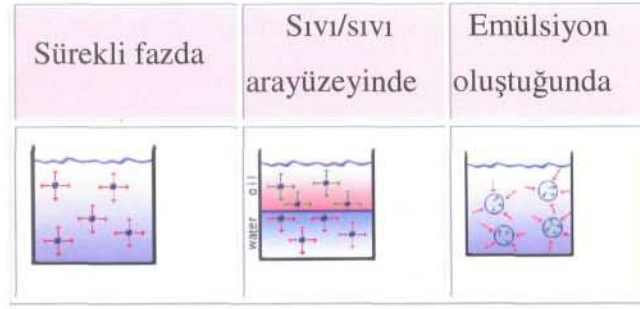
Mikroemülsiyonlar ise; genellikle 10-100 nm çapa sahip, birbirine karışmayan iki sıvının şeffaf dağılımlarıdır. Bunlar su dışarıda(O/W), yağ dışarıda(W/O) veya her ikisi de olabilirler. Birinci durumda sistem bir fazdan oluşur ve bu yüzden miseller iki sıvıdan fazlayı çözmekten sorumlu olduğundan ara yüzey yoktur. İkinci durumda ara yüzey alanı öyle geniş ki mikroemülsiyon oluşumunun küçük işle oluşması için düşük ara yüzey alanı oluşturmalıdır. Sonuç olarak ara yüzey alanı, küçük taneciklerin fazlasıyla sarılması için, mikroemülsiyonlara özgü, yağın sürekli olduğu yapılardan suyun sürekli olduğu yapılara geçiş sağlayabilecek kadar yüksek esnekliğe sahip olmalıdır. Üç fazlı bir sistemde; nonpolar faz(O) ve sulu faz(W) ve bunların arasındaki berrak, akışkan orta faz (emülgatör) mikroemülsiyon olarak

kabul edilir; eğer emülgatörün konsantrasyonu arttırılırsa, orta faz, su ve yağ fazlarını birleştirerek tek faz oluşturur. Mikroemülsiyonlar, sadece bir emülgatör kullanılarak da hazırlanabilir olmalarına karşın, emülgatör- yardımcı emülgatör kombinasyonlarıyla da hazırlanabilirler. Eğer tek fazlı mikroemülsiyon yerine üç fazlı emülsiyon elde edilirse, emülgatör- yardımcı emülgatör karışımının konsantrasyonu, su ve yağ fazlarının ikisi de emülgatör fazının çözülmesiyle yok olana kadar arttırılır(Milton,2004).

Nanoemülsiyonlar; aynı zamanda miniemülsiyonlar, iyi dağılmış emülsiyonlar veya çok iyi emülsiyonlar olarak da bilinirler. 100-400 nm tanecik boyutuna sahip mavi-beyaz yarı opak emülsiyonlardır. Emülsiyon edici, % 15-30 oranında kullanılan mikroemülsiyonların tersine, genellikle yağ fazının %1-3'ü kadardır ve genellikle uzun zincirli alkol yapılı emülgatör ve yardımcı emülgatör karışımıdır. Yardımcı emülgatörün zincir uzunluğu, mikroemülsiyonlarda kullanılan kısa uzunluktaki 1 erin tersine en az 12 karbonludur.

Nanoemülsiyonlar, kozmetikte ve farmosetik ilaç dağılım sistemlerinde polimer hazırlanmasında kullanılır. Nanoemülsiyon oluşumu için önerilen mekanizma, karıştırılmış misel yapıların çözücüyle şişirilmesi ve bu şişmiş yapıların 400 nm çapından küçük damlacıklara parçalanmasıdır. Yağ fazından su fazına, karıştırma esnasında, yağlı alkolün transferinin kazandırdığı entropi, oluşum için önemli bir öğedir. (Milton,2004)

Emülsiyonların hazırlanmasını ve sınıflandırılmasını daha iyi anlayabilmek adına mevcut fazları ve yardımcı maddeleri iyi tanımlamak gerekir. Birbirine karışmayan iki sıvının dağılımıyla oluşan emülsiyonlarda; damlacık halinde dağılan sıvıya, iç faz veya disperse faz ; bu damlacıkları içine alan sıvıya da dış faz veya sürekli faz adı verilir. Bir sistemin emülsiyon olarak sınıflanmasında; yeterli kararlılık oluşturan bir sıvının diğerinde asılı kalabilmesi için, sistemi kararlı hale getirmesi gereken üçüncü bir bileşene ihtiyaç duyulur. Bu üçüncü bileşene emülgatör denilir. Emülsiyon hazırlanması esnasında, birbirine karışmayan bu iki sıvı arasında minimum arayüzey oluşur(Şekil 2.1). Ancak bu minimum arayüzey, sistemi termodinamik olarak kararsız kılacağından; emülgatör bu arayüzeyde film oluşturarak sistemi kararlı hale getirir. Emülsiyonların oluşumu sırasında kullanılan suyun niteliği önemlidir. Sularda bulunan bazı metal iyonları, emülgatör moleküllerinin yüzeyler arasındaki adsorbsiyonunu engellerler. Bu sebepten dolayı da; emülsiyonların üretiminde iyonlarından arındırılmış (deiyonize) suyun kullanılması tavsiye edilir.



Şekil 2.1 Emülsiyon oluşumu

Emülgatör molekülleri, suyu seven hidrofilik baş grup ve yağı seven lipofilik kuyruk kısmından oluşur. Bu moleküller, sulu çözeltilerinde belli bir derişimin üzerinde, lipofilik yapıdaki hidrokarbon zincirleri içeriye doğru yönlenecek ve hidrofilik grubun sulu ortamda temasını sürdürmesi açısından bu gruplar dışarıda kalacak şekilde kümeleşirler. Bu kümelere misel adı verilir. Misel oluşumu için gerekli emülgatör derişimine kritik misel konsantrasyonu(kmk) denilir.

Mc. Bain ve Hartley misellerin yapı tiplerini önermiştir. Mc Bain'e göre; kritik misel konsantrasyonunun altında on kadar yalın molekül içeren tümüyle iyonlaşmış küresel miseller, kritik misel konsantrasyonunun üstünde ise zayıf iletken olan ve lamel biçimindeki miseller oluşur. Hartley ise; kritik misel konsantrasyonunda küçük miseller verecek şekilde bir kümeleşme olduğunu, daha düşük konsantrasyonlarda da tamamen ayrılmış yalın moleküllerin bulunduğunu önerdi. Zıt iyonların bir kısmı da misele bağlanmıştır. Seyreltik çözeltilerde miseller küresel biçimdeyken; derişik çözeltilerde veya katkı maddelerinin bulunduğu ortamlarda küresel olmayan miseller oluşabilir(Baykut,1986).

Misel oluşumu, sistemin serbest enerjisini azaltmak amacıyla hidrokarbon zinciri ve su arasındaki temasın azaltılmasına dayanır. Misel genişledikçe, içinde molekülün öteleme enerjisi artar ve böylece oluşan düzenden düzensizliğe geçiş, serbest enerji azalmasına sebep olur. Bu azalma ile birlikte oluşan diğer enerji değişmeleri, çok moleküllü kümeleşmenin oluştuğu sisteme, ikili ve üçlü kümelerinkinden daha düşük bir serbest enerji sağlar ve sistemi daha kararlı kılar(Baykut,1986).

Emülsiyonlarda bu üç temel bileşenin yanında; yardımcı madde olarak kararlı kılcı olarak adlandırılan katkılarda kullanılır. Bu yardımcı maddelerin varlığında; emülsiyon ortamının

kararlılığını arttırmak, emülsiyon oluşumu sırasında meydana gelen ve emülsiyonu ters yönde etkileyen faktörlerin etkisini azaltmak veya ortadan kaldırmak mümkün olabilmektedir.

Kararlı kılıcılar, emülsiyon içindeki koagülasyona karşı, damlaların kararlılığını arttırmak için kullanılmaktadırlar. Bu bileşikler emülsiyon damlaları içine girmez; yalnız yüzeyinde kalır ve emülsiyon damlalarını sararak, onların biraraya gelerek topaklaşmasını önler. Kararlı kılıcı maddelerin bir kısmı damla yüzeyinde adsorplanırken; esas kısmı su içerisinde yayılmaktadır. Bu da, damlaların bir araya gelip, koagüle olmasına neden olan etkileşimleri engeller. Kararlı kılıcılar, su fazının viskozitesini artırır; damlaların bir araya gelmelerinde gerekli olan yakın etkileşimi önler. Kararlı kılıcılar genellikle, doğal veya modifiye edilmiş doğal ürünler ve sentetik ürünler olmak üzere iki gruba ayrılır:

Doğal veya modifiye edilmiş kararlı kılıcılar: gum agar, gum arabik, suda çözünür nişastalar, pektin, jelatin, aljinatlar, hidroksietil selüloz (HEC) ve karboksimetil selüloz gibi modifiye edilmiş selülozik yapılar.

Sentetik kararlı kılıcılar: poli(vinilalkol) (PVOH), poli(metakrilamid), poli(vinil pirolidon), sülfonlanmış poli(stiren), poli(metakrilik asit) ve poli(akrilik asit)in alkali tuzlarıdır. Bu kararlı kılıcılardan bölüm 2'de ayrıntılı olarak bahsedildi.

2.1 Emülsiyonların Oluşum Teorileri

Emülsiyonların hazırlanmasında, birbiri ile karışmayan iki faz arasında çok büyük yüzeylerarası alanın oluşumu gereklidir. Örneğin 10 mL yağ , suda emülsiyonlaştırılır ise; 0,2 mm çapında bir damla oluşturmak için; yağ-su arayüzey alanı yaklaşık 10^6 oranında yükseltilecektir. 1 cm^2 yeni arayüzey elde etmek için gerekli iş şu formülle sağlanır.

$$W = \sigma_i \Delta A$$

Burada σ_i iki faz arasındaki arayüzey gerilimini , ΔA da arayüzey alanındaki değişikliği sembolize eder. Eğer yağ ve su arasındaki arayüzey gerilimi 52 mNm^{-1} olarak kabul edilirse, dağılma prosesini sağlayacak tersinir işin değerinin 2J olması gerekir. Bu miktarda iş sistemlerde potansiyel enerji olarak kalır, sistem termodinamik olarak kararsızdır ve hızlıca enerjii azaltmak açısından arayüzey alanını azaltılmaya çabalanır. Sisteme ilave edilen bazı materyaller ile a,- nin değeri yaklaşık olarak $\ln \text{Mm}^{-1}$ olarak düşürülürse de; W'nin büyüklüğü 0,3 oranında değer yitirir. Bu W için; önemli bir azalma iken , sistem hala kararsız olacaktır. Yalnızca arayüzey gerilimi sifıra eşit iken; gerçekten kararlı bir sistem bulunabilir. Görülüyor ki, iki faz arasında arayüzey geriliminin azaltılması , emülsiyonların oluşumunda ve kararlılığında önemli

bir faktördür, ama onların hazırlanışı ve uygulamasında her zaman en önemli faktör olduğu anlamına gelmez. Emülsiyonun oluşumu ile ilgili birkaç teori ortaya atılmıştır. Bu teoriler; yüzey gerilim ve yüzeylerarası davranış teorileri, arayüzeyde adsorplanan film teorileri, Harkins'in yönlendirilmiş uç teorisi, viskozite teorisi ve emülgatör karışım teorisidir.

Yüzey Gerilimi ve Yüzeylerarası Davranış Teorisi: Bu teori esas olarak yüzey gerilimine dayanmaktadır. Yüzey gerilimi, yüzeyde ve daha içeride bulunan, birbirine yakın moleküller arasındaki çekim gücünün bir sonucu olarak ortaya çıkar(Martin,1993). Gerilim, birbiri ile karışmayan iki sıvı arasında olunca yüzeylerarası gerilim adını alır. Yüzey gerilimi teorilerine göre ; sisteme eklenen ve yüzeylerarası gerilimi düşüren bir madde var ise; birbiri ile karışmayan iki sıvı bir emülsiyon oluşturabilir(Cosgrove , 1963). Bu sisteme eklenen yüzeylerarası gerilimi düşüren maddeden kasıt genellikle emülgatörlerdir. Emülgatör molekülleri, karakterlerine bağlı olarak su-yağ arayüzeyinde yer alır. Emülgatörün hidrofilik kısmı suya yönelirken; hidrofobik kısım yağa yönelir. Eğer emülgatörün hidrofilik özellikleri, hidrofobik özelliklerinden daha baskın ise ; emülgatör molekülü yağ-su arayüzeyinde yönlenecektir(Milton,2004).

Arayüzeyde Adsorplanan Film Teorileri: İlk olarak Bancroft tarafından ortaya atılmıştır. Bancroft' a göre ; emülgatörler, emülsiyon içinde dağılan damlalar etrafında bir film oluşturur, böylece diğer dağılan damlalar ile geri dönüşümsüz birleşme olan koagülasyonu engellerler (Navarre,1974). 1913 yılında, Bancroft'a göre oluşun emülsiyonun çeşidi emülgatörün çözünürlüğüne bağlıdır. Emülgatörün çözündüğü faz sürekli ya da dış faz olacaktır (Becher,1957). Bu genelleme Bancroft kuralı olarak bilinir. 1927 yılında Bancroft ve Tucker a göre, yüzeylerarası filmin varlığı iki yüzey arasındaki gerilimin varlığında gerekir (bir taraftan diğer tarafa yüzeylerarası film) (Becher, 1957) .oluşan emülsiyonun çeşidi filmin her tarafındaki yüzey geriliminin gücüne bağlıdır.

Harkins'in Yönlendirilmiş Uç Teorisi : Bu teoride; emülgatörün yapısındaki polar ve nonpolar grupların boyutuna bağlı olarak emülsiyon çeşidi değişir. Daha büyük kesit alanına sahip olan grup damlacığın dışına doğru yönelir(Autian , 1966). Örneğin, büyük kesit alanına sahip grup polar ise; O/W emülsiyonu oluşacaktır.

Viskozite Teorisi : Viskozite teorisine göre; viskozite damlaların koagülasyona karşı direncini arttırarak emülsiyonlaşma prosesine yardımcı olur . Bir emülsiyonun viskozitesi, difüzyon hareketlerini yavaşlatarak damlaların koagülasyonunu geciktirir ve böylece emülsiyonun kararlılığı ve damla boyutu üzerinde etkiye sahip olur(Cooper and Gunn,

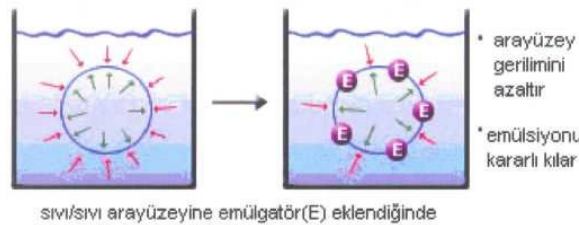
1950). Buna rağmen yüksek viskoziteli emülsiyonlar düşük kararlılığa sahipken; düşük viskoziteli emülsiyonlar ise yüksek kararlılığa sahip olarak karşımıza çıkabilir (Martin,1993). Stokes'un kurallarına göre ; emülsiyon kararlılığı, iç ve sürekli faz arasındaki yoğunluk farkı en düşük değere indirilerek ; sürekli fazın viskozitesi artırılması sonucu damla boyutu ve damla dağılımı azaltılarak sağlanabilir.

Emülgatör Karışımı Teorisi: Bu teori de ise; eğer hidrofobik emülgatör hidrofilik emülgatör ile bir kompleks oluşturabilirse; en çok beğenilen emülgatör karışımı hazırlanmış olur. Oluşan emülgatör molekül kompleksine bağlı olarak yüzeylerarası film tek başına olduğundan daha büyük yüzeyel baskılara dayanabilir (Dunken,1960). Emülsiyon oluşturulması esnasında esas olan emülsiyonun kararlılığını sağlamaktır.

2.2 Emülsiyon Kararlılığı

Yaşamımızın hemen hemen her yönünde, emülsiyonların hazırlanması, uygulanması ve kararlı kılınması karşımıza çıkar. En düşük kararlılığa sahip olan sistemler, termodinamik açıdan kararsız sistemler olarak adlandırılırlar. Bu nedenle; birbiri ile karışmayan faz sistemlerinin, herbirinin bu sistem içindeki rollerini belirlemek önemlidir, her şeyden önce, emülsiyonlar geniş bir arayüzey alanı gösterdikleri için, arayüzey gerilimindeki herhangi bir azalmanın,

azaltacağı ve destekleyeceği (şekil 2.2)



birleşme eğilimini kararlılığı anlaşılacaktır,

Şekil 2.2 Sıvı-sıvı arayüzeyinde emülgatörün davranışı

Yüzey gerilim verileri, iç fazın hacim oranı 0.74'ü aşan kararlı bir emülsiyon bulunamayacağını gösterir. Gerçekten az bir kararlılığı olan emülsiyon, %99 kadarlık bir iç faz hacmi ile hazırlanabilir. Gerçek emülsiyonlarda iç faz aynı büyüklükteki kürelerden oluşmamıştır, burada çoğunlukla tam bir boyut dağılımı vardır. Emülsiyon kararlılığı üzerine genel olarak kullanılan iki yaklaşım vardır. Bunlardan biri; Bancroft daha sonra da Clowes'un öne sürdüğü bir yaklaşımdır. Bancroft ve daha sonra da Clowes, emülsiyonu kalıcı yapan yüzey

aktif maddenin arayüzey filminin dubleks karakter olarak göz önüne alınacağını, böylece bir iç ve dış arayüzey gerilimi olduğunu önermişlerdir. Bu ilkeye göre, emülsiyonlarda yüzey gerilimi daha büyük olan iç yüzeyi oluşturur(Baykut,1986).

Diğer bir yaklaşım ise yönlendirilmiş üçgen teorisi. Bu teori ; doğal bütün filmlerin polar gruplarının sulu faz içinde olacak şekilde yönlendirilmesinin kararlılık için gerektiğini varsayar. Bu teori, yüzey aktif moleküllerinin bir çivi veya koni şeklinde kabul eder ve daha geniş ucu dışarıya doğru olacak şekilde yerleşmesiyle emülsiyon tipini kararlı kılar. Örneğin; sodyum sabunlarında, iyonik karboksilat grubu hidrokarbon zincirinden daha geniş olduğundan dışarıya doğru yönlenecek ve bundan dolayı da O/W emülsiyonlarını kararlı kılacaktır.

Kararlılık terimi, dağılan damlacıkların topaklanmasına karşı emülsiyonun gösterdiği direnç olarak da ifade edilebilir. Dağılan damlacıkların emülsiyonu bozmak üzere pıhtılaşma yoluyla daha büyük damlacıklar oluşturması çeşitli faktörlere dayanır. Bunlar; yüzeylerarası filmim fiziksel yapısı, damlacıklar üzerinde var olan sterik veya elektriksel engel, sürekli fazın viskozitesi, damlacıkların boyut dağılımı, faz hacim oranı ve sıcaklıktır (Milton,2004).

Yüzeylerarası Filmin Fiziksel Yapısı : Emülsiyondaki dağılan sıvı damlacıkları, çok nadir çarpıştıklarında sabit hareket yaparlar. Eğer, çarpışma esnasında; arayüzey filmindeki çarpışan iki damlacık ayrılırlarsa, bu iki damlacık, sistemin serbest enerjisini düşürecek şekilde topaklanırlar. Eğer bu işlem devam ederse, dağılan faz emülsiyondan ayrılır ve böylece emülsiyon bozulmuş olur. Yüksek mekanik kararlılık için, adsorblanan emülgatör moleküllerinden oluşan arayüzey filmi, güçlü yanal moleküllerarası kuvvetlerle yoğunlaştırılmıştır ve iyi esneklik sergilemelidir. Bu esneklik ise, en iyi tek bir emülgatörle değil de; iki emülgatörün karışımı ile sağlanır. (Milton,2004)

Dağılan Tanecikler Üzerinde Topaklanmadan Var Olan Elektriksel veya Sterik engel: Dağılan tanecikler üzerindeki yük varlığı, iki taneciğin yakın geçişlerinde birbirlerine elektriksel engel oluşturacağını gösterir. Bu özelliğin, O/W emülsiyonlarında belirgin bir faktör olduğuna inanılır. O/W emülsiyonları da, dağılan damlacıklar üzerindeki yükün kaynağı, emülgatörün hidrofilik olan ve su fazına yönelen adsorblanmış katmanıdır. İyonik emülgatörlerle kararlı hale gelen emülsiyonlarda, dağılan damlacıklar üzerindeki yükün işareti, her zaman amfifatik iyonun yükünü belirler. W/O emülsiyonlarında ise; çok az yük vardır, bu tip emülsiyonlar üzerine gerçekleştirilen deneylerle elde edilen deneysel veriler sonucu, kararlılık ile olan yük arasında herhangi bir bağıntı olmadığı tespit edilmiştir. Hidrofobik katı tanecikler, W/O emülsiyonunu kararlı hale getirirken, hidrofilik katı tanecikler O/W emülsiyonlarını kararlı hale getirirler (Milton,2004) .

Sürekli Fazın Viskozitesi : Sürekli fazın viskozitesi ile kararlılık arasındaki bağlantıyı kolayca kurmamızı sağlayacak formül 1.1 'dir.

$$D = kT/6\Pi\eta a$$

Bu formülde ; k Boltzman sabiti, T mutlak sıcaklık, a damlacık yarıçapı, D difüzyon katsayısı, η ise sürekli fazın viskozitesindeki artışı gösterir. Sürekli fazın viskozitesi rfdaki artış ,taneciklerin difüzyon katsayısı D'yi azaltır. Küresel damlacıklar için; difüzyon sabiti azaltıldığında, damlacıkların çarpışma sıklığı ve toplanma oranı azalır. Askıda kalan damlacıkların sayısının artması ile, dış fazın viskozitesi artar ve bu da emülsiyonun seyreltilmiş durumuna göre, derişik durumunun daha kararlı olmasının sebeplerinden biridir (Milton,2004).

Damlacıkların Boyut Dağılımı : Damlacıkların topaklanma oranını etkileyen bir faktörde boyut dağılımıdır. Damlacık boyut dağılımı daha küçük olduğunda, daha kararlı emülsiyon oluşur.Büyük damlacıklar, birim hacimde daha küçük arayüzey alanına sahip olduklarından, termodinamik olarak, küçük damlacıklardan daha kararlıdır ve daha fazla genişlemeye eğilimlidirler. Eğer bu işlem devam ederse, sonunda emülsiyon bozulur(Milton,2004).

Faz Hacim Oranı: Emülsiyonda dağılan fazın hacmi arttığında, ara yüzey filmi, dağılan maddelerin damlacıklarını sarana dek genişler ve sistemin temel kararlılığı artar. Eğer, dağılan fazın hacim artışı, sürekli fazın gerisinde kalırsa, dağılan fazın etrafını saran ara yüzeyin alanı, sürekli fazın etrafını sarması gerekenden daha fazla olduğundan, emülsiyonun çeşidi, (O/W veya W/O) değerine göre daha kararsız hale gelecektir. Bu genellikle gerçekleşen bir durumdur, bu yüzden, emülsiyon dağılan fazın eklenmesiyle daha fazla dönüşüme uğrar(Milton,2004).

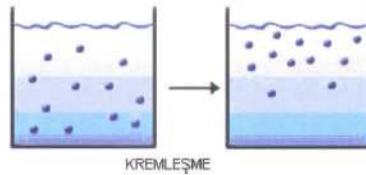
Sıcaklık: Sıcaklıkla değişim, iki faz arasındaki yüzeyle arası gerilimde , arayüzey filmin yapısında ve viskozitesinde, iki fazdaki emülsiyon edici ajanın çözünürlüğünde, sıvı fazların buhar basınçları ve viskozitelerinde, dağılan damlacıkların termal hareketliliğinde değişime sebep olur. Bu etkilerinden dolayı, sıcaklık değişimleri emülsiyon kararlılığında gözle görülebilir değişimler yaratırlar. Emülsiyon edici ajanların en etkili hali, çözümlerinde çözücü içinde minimum çözünürlük noktasına en yakın oldukları haldir; bunun sebebi ise bu noktada emülsiyon edicinin maksimum yüzey aktivitesine sahip olmasıdır (Milton,2004). Emülsiyonlarda bu faktörler üzerinde herhangi bir değişim meydana getirildiğinde

emülsiyonlar bozulabilir.

2.3 Emülsiyonların Kararlılığının Bozulması

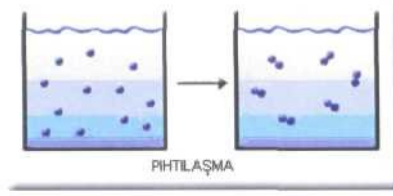
Emülsiyon sistemlerinin kararlılığından söz ederken bileşenlerin fiziksel şartları ve terminolojileri önem kazanır. Emülsiyon bilimi ve teknolojisinde kararlılığın bozulması dört prosesle gerçekleşir. Bunlar; kremleşme, pıhtılaşma(flokülasyon), topaklanma(koagülasyon) ve kümeleşme(agregasyon)'dur.

Kremleşme pıhtılaşmanın bir parçası olan ya da pıhtılaşmadan sonra oluşan bu kümenin yerçekimi etkisinde kalması ile oluşan süreçtir. Kremleşme, iki faz arasında yoğunluk farkının olduğu tüm sistemlerde zamanla gerçekleşecektir.(şekil 2.3) Kremleşme hızı sistemin fiziksel karakterine özellikle sürekli fazın viskozitesine bağlıdır. Sistemin dispers durumunun değişim göstermesi gerekli değildir, bununla beraber minimal enerji girişi ile geri dönüştürülebilir. Kremleşme oranı, tanecik boyutunun küçültülmesi, su ve yağ fazları arasındaki yoğunluk farkının azaltılması ve ortamın viskozitesinin azaltılması ile azaltılır. Sonuç olarak kremleşme oranı dağılan fazın hacimsel oranına bağlıdır ve derişik emülsiyonlarda ($<D>0.74$) daha yavaş gerçekleşir. Kremleşme, tanecik boyutunun 2 ile 5 μm arasında; fazların hacimsel oranı, O değerinin 0.1 ile 0.5 arasında değiştiği emülsiyonlarda sıklıkla görülür.



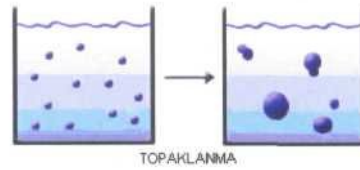
Şekil 2.3 Kremleşme

Pıhtılaşma, kendi kimliklerini kaybetmeden iki veya daha fazla damlacığın kümeleşmesi olayı olarak tanımlanır. Pıhtılaşma, tanecik boyutunun 1 (im'den küçük olduğu emülsiyonlarda görülür, (şekil 2.4) Emülsiyondaki makromoleküler emülsiyon edici ajanların varlığında köprülü pıhtılaşma gerçekleşir. Köprülü pıhtılaşma, çok kompleks bir yapıdır ve sistemde kullanılan makromoleküllerin miktarına, çeşidine ve boyutuna bağlıdır. Protein, polisakkaridler, suda çözünebilir emülgatörler emülsiyonların kararlılığını etkilerler.



Şekil 2.4 Pıhtılaşma

Topaklanma, iki veya daha fazla damlacığın çarpışması sonucu daha büyük bir damlacığın oluşumunun gerçekleştiği bir olaydır. (Şekil 2.5) Bu olay, genellikle derişimin yüksek olduğu emülsiyonlarda görülür. Topaklanma arayüzey filminin bozulmasını içerdiğinden geri dönüşümü olmayan bir olaydır. Emülgatörün çözünürlüğü, pH, tuzlar, emülgatör konsantrasyonu, faz oranı, sıcaklık ve film özellikleri gibi çeşitli faktörler topaklanmaya karşı emülsiyonun kararlılığını etkiler.



Şekil 2.5 Topaklanma

Agregasyon, oluşan agregatların çökmesi olayıdır. Agregat ise, genellikle herhangi bir şekilde bir araya toplanan partiküllere verilen isimdir. Agregat diğer bir deyişle, kolloidal partiküllerin kohezyonuyla oluşan yapı olarak da tanımlanabilir. Misel gibi kolloidal tanecikler de tek başlarına bir agregat olarak kabul edilebilirler.

Emülsiyonların kararlılığını bozan faktörleri ise şöyle sıralayabiliriz:

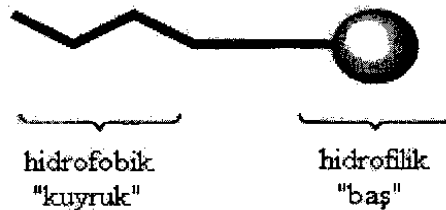
- Uygun olmayan bir emülgatör sisteminin kullanılması
- İki faz arasında miktar ve yoğunluk bakımından yanlış oranların kullanılması
- Emülsiyonun bileşenleri arasındaki zıt ilişki
- Emülsiyon ortamında elektrolitlerin bulunması
- Aşırı ısıtma veya soğutma
- Havanın absorpsiyonu
- Dağıtma fazında büyük partiküllerin bulunması
- Yetersiz veya aşırı viskozite
- Sistemin pH'sı

- Uygun olmayan depolama koşulları ve diğer doğal sebepler
- Yetersiz veya aşırı dağılma ile sonuçlanan yanlış üretim metodları
- Yetersiz karıştırma

BÖLÜM 3. YÜZEY AKTİF MADDELER

Endüstride ıslatıcı, deterjan, yağlayıcı, emülsiyonlaştırıcı, boya yardımcı maddeleri olarak sıklıkla karşımıza çıkan yüzey aktif maddeler, çok düşük konsantrasyonlarda bile olsalar, çözücülerinin yüzey enerjisini birdenbire ve büyük ölçüde değiştiren kimyasal maddelerdir(Baykut,1986).

Emülsiyon oluşturan yüzey aktif maddelere emülgatör denir. Bunlar genellikle polar veya iyonik kısma tutunmuş 8-18 karbon atomlu düz veya dallanmış hidrokarbon veya florokarbon zinciri olan apolar kısım içerirler. Genellikle doğrusal yapıdaki emülgatör moleküllerinin bir ucunda çözücü sistemine uygun bir fonksiyonel grup, aksi tarafta da çözücü sistemine uygun olmayan bir fonksiyonel grup vardır. Genel olarak, bir uç grup zayıf değerlik kuvvetleri ile karakterize olan hidrofobik yapı iken, diğer uç güçlü değerlik kuvvetleri olan hidrofilik bir yapıdır. Liyofil(yağ sever) , liyofob(yağ sevmez-yağ iten) ve lipofil(yağ sever) terimleri çoğunlukla bir yüzeyin veya fonksiyonel bir grubun ıslanma veya çözünebilir olma eğilimini tanımlamak için kullanılır. Eğer ortam su ise, hidrofil(su sever) ya da hidrofob(su sevmez) terimleri kullanılır. Emülgatörün hidrofilik kısmı, polar iyonik baş kısmıyken; hidrofobik kısmı ise, 8 -18 karbon atomlu düz veya dallanmış hidrokarbon veya florokarbon zincirinden oluşan kısımdır. Polar olan hidrofilik kısım; non-iyonik, iyonik veya çift iyonlu olabilir. Hidrokarbon zincirleri, sulu ortamda su molekülleri ile çok az etkileşirken, polar veya iyonik baş gruplar su molekülleri ile dipol veya iyon-dipol etkileşimleri yaparlar. Suda çözünebilir emülgatörlerde, su molekülleri ile kuvvetli etkileşim vardır. Bu sebeple oluşan dağılımın birleştirici etkisi ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağı, hidrokarbon zincirini suyun dışına sıkıştırır, bu yapıdan ötürü de bu zincirler hidrofobiktir. Şekil 2.1 de bir emülgatörün polar hidrofilik baş kısmı ve hidrokarbon zincirlerinden oluşan hidrofobik kuyruk kısmı gösterilmektedir (Baykut,1986).



ŞEKİL 3.1 Emülgatör Yapısı

Emülgatör molekülleri, sulu çözeltilerinde belli bir derişimin üzerinde, lipofilik yapıdaki hidrokarbon zincirleri içeriye doğru yönlenecek ve hidrofilik grubun sulu ortamda temasını sürdürmesi açısından bu gruplar dışarıda kalacak şekilde kümeleşirler. Bu kümelere misel adı verilir. Misel oluşumu, sistemin serbest enerjisini azaltmak amacıyla hidrokarbon zinciri ve su arasındaki temasını azaltılması esasına dayanır. Misel yapısı şekil 3.2'de görülmektedir. Misel oluşumu için gerekli en düşük derişime kritik misel konsantrasyonu (CMC) denilir. Misel genişledikçe, içindeki molekülün öteleme hareketleri artar ve böylece oluşan düzenden düzensizliğe geçiş, serbest enerji azalmasına sebep olur. Bu azalma ile birlikte oluşan diğer enerji değişmeleri, çok moleküllü kümeleşmenin oluştuğu sisteme, ikili ve üçlü kümelerinkinden daha düşük bir serbest enerji sağlar ve sistemi kararlı kılar(Baykut,1986).



MİSEL YAPISI

ŞEKİL 3.2 Misel Yapısı

Hidrofilik yan zincirin yapısına bakılarak, emülgatörler anyonik, katyonik, amfoterik ve non-iyonik olarak sınıflanırlar.

Anyonik emülgatörler, hidrofilik kısmı negatif yüklenmiş polar bir grup olan emülgatörlerdir. Endüstride en çok karşımıza çıkan emülgatör çeşidi bunlardır. Sebebi ise işlenmede ucuz olması ve her çeşit deterjanda kullanılabilmesidir. En iyi deterjan özelliği 12-16 karbon atomu zinciri uzunluğuna sahip, düz alkil yapısındaki hidrofobik zincirlerle sağlanır. Lineer zincirler, daha etkin olduklarından ve daha kolay parçalanabildiklerinden dolayı kullanılırlar. Hidrofilik gruplarına göre anyonik emülgatörler; karboksilatlar, sülfatlar, sülfonatlar ve fosfatlar olarak kendi aralarında sınıflanırlar. En sık kullanılan anyonik emülgatörler karboksilatlardır. Karboksilatların sodyum veya potasyum tuzları etkin temizleme özelliğine sahiptir. İlk bulunan emülgatör olan sabunlarda karboksilat olan potasyum sitearat ve sodyum miristat'tır. Sülfatlardan sodyum dodesil sülfat ise, kolay hidrolize uğramasından dolayı sıklıkla kullanılır ancak deri üzerinde tahribata yol açtığı için kişisel bakım ürünlerinde kullanılmaz(Tharwat,2005).

Katyonik emülgatörler, hidrofobik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik grup içerirler. Hidrofilik özellikleri azot atomundan, hidrofobik özellikleri ise azota bağlı hidrofobik

gruptan kaynaklanır. Bunlar primer amin, sekonder amin ve kuartetner amonyum tuzlarıdır. Katyoniklerin en sık kullanılan sınıfı 8-18 C atomdan oluşan alkil trimetil amonyum klorür bileşimidir. Diğer bir sık kullanılan sınıfı ise iki zincirli alkil grupları içerenlerdir. Bu dialkil emülgatörler mono alkil kuaterner bileşiklerden daha az suda çözünürler fakat bunlar deterjanlarda yumuşatıcı olarak sıklıkla kullanılırlar. Bakterileri öldürmede kullanılan alkil dimetilamonyumklorür de endüstride sıklıkla karşımıza çıkan katyonik emülgatörlerdendir. Katyonik emülgatörler genellikle suda çözünebilir birçok inorganik iyonlara ve sert suya dayanıklı olan pH değişimlerine karşı duyarlı kimyasallardır(Tharwat,2005).

Amfoterik emülgatörler ise, hem anyonik hem katyonik grupları içerirler. En sık kullanılan amfoterikler trimetilglisin türevleri olan N-alkil betainlerdir. Bu alkil betainler bazen alkil dimetilglisinatlar olarak da tarif edilebilirler. Amfoteriklerin en temel özelliği çözüdüğüleri çözeltinin pH'sına bağlı olmalarıdır. Asidik çözeltilerde molekül pozitif yüklenir ve katyonik emülgatör gibi davranırken; bazik çözeltilerde negatif yüklenip anyonikler gibi davranır. İki iyonik grubun da eşit olduğu(eşit iyonize olduğu) belli pH değeri çözeltinin izoelektrik noktası olarak tanımlanır. Amfoterik emülgatörler, bazen zwitter iyonlara karşı karşılık gelirler. Zwitter iyonik emülgatörler mükemmel dermatolojik özellik gösterirler. Bunlar çok az göz alerjisi sergilerler ve genellikle şampuanlar ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılırlar(Tharwat,2005).

Noniyonik emülgatörler, sulu ortamda çözüdüğüleri veya dağıldıkları zaman yüklü tanecik oluşturmayan emülgatörlerdir. İyonize olmayan ve çok sayıda oksijen, azot ve kükürt atomları bulunan bir uç grup içerirler. Etoksilatlı alkoller, etoksilatlı alkil fenoller, etoksilatlı yağ asitleri, etoksilatlı monoalkilamidler, sorbitan esterleri ve onların etoksilatlan, etoksilatlı yağlı aminler ve etilen oksit-propilenoksit kopolimerleri(polimerik emülgatörler) olarak sınıflanırlar. En çok kullanılan non-iyonik emülgatörlerse etoksilatlı alkoller ve sorbitan esterleri ve onların etoksillenmiş türevleridir(Tharwat,2005).

Etoksilatlı alkoller, yağlı zincirli alkolün etoksilenmesiyle üretilir. Bu sınıf emülgatörlere, etoksillenmiş yağlı alkoller de denilir. Alkol etoksilatların çözünürlüğü alkil zincir uzunluğu ve moleküldeki etilen oksit birimlerinin sayısına dayanır. Ortalama zincir uzunluğu olarak 12 C'a sahip ve 5 etilen oksit (EO) biriminden fazla birim içeren moleküller oda sıcaklığında çözünebilirler. Alkol etoksilat çözeltilerinin yüzey gerilimi zincirdeki EO birimlerinin azalmasıyla azalırken, non-iyonik emülgatör çözeltilisinin

viskozitesi konsantrasyonun artışı ile orantılı olarak artar fakat kritik konsantrasyondan sonra viskozitesi birden artar ve jel görüntü oluşur(Tharwat,2005).Sorbitan esterleri ve onların etoksilenmiş türevleri sorbitan esterleri (Span) ve bunların etoksilenmiş türevlerini içerir. Sorbitan esterleri,yüksek sıcaklıkta sorbitolün yağ asidi ile tepkimesinden elde edilir. Sorbitolün dehidrasyonu ile 1,4-sorbitan olur ve esterleşme gerçekleşir. Molekül içindeki serbest –OH grupları esterleşerek di ve tri esterleri oluşturur. Ürünün mono,di,tri esterlerden hangisi olacağı yapısındaki asidin alkil grubuna bağlıdır. Sorbitan esterlerinin(Span) etoksilenmiş türevleri (Tweenler), Sorbitan ester grubu üzerindeki herhangi bir –OH grubuyla etilen oksidin reaksiyonu sonucu oluşur. Diğer bir yol olarak sorbitol önce etoksillendirilir,sonra esterleştirilir. Oluşan son ürün Tweenlere farklı özellikler kazandırır. Sorbitan esterleri suda çözünmez, organik çözücülerde çözünürlerken etoksilenmiş ürünler suda çözünürler.bunların temel avantajlarından biri yemek katkısı olarak kullanılmasıdır. Ayrıca bunlar kozmetikte ve eczacılıkta kullanılırlar.

3.1 Emülgatörlerin Seçimi

Emülgatörlerin kimyasal yapısı ve onların emülsiyeye edici gücü arasındaki ilişki,su ve yağ fazlarının çeşitli bileşimleri ile değişir. Bundan ziyade, kullanılan emülgatörün konsantrasyonu sadece onun emülsiyeye edici gücünü değil, oluşan emülsiyonun cinsini de belirler. Genel olarak, bir emülgatörün emülsiyeye edici olarak kullanılması için aşağıda belirtilen durumlar göz önünde bulundurulmalıdır (Milton,2004).

1. İyi yüzey aktivitesi göstermeli ve kullanılacağı sistemde düşük yüzey gerilimi oluşturmalıdır. Buda şişmiş fazda çözünmeden kalacağına, arayüzeye göç etme eğiliminde olması demektir. Bunun şişmiş fazdaki çözünürlüğünün çok olması, kullanılabilirliğini engeller.
2. Ara yüzey filmindeki molekülleri arasındaki yüzeysel etkileşim sebebiyle, moleküller kendi başlarına yoğunlaşarak veya orada adsorplanan moleküllerin yoğunlaşmasıyla ara yüzey filmi oluşturmalıdır. Bu, O/W emülsiyonları için ; arayüzey filmindeki hidrofobik gruplar, kuvvetli yüzeysel etkileşimlere sahip olmalı; W/O emülsiyonları için ise hidrofilik gruplar kuvvetlice etkileşmeli demektir.
3. Emülsiyonun oluşum zamanı içinde, yüzeylerarası gerilimi en düşük değere düşürecek şekilde, emülgatör arayüzeye göç emelidir. Emülsiyonlaşma işleminden önce, su içinde veya yağ fazı içinde olmasına bağlı olarak, emülgatörün arayüzeye

göç etme oranı değiştiğinden, emülgatörün emülsiyeye edici davranışı emülsiyonun sürekli fazına bağlıdır.

4. Yağda çözünen emülgatörler W/O emülsiyonunu oluştururken; su içerisinde çözünen emülgatör O/W emülsiyonu oluşturur.
5. Yağ içinde çözünen emülgatör ve su içerisinde çözünen emülgatör karışımı, bu emülgatörlerin tek başlarına oluşturacaklarından, daha fazla kararlılığa sahip emülsiyon oluştururlar. Yağ fazının yapısı göz önüne alınarak bu ikili emülgatör karışımına üçüncü bir bileşende eklenebilir. Eğer daha polar yağ fazı varsa; daha hidrofilik emülgatör; daha apolar yağ fazı varsa da; daha lipofilik emülgatör kullanılmalıdır.

Ayrıca kararlı emülsiyonların oluşturulmasında emülgatörlerin seçimi için, HLB (hidrofilik lipofilik balans) PIT(faz değişim sıcaklığı) ve HLD (hidrofilik lipofilik sapma) gibi üç ana metod kullanılır (Milton,2004).

3.1.1 HLB Metodu

HLB metodu bu metodlar içerisinde en sık kullanılan methoddur. Hidrofilik lipofilik denge denilen HLB , molekülün yağda çözünen kısmıyla suda çözünen kısımlarının oranıdır ve ilk olarak Griffin, tarafından geliştirilmiştir (Milton,2004). Griffin çalışmalarını emülsiyonun kararlılığını sağlayacak optimum non-iyonik emülgatör seçimine yönlendirmiştir. Belli deneysel formüller ile hesaplar yaparak moleküler yapılar için HLB sayılarını 0-20 arasında bir skala ile vermiştir. Griffin sistemi ile yüzey aktiflerin HLB sayılarını hesaplamayı önermiş, bu HLB'nin de dağılacak fazının HLB sine denk olması gerektiğini söylemiştir.

Bu sistem ilk başta etoksilenmiş ürünlerin üzerinde geliştirilmiştir. Çizelge 3.1 de verilen değerler, HLB değerlerine göre yüzey aktif maddenin çeşididir (Griffin, 1949).

Çizelge 3.1 HLB değerlerinin sınıflandırılması

HLB DEĞERİ	YÜZEY AKTİF MADDE
0-3	Köpük önleyici maddeler
3-8	W/O emülsiyonlaştırıcılar
7-9	Islatıcılar
8-16	O/W emülsiyonlaştırıcılar
11-14	Deterjanlar(Temizleyiciler)
16-19	Çözücüler(Gerçek çözeltiliye geçiş)

Bugünkü HLB sistemlerinin şekillendiği iki çeşit emülsiyon sistemi vardır. Bunlar su içinde yağ (O / W) ve yağ içinde su (W / O) emülsiyonlarıdır. İlk belirtilen faz dağılan fazdır yani bu faz diğeri içinde emülsiyon oluşturur. Bancroft'un vurguladığı üzere bir emülgatör varlığında karışan iki fazdan başka, birbiriyle karışan iki fazın arasındaki ara yüzeyde bir film tabakası olan üçüncü bir faz emülgatör tarafından oluşur. Bancroft aynı zamanda emülgatörün en çok çözüdüğü fazın sürekli faz olduğunu ileri sürmüştür. Sürekli fazın miktarca baskın madde olmasına gerek yoktur. Dağılan fazın ağırlıkça yüzdesinin sürekli fazdan daha fazla olduğu emülsiyonlarda vardır. Sürekli fazın ne olduğunu anlamamanın en kolay yolu emülsiyonu su ile seyreltmektir; eğer su ile seyreliyorsa su sürekli fazdır(Bancroft,1913).

HLB sisteminin, çok fazla dağınık bilgileri düzenlemeyle ve sistematik planlamayla emülsiyon hazırlamayı en iyi koşullara ilerlettiği vurgulanmıştır. Ancak sistem uğraşıldıkça karmaşık hale geldiğinden daha ileriye götürülememesine karşın emülgatör seçiminde göz önüne alınması gereken ilk etmenddir. HLB değeri, emülgatörün hidrofilik ve lipofilik kısımları arasındaki dengeyle ilişkili olarak ve emülsiyonlaşma davranışım belirleyici bu sayı değeri bazı durumlarda, molekülün yapısından hesaplanırken; diğere durumlarda deneysel emülsiyonlaşma verilerine dayanarak hesaplanır(Bulletin,1984). HLB değerinin hesaplanması için geliştirilen matematiksel model şu şekildedir:

$$HLB = \text{Molekülün Hidrofilik Kısımının Ağırlıkça Yüzdesi} / 5$$

Molekülün hidrofilik kısmının ağırlıkça yüzdesi ise şu şekilde formüle edilir;

$$\text{Molekülün Hidrofilik Kısımını Molekül Ağırlığı} / \text{Molekülün Toplam Molekül Ağırlığı}$$

Buradaki hidrofilik kısım genellikle molekülün yapısındaki etilen oksit birimleridir. Emülgatör veya daha iyisi emülgatör kombinasyonlarından, HLB değeri emülsiyeye edilecek maddeninki ile neredeyse aynı değerde olanı seçilir. Eğer aynı anda birden fazla madde emülsiyeye edilecekse, bu maddelerin karışımda kullanılan % bileşimlerine göre sahip oldukları HLB değerlerinden ortalama ağırlıklı HLB değeri hesaplanır ve emülgatörde bu HLB değerine göre seçilir. Emülsiyeye edilecek maddenin yerine, farklı HLB değerlerinde emülgatör karışımları kullanıldığında, karışımın HLB değeri, her birinin HLB değerlerinin ağırlıklı ortalamasıdır. Örneğin; %20 parafin wax (HLB=10) ve %80 mineral yağ (HLB=13) karışımı kullanıldığında emülgatör kombinasyonunun HLB değeri $(10 \times 0.20) + (13 \times 0.80) = 12.4$ hesaplanır(Bulletin, 1984).

HLB metodunun kullanımının yararları olmasına karşın bazı sınırlamaları da vardır. HLB değeri emülgatörün etkinliği hakkında belirleyici olmamasına karşın, oluşacak emülsiyonun türü hakkında bilgi verir. Emülsiyonlaşma şartlarının değişmesiyle HLB değerinde bir değişim olmadığının kabul edilmesi HLB metodunun dezavantajıdır. Örneğin; sıcaklık arttığı zaman, POE(polioksietilen) non-iyonik emülgatörün hidrasyon derecesi azalır ve emülgatör daha az hidrofilik olur. Buna bağlı olarak, HLB düşmelidir. POE non-iyonik emülgatörlerle oluşturulan O/W emülsiyonu sıcaklık arttırıldığında, W/O emülsiyonuna dönüştürülebilir; sıcaklık düşürüldüğünde ise W/O emülsiyonu O/W emülsiyonuna dönüştürülebilir. Dönüşümün olduğu üç fazlı bölgenin ortasındaki sıcaklık, faz değişim sıcaklığı olarak bilinir ve bu sıcaklık su ve yağ fazlarının olduğu belli bir sistemde emülgatörün hidrofilik ve lipofilik eğilimlerinin dengede bulunduğu sıcaklıktır. Bu sıcaklığa PIT (faz değişim sıcaklığı) adı verilir(Milton,2004).

3.1.2 PIT Metodu

PIT metodu temel olarak bu sıcaklığa dayanır. Bu sıcaklıkta, yağ-su yüzeyle arası gerilimi en düşük değerde olduğundan, bu sıcaklıkta yapılan emülsiyonlardan en iyi tanecik boyutu elde edilir. Emülsiyon oluşturmak için gerekli minimum iş, yüzeyle arası gerilim ile arayüzey alanının çarpımıdır. Harcanan mekanik iş miktarı için alan değişimi(AA) sıcaklık maksimum olmalıdır. Harcanan iş miktarı için; AA artıp, tanecik boyutu azalacağından,PIT'de tanecik boyutu minimum olmalıdır. PIT metodunda belli bir sistem için, emülgatör seçiminde bu özellik temeldir. Bu metod, yalnızca, belli sıcaklıkta dönüşüme uğrayabilen emülsiyonlara uygulanabilir. Bu metoda göre, yağ ve su fazlarının eşit miktarlarıyla ve %3-5 oranındaki emülgatörlerle yapılan emülsiyon ısıtıldığında ve farklı sıcaklıklarda karıştırıldığında emülsiyonun O/W'dan W/O'a dönüştüğü veya tam tersinin olduğu sıcaklık belirlenir. O/W emülsiyonu için, uygun emülgatör, emülsiyonun depolanma sıcaklığından 20-60°C yüksek PIT sıcaklığı vermelidir.W/O emülsiyonu için ise,depolanma sıcaklığından 10-40°C düşük olan PIT önerilir. Shinada ve Saito(1969) , PIT metoduyla emülsiyonlaşma da optimum kararlılık için, PIT'in 2-4°C altında emülsiyonun hazırlanmasını sonra da depolanma sıcaklığına getirilmesini önerir. Bunun sebebi, hazırlanan emülsiyonun PIT'in yakınlarındaki sıcaklıklarda, emülsiyonun daha iyi tanecik boyutuna sahip olması fakat toplaklanmaya karşı kararsız olmasıdır. Emülsiyonun PIT'in altında bir sıcaklığa soğutulması ile ortalama tanecik boyutunda belirgin bir artış olmadan kararlılık artar(Milton,2004).

HLB, emülgatörün konsantrasyonu, yağ fazının polarlığı, şişmiş fazın oranı, içerisindeki maddeler, POE non-iyoniklerdeki POE zincir uzunluğunun dağılımı PIT'ı etkileyen faktörlerdir. POE emülgatörler için, yağ fazının polarlığı azaldığında, PIT artar. PIT'ı sabit tutmakla, yağ fazının polarlığı düştüğünden, kullanılan emülgatör daha düşük HLB

değerine sahip olmalıdır. Aynı emülsiyede edici ajanların kullanılmasıyla hazırlanan yağların ikili karışımlarından yapılan emülsiyonun PIT'ı;

$PIT(mix) = PIT(A) \times \Phi(A) + PIT(B) \times \Phi(B)$ dir.

$\Phi(A)$ ve $\Phi(B)$ emülsiyonda kullanılan A ve B yağlarının hacimsel oranıdır.

Tek POE zincir uzunluğuna sahip POE non-iyonikler kullanıldığı zaman , % 3-5 emülgatör konsantrasyonunda, PIT sabit değer alır. Etilen oksitleme düşük değerde olduğunda, emülgatörün konsantrasyonundaki artışla, PIT keskin bir şekilde azalır ve etilen oksitleme derecesi yüksekse daha az keskin olur.

Belirli emülgatör kullanımıyla, emülsiyonda yağ-su oranı arttığında, PIT artar. Yağda, emülgatörün belli oranı aynı PIT'ı verir, yağ-su oranları değişmesine rağmen; daha yüksek emülgatör- yağ oranı, daha düşük PIT verir. Yağ fazının polarlığını azaltıp, PIT'ı arttıran parafın gibi katkıların yanı sıra, oleik alkol gibi maddeler ise polarlığı arttırıp PIT'ı düşürürler. Su fazına eklenen tuzlar da POE noniyonik emülsiyonların PIT'ını düşürürler (Milton,2004).

3.1.3 HLD Metodu

HLD metodu ise emülgatör seçiminde kullanılan diğer bir methodur. Mikroemülsiyon formülasyonu için geliştirilen bu metod makroemülsiyonlara da uygulanmıştır. Bu metod iki denklem üzerine kurulmuştur. Bu denklemler şunlardır:

$$\ln S - kACN - f(C_a) + \sigma - a_t \Delta T = 0 \text{ ve } \alpha - EON + bS - k ACN - \Phi(C_a) + a_t AT = 0$$

denklemlerinin sol kısmınının değerine hidrofilik lipofilik sapma denir. Değer sıfır olduğunda mikroemülsiyon ; değer pozitif olduğunda W/O emülsiyonu; değer negatif olduğunda ise O/W emülsiyonu oluşur. HLD Winsor R oranına benzerlik gösterir. Winsor R oranı R oranı, suyun yağa göre çözünürlük kapasitesini ölçer. Emülgatörün yapısının değişimiyle bu oranın modifikasyonu; sistemin sıcaklığının değişimi, yardımcı emülgatörün eklenmesi veya elektrolitlerin eklenmesi, su veya yağ veya her ikisi için de sistemin çözünürlük kapasitesini değiştirir. . Emülgatör - yardımcı emülgatör kombinasyonları Winsor değeri l'e yakın olacak şekilde ayarlanır. HLD değeri O'a eşit büyük veya küçük olduğunda, WinsorR oranı da l'e

eşit büyük veya küçük olur. Kalitatif olarak, HLD değeri sistemin diğer bileşenlerine (tuzluluk, yardımcı emülgatör, alkan zincir uzunluğu, sıcaklık, emülgatörün hidrofilik ve hidrofobik grupları) bağlıdır. Diğer yandan, kantitatif olarak, deneysel sabitlerin deneysel değerlendirmeleri gerektirmektedir Milton,2004).

Emülgatör seçiminde kullanılan bu metodlar içerisinde en çok tercih edileni HLB metodu olmasına rağmen en güvenilir olanı PIT metodudur. Emülsiyonu kararlı kılmak için kullanılan emülgatörün seçiminden sonra, diğer kararlı kılıcılar kullanılır.

3.2. Diğer Kararlı Kılıcılar

Kararlı kılıcılar, emülsiyon içindeki koagülasyona karşı damlaların kararlılığını arttırmak için kullanılmaktadırlar. Bu bileşikler, emülsiyon damlaları içine girmez yalnız yüzeyinde kalır ve emülsiyon damlalarını sararak onların bir araya gelerek topaklaşmasını önler. Kararlı kılıcı maddelerin bir kısmı damla yüzeyinde adsorplanırken ana kısmı su içerisinde yayılmaktadır. Bu da damlaların bir araya gelip koagüle olmasına neden olan etkileşimleri engeller. Emülgatörler haricindeki diğer kararlı kılıcılar katı parçacıklar ve polimerik emülsiyonlaştıncılardır. Bu yardımcı maddelerin varlığında; emülsiyon ortamının kararlılığını arttırmak, emülsiyon oluşumu sırasında meydana gelen ve emülsiyonu ters yönde etkileyen faktörlerin etkisini azaltmak veya ortadan kaldırmak mümkün olabilmektedir.

Katı parçacıklar, emülsiyonlaştıncı maddelerin kararlı kılıcılar sınıfı içinde ikinci derecede önem taşıyan maddelerdir. Bu taneciklerin çapları 100 nm'den küçüktür. Sulu ve organik sıvıların her ikisinde de kısmen ıslanarak kararlı kılıcı bir film tabakası oluşturabilirler ve kararlı O/W ve W/O emülsiyonları üretebilirler. Katı tanecikler emülsiyon kararlılığında özel bölgeler yardımı ile ara yüzeylerde damlaların koagülasyonunu engelleyen güçlü sert bir engel oluştururlar. Elektrostatik itilme gücü yardımı ile de sistemin kararlılık gücünü arttırırlar. Parçalanmış katıların emülsiyon kararlılığını sağlayabilmesi ölçü özelliğe bağlıdır:

- 1) parçacık büyüklüğü
- 2) parçacık dağılımının kararlı kılıcı etkisi
- 3) emülsiyon sistemi içindeki tüm sıvı sistemlerde bağlı çözünürlüğü

Kararlılığı sağlayıcı parçacıklar mutlaka emülsiyon damlacığına göre ufak olmalı ve tortulaşma başlangıcı halinde, asılı taneciklerin kararlılığı iki sıvıda sınırlandırılmalıdır.

Yoksa, yağ/su ara yüzeylerde bulunarak görevlerini tamamlamak için yeterince güçlü hassasiyetleri olmayacaktır. Üçüncü bir durumda, katı üçlü faz temas sınırında sulu fazda ölçüldüğü gibi belirli bir kontak açısı göstermek zorundadır. Maksimum verimlilik için, kararlı kılıcı tercihen çok aşırı olmamak koşulu ile sürekli fazda ıslatılmalıdır. Eğer katı parçacıklar iki sıvı faz tarafından çok güçlü ıslatılırsa, istenilen kararlılığı sağlama işi sonuca ulaşmaz. Bu genellikle gereklidir, bu yüzden sistemin pH değeri, malzemeler eklendiğinde parçacıkların adsorbe olması ve istenilen yüzey karakteristiklerinin kontrol edilmesi gerekir.

Katı parçacıkların kullanımlarına örnek vermek gerekirse su-benzen emülsiyonları bir katı parçacık olan kalsiyum karbonat ile kararlı hale getirilir. Bunun yanı sıra, Scarlet ve arkadaşları, yine su-benzen emülsiyonunu, kömür ve civa iyodür ile kararlı hale getirmişlerdir (Baykut,1986).

Polimerik emülsiyonlaştırıcılar, emülsiyonların hazırlanmasında ve kararlılığının sağlanmasında önemli rol oynarlar. Polimerik katkı maddeleri yüzey aktif madde özelliklerinden dolayı emülsiyon oluşumuna yardımcı olabilir, ama genellikle kararlı kılıcı olarak daha da önemlidirler. Bu etkilerinden dolayı sterik ve elektrostatik etkileşimlerden, arayüzey viskozitesi veya elastikiyetteki değişikliklerden veya sistemin viskozitesindeki değişikliklerden sorumludurlar.

Sistemde polimerik malzemelerin varlığı, sürekli fazda viskozite artışına sebep olarak, kremleşme prosesini geciktirir aynı zamanda pıhtılaşmaya ve birleşmeye sebep olacak damlaların hızını azaltır ve bu damlacıkların karşılaşmalarını engeller. Bunun sonucunda emülsiyona kinetik kararlılık sağlar.

Bu malzemelerin arayüzey gerilimini düşürmedeki etkileri ise oldukça sınırlıdır. En önemli görevleri, arayüzeylerde dayanıklı mekanik ve termodinamik engeller oluşturarak, emülsiyon damlalarının birbirine yakınlaşmalarını ve birleşmelerini engellemektir. Malzemelerin polimerik doğasından dolayı, birçok arayüzeyde her bir molekül güçlüce adsorplanabilir. Sonuç olarak, desorpsiyon değişimi oldukça azalır ve diğer arayüzey katmanlarında monomerik materyallerde kolaylıkla bulunmayan bir sağlamlık oluşturur. Sistemde polimerik materyallerin varlığı, sürekli fazda viskozite artışına sebep olarak, kremleşme prosesini geciktirir aynı zamanda pıhtılaşmaya ve birleşmeye sebep olacak damlaların hızını azaltarak karşılaşmalarını engeller, kararlılığı sağlar. Proteinler, nişastalar, gumlar, selüloz ve onların türevleri gibi doğal malzemeler ile poli(vinil alkol),

poli(akrilik asid) ve poli(vinilpirolidon) gibi sentetik malzemeler emülsiyon teknolojisi içinde oldukça fazla kullanım yerine sahip polimerik malzemelerdir. Bunlar, sanayide birçok alanda uygulanabilirler. Örneğin; doğal polimerik malzemelerden gum'ın bir çeşidi olan karagenan'lar hazır pudinglerin bileşiminde bulunmaktadır.

BÖLÜM 4. KREMLER

Kremler vücudun çeşitli bölümlerinde haricen kullanılan ve işlevsel olarak farklı görevler üstlenen çok amaçlı kozmetik ürünlerdir. Kremler, farklı görevler üstlenmenin yanı sıra, yapı olarak doğalarında çeşitli kimyasal katkıların biraraya gelmesi ile oluşan opak, semisolid(yarı katı) veya vizkoz sıvı emülsiyon şeklindeki karışımlardır. Bu ürünler temizleyici, koruyucu, nemlendirici, tedavi edici ve görünüşte farklılık yaratabilirler. Bu özelliklerinden dolayı, kremler, insan yaşamında bir bebeğin pişiğinin önlenmesi, saç ve cilt bakımı, yaşlanmayı geciktirici etkilerine kadar her dönemde ihtiyaç duyulan ürünler haline gelmiştir ki kozmetik sektörü de pazar payının en büyük dilimini kremlere ayırmıştır.

4.1. Kremlerde Kullanılan Maddeler

Kremler, en basit anlamda su ve yağ gibi birbiri içerisinde karışmayan iki sıvıdan birinin bir diğeri içerisinde üçüncü bir bileşen olan emülgatör yardımı ile dağılması sonucu oluşan emülsiyon olarak adlandırılan sistemlerdir. Bu üç temel bileşen dışında kremlerde; yağlayıcılar, kıvamlaştırıcılar ya da viskozite arttırıcılar, yardımcı emülgatörler, nemlendiriciler, koruyucular ve esanslar bulunmaktadır.

4.1.1. Kıvamlaştırıcılar:

Kozmetik kremlerin hazırlanmasında kıvamlaştırıcı olarak çeşitli maddelerden yararlanılmaktadır.

Karbomer: Kozmetik endüstrisi içerisinde en geniş kullanım alanına sahiptir. Kıvamlaştırıcı özelliğindedir. Kullanım yüzdesi istenilen viskoziteye ve formülasyon çeşidine bağlı olarak yüzde 0,1 ile 1,5 arasında değişir.

Karagenan: Karagenanlar, oda sıcaklığında hemen hemen sonsuz çeşitlilikte eşsiz bir jel oluşturma kabiliyetine sahiptirler. Sert veya yumuşak, yüksek veya düşük erime noktasında kırılabilirler. Karagenan çözeltileri, koloidal dispersiyonlarda ve W/O emülsiyonlarında; kıvamlaştırıcı, disperse edici ve kararlı kılıcı taneciklerdir, aynı zamanda nem tutma, akış özelliklerini kontrol etme, oda sıcaklığında kararlı jel oluşturma ve kıvamlaştırma gibi özelliklere sahiptir.

Ksantan Gam (Xanthan Gum) :Şeker birimi içeren uzun zincirli karbonhidratlardandır. Suda

çözünen ve jel oluşturmadan kıvamlaştırıcı maddelerdir. Suda şişme riskini ortadan kaldırmak için ılık su kullanılır. Viskozite ve köpük artırıcı özelliktedir. Emülsiyonların kararlılığını sağlar. Yağlayıcı özelliği de vardır. Kullanım yüzdesi % 0,5-2 arasında değişir. İdeal bir emülsiyon kararlı kılıcıdır çünkü bir akma değeri ve daha önce de değinildiği gibi sıcaklık ve pH'dan bağımsız bir viskozitesi vardır. Bu gumlar süspansiyon yapıcı ajan olarak oldukça kullanışlıdır.

Beeswax : Beeswax, dünyada bilinen en eski ve en saf waktır. Yağda ve ılık alkol içinde çözünür. Jel oluşturmadan kıvamlaştırmayı sağlar. Kullanım için ilk olarak 61-68°C ye ısıtılır. Kullanım yüzdesi %2-40 arasındadır. Kremler içerisinde yüzyıllardır kullanılan doğal emülsiyon edici maddedir.

Setil alkol : Setil alkol, 1-hekzadekanol yada palmitil alkol olarak adlandırılan katı organik bileşiktir. Kimyasal formülasyonu $CH_3(CH_2)_{15}OH$ dir. Oda sıcaklığında wax şeklinde, beyaz katımsı bir haldedir. Yağ alkollerinin sınıfında yer alır. Balina yağından ayrıştırılarak elde edilir. Aynı zamanda palmye yağı ve hindistan cevizi yağı gibi bitkisel yağlardan da elde edilir. Setil alkol, kozmetik endüstrisinde yardımcı emülgatör olarak kullanılır. Kremlerde ve losyonlarda bu etkisinin yanı sıra kıvamlaştırıcı olarak da karşımıza çıkar. Şampuanlarda ve saç bakım ürünlerinde de kullanılır. Yağlayıcı özelliğinin de ön plana çıktığı ürünler vardır.

Sodyum poliakrilat: Sodyum poliakrilat emülsiyonlaştırıcı bir polimerdir. Kozmetik formülasyonlar içinde emülsiyon edici, kıvamlaştırıcı ve kararlı kılıcı özelliktedir. Sodyum poliakrilat formülasyon içinde bulunduğu formülasyona kolay yayılım, hızlı absorpsiyon, yağ fazı ile uyum ve yüksek esneklik gibi özellikler katar. Sistem içinde küçük konsantrasyonlarda bile varolduğu takdirde, kıvamlaştırıcı özelliği ön plana çıkar. (%0,2 lik katkıları ile) Sodyum poliakrilat soğuk prosesler içinde kullanıma uygundur.

4.1.2 Yağlar

Katı ve sıvı karakterde olabilirler. Yağ asitlerinin gliserin esteri veya yağ alkollerini ile olan esterleri olabilirler. Bu grupta kakao yağı, hindistan cevizi yağı, palm yağı, , badem yağı, sentetik gliserin yağ asidi esterleri, (mono, di sitearat gliserin), etilen, dietilen, poli(etilen glikol) yağ asidi esterleri vardır.

Palm Yağı: Palmitik ve oleik asit içerir. Çekirdeğinden elde edilen palmist yağı adını alır. Bu laurik, miristik, kaproik, kaprilik, ve kaprik asitler içerir.

Hindistan Cevizi Yağı : Hindistan cevizi yağma koprah yada koko yağı da denir. Hindistan cevizi içinde bulunur ve kurutma şekline göre %66 yağ, %6-8 su oranlarına sahiptir. Ekstraksiyon metoduna göre farklı özelliklerde yağlar ele geçer.

Badem Yağı ve Tatlı Badem Yağı : Oleik , linoleik ve diğer yağ asitlerini içerir.Kuru ve çatlamış ciltler için uygundur. Tedavi edici ve nemlendirici özelliğindedir. Tatlı ve acı türü vardır. Tatlı türü %47-60, acı türü %40-56 yağ ihtiva eder. Tatlı badem yağı, %94-97 doymamış asit, %77 oleik, %17-20 linoleik, %3-6 doymuş, %4,5 palmitik, %1,2 miristik asit içerir. Kozmetik ürünler içinde emilimi kolay olması, raf ömrü ve yumuşaklık hissi venmesi nedeni ile tercih edilir. Kozmetikte yalnız tatlı badem yağı kullanılır.

Aloe Vera : Cilt için ferahlatıcı etkisi olan mineralleri, vitaminleri ve yüzlerce enzimi içeren sıra dışı bir bitkidir. Kuru ciltler için özellikle uygundur.

Aloe Yağı : Aloe yağı, aloe vera ekstraktıdır. Aloe vera bitkisinin cilt için besleyici olan tüm özelliklerine aloe yağı sahiptir.

Avokado Yağı : Nemlendirici özelliğindedir. Avokado yağı A vitamini bakımından zengindir. Aynı zamanda B, D ve E vitaminlerini, linoleik asit ve lesitin içerir. Cilt tarafından kolaylıkla emilir. Sebum kaybı olan ve kuruyan ciltler için hazırlanan cilt bakım ürünleri için mükemmel bir seçimdir.

Kaprilik / Kaprik Trigliserid : Doğal trigliserite benzer özelliklere sahip, hindistan cevizi ve palın yağından türemiş kozmetik esterdir. Suda çözünme özelliği yok iken, yağlar ile karışabilir. UV-filtreler ve lipofilik aktif katkılar için çözücü özelliğindedir. Bitkisel kaynaklıdır. Krem ve losyonlarda yayılımı kolaylaştırmanın yanı sıra yağlayıcı özelliğindedir.

Parafin : Mineral yağlar sınıfı içinde yer alır. Petrolün fraksiyonu sonucu ele geçer. Acımsı ve kokusuzdur. Derinin makyajına ve kirlere yapışık yağları çözerler.

4.1.3. Emülgatörler

Lesitin : Doğal bir emülgatördür. Yağ içinde çözünür. Alkolde kısmen çözünürken su içinde dağılılabılır. Emülsiyeye edici karakteri yüksektir.Suyu mükemmel bağlayabilme özelliğine sahiptir. Bu nedenle nem kaybım önleyici özellik gösterir. Viskozite kontrolünü sağlar ve formülasyonlarda yağ fazına ilave edilir.

Polisorbat 20 (Tvveen 20) : Bitkisel kaynaklı tahriş edici özelliği düşük bir emülgatördür. Kimyasal ismi 20 etoksilatlı sorbitan monolaurat'tır.Sorbitolün laurat esterleri ve sorbitol anhidritlerin karışımıdır. HLB değeri 16,7 dir. Lipofilik karakterdeki maddeler için çözücü karakterdedir. O/W emülsiyonlar için hidrofilik karakterde olan noniyonik yüzey aktif maddedir.

Polisorbat 60 (Tween 60) : Hidrofilik karakterde O/W emülsiyonlar için noniyonik yüzey aktif maddedir.Kimyasal ismi 20 etosilatlı sorbitan monositearat'dır. HLB değeri 14,9 dur. Lipofilik karakterdeki maddeler için çözücü özelliindedir. Setil alkol ve sorbitan sitearat(span 60) ile kombine edildiğinde etkisi artar. Su ve alkol içinde çözünür. Kıvamlaştırıcı özelliindedir. Kullanımından önce eritmek için ısıtılır.

Polisorbat 80 (Tween 80) : Bitkisel kaynaklı tahriş edici özelliği düşük bir emülgatördür.Kimyasal ismi 20 etoksilatlı sorbitan monooleat'dır. HLB değeri 15 dir. Hidrofilik karakterde O/W emülsiyonlar için noniyonik yüzey aktif maddedir. Su ve alkol içinde çözünür. Yağ içinde çözünmez. Viskozitesi oldukça yüksektir. Temel yağlar için kararlı kılıcı özelliindedir.

Span 60 : Kimyasal ismi sorbitan monositearat'tır. PEG(polietilenglikol) yapısını içermeyen W/O emülsiyonlar için kullanılabilecek lipofilik karakterdeki noniyonik yüzey aktif maddedir. HLB değeri 4,7 dir. O/W emülsiyonlar için yardımcı emülgatör olarak hareket eder. Bitkisel kaynaklıdır. Kullanım alanlarının başında cilt bakım ürünleri, losyonlar , el kremleri ve güneş bakım ürünleri gelir.

Span 80 : Kimyasal ismi sorbitan monooleat'tır. PEG yapısını içermeyen W/O emülsiyonlar için kullanılabilecek lipofilik karakterdeki noniyonik yüzey aktif maddedir. HLB değeri 4,3 dür. O/W emülsiyonlar için yardımcı emülgatör olarak kullanılır. Bitkisel kaynaklıdır. Kullanım alanlarının başında cilt bakım ürünleri, losyonlar , el kremleri ve güneş bakım ürünleri gelir.

25 Etoksilatlı Setearat (Setearat 25): O/W emülsiyonlarda kullanılan hidrofilik karakterde olan noniyonik bir yüzey aktif maddedir. Bitkisel ve sentetik yağlar, mineraller ile karıştırılır. Bu nedenle kozmetik tüm yağlar ve katkıları ile uyumludur. HLB değeri 15-17 dir. Kullanım yüzdesi 1 ile 5 arasında değişir.

20 Etoksilatlı Setearat (Setearat 20):Kozmetik O/Wkremler için emülgatör olarak kullanılır. pH 4.0-8.5'de kararlı emülsiyonların oluşumunu sağlar. HLB değeri 15,2 dir.

2 Etoksilatlı Sitearat (Sitearat-2): Bu emülgatörler, doymuş yapıda olan 18 karbonlu stearyl alkolden türemiştir. Stearyl alkolün en önemli özelliği, ciltte kuruma ve çatlamayı önlemesidir. Bu nedenle cilt bakım kremleri için uygun bir emülgatördür. Kıvamlaştırıcı ve emülsiyecici görev yapar. W/O için emülgatör , W/O için yardımcı emülgatör olarak kullanılır. Geniş bir pH aralığında kararlı emülsiyonların oluşumunu sağlar. HLB değeri 4,9 dur.

30 Etoksilatlı Oleat (Oleat 30) : Bu emülgatör, doymamış yapıda olan yapısında tek çifte bağa sahip 18 karbonlu oleil alkolün türevidir. HLB değeri 16,8 dir.

4.1.4 Nemlendiriciler

Dimetikon: Cilt bakım ürünlerinde ve cilt koruyucu formülasyonlarda kullanılır. Yağimsı karakterde değildir. Emülsiyonların yayılımını artırır ve dayanıklılığını sağlar. Aynı zamanda O/W emülsiyonların, beyazlatıcı özelliklerini yok eder. Formülasyonların yağ fazına eklenir, 40 °C de erir. Kullanım yüzdesi %1-5 arasındadır. Cilt için yumuşaklık ve pürüzsüzlük sağlarken cilde parlaklık verir.

Gliserin: Renksiz, kokusuz, tatlı şurup şeklinde sıvıdır. Nem çekici özelliğinden dolayı, kremlerde nemlendirici olarak kullanılır. Cilde su katkısı olan nemlendiricilerdir.

IPM (İsopropil Miristat) : İso propil alkol ve miristik asit esteridir. IPM, cildin su kaybını önleyerek, cildi normal su seviyesinde tutabilmek için cilt üzerinde su tutucu bir tabaka oluşturur. Cilde su katkısı yoktur, cildin kendi su seviyesini korumasını sağlar.

4.1.5. Koruyucular

Ürünün yapısının bozulmasına sebep olan ve kullanıcılara zarar vermesini sağlayan mikroorganizmaların üremesini engellemek için kozmetiklerin içine ilave edilirler. En önemli türleri parabenler, fenoksietanol, imidazolidin üre, iyodopropil butilkarbamat tır.

Metil paraben : Beyaz toz halindedir. 25°C'deki su içinde %0,25 , 80 °C'deki su içinde %3,2 , propilen glikol içinde %22 çözünür. Cilt bakım ürünlerinde anti-mikrobiyal etkisinden dolayı tercih edilir. Metil parabenin yanı sıra propil paraben, etil paraben ve butil parabende koruyucu olarak kullanılırlar.

Krem Çeşitleri :

Kremlerin kullanım amaçları temizleme, koruma ve örtme olabilir. Kullanım amacı ne olursa olsun kremler iki ana sınıfta toplanırlar.

1. Yağsız kremler
2. Yağlı kremler

Yağsız Kremler:

Sitearat Kremleri : Yağlı görünüşe sahip değildirler. Dış etkilere karşı deriyi korurlar. Emülsiyon şeklinde olup, en çok O/W tipindedirler. Gündüz kremleri bu sınıfta yer alır. Gündüz kremleri gliserin içermez, stearin içerir. Ayrıca balmumu ve sentetik mumlar, oleil alkol, parafin, lanolin, lesitin, ve yağ alkollerini içerir. Bunlardan başka; setil alkol, propilen glikol ve su içerir. Stearin esaslı gündüz kremi zararsızdır.

Mat Krem : Bu kremler, yapı olarak sitearat kremidir. İçinde setil ve miristil alkol ihtiva eder. Bu kremlerin matlığını titan dioksit ve koloidal kaolin verir.

Yağlı kremler:

Yüksek miktarda yağ içeriği ile emülsiyon tipindedirler. Yağ kısmını parafin, vazelin, sentetik yağ asidi esterleri, lanolin ve türevleri oluşturur. O/W ve W/O arasında yapılan absorpsiyon bakımından yapılan karşılaştırma sonucu; O/W emülsiyonunda absorpsiyonun değerinin çok yüksek olduğu bulunmuştur. Bu arada hayvani yağların diğer yağlara göre nüfuz yeteneği daha fazladır. Diğer yağların nüfuz kabiliyeti lesitin ilavesi ile değiştirilebilir.

Gece Kremi : Bu yarı yağlı veya yağlı kremdir. İçinde beyaz balmumu, stearin, kakao yağı, lanolin, setil alkol, benzoik asit ve su vardır. Yarım yağlı kremlerde yağ miktarı % 20-30 arasında değişir.

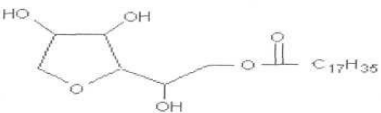
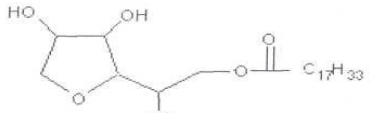
Temizleme Kremleri : Bu kremler yağ miktarı az olduğu halde, yağlı kremler grubu içine girerler. Emülsiyonu O/W ve W/O şeklinde olabilir. Deriyi temizleme, makyaj çıkarma amacı ile kullanılabilirler. Bu kremler, su ve sabunla yapılan temizlemeye tercih edilirler. Aynı zamanda serinletici etki gösterirler.

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

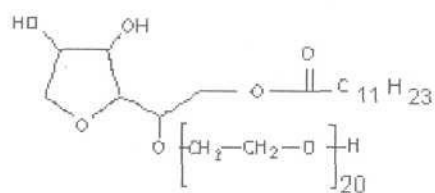
Bu çalışmada, farklı yapıda emülsiyeye edici ve kararlılığı sağlayıcı noniyonik yüzey aktif maddeler, sorbitan yağ asidi esterleri; sorbitan monositearat (Span 60) ve sorbitan mono-oleat (Span 80), sorbitan yağ asidi esterlerinin etoksillenmiş türevleri; 20 etoksilatlı sorbitan monolaurat (Tween 20), 20 etoksilatlı sorbitan monositearat (Tween 60), 20 etoksilatlı sorbitan monooleat (Tween 80) ile Sorbitan sitearate (Span 60), Sorbitan monooleate (Span 80), 30 etoksilatlı oleat(Oleat 30), 20 etoksilatlı setearat (Setearat 20) ve 2 etoksilatlı sitearat (Sitearat 2) kullanıldı. Bu emülgatörlerin dışında hem yardımcı emülgatör hemde kıvam arttırıcı görevi gören setil alkol ve sodyum poliakrilat'dan yararlandı. Dimetikon, yumuşak ve pürüzsüz bir his vermesinin yanında emülsiyonun dayanıklılığını arttırıcı ve yayılımını kolaylaştırıcı olarak, isopropil miristat (IPM) ise dimetikon gibi yumuşak ve pürüzsüz bir his verdiği için kullanıldı. Kremlere, nemlendirici özelliği ve doğal yumuşaklık hissi vermesinin kazandırılması için gliserin ve kaprilik/kapric trigliserid seçildi. Koruyucu olarak ise BPX kullanıldı. Kremlerin hazırlanmasında kullanılan tüm kimyasal katkıların kimyasal yapıları ve HLB değerleri Çizelge 5.1'de verildi. Yapılan tüm deneysel çalışmalar deiyonize su ile gerçekleştirildi

Çizelge 5.1 Emülgatörlerin kimyasal yapıları ve HLB değerleri

EMÜLGATÖR	KİMYASAL YAPI	HLB
SPAN 60		4.7
SPAN 80		4.3

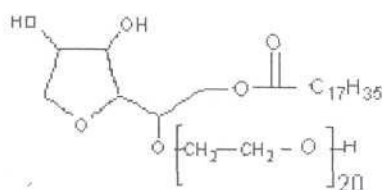
TWEEN 20

16.7



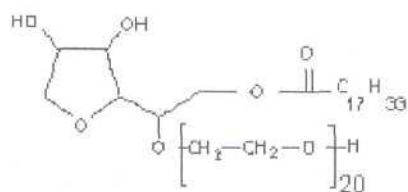
TWEEN 60

14.9



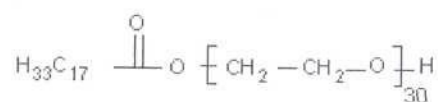
TWEEN 80

15



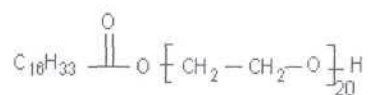
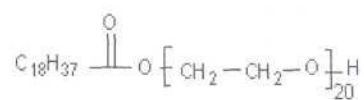
OLEAT 30

16.8



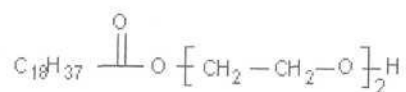
SETEARAT 20

15.2



SITEARAT 2

4.9



5.2. Deney Düzenegi

Kremlerin hazırlanmasında özel olarak yaptırılan iki kulplu metalden yapılmış iskelet içine yerleştirilen 500 mL hacminde cam balon şeklindeki reaktör kullanıldı. Reaktörün tam ortasında olacak ve düzgün karışma sağlayacak şekilde yerleştirilen İKA WERK marka RW 20 model bir mekanik karıştırıcı ve soğutulma esnasında sıcaklığın istenilen sıcaklığa ulaştığından emin olmak için 0.1 °C hassasiyetli termometre yerleştirildi. Kremlerin hazırlanma sıcaklığına getirilmesi, ısıtma ve aşırı ısınma sonrası soğuk su girişiyle reaktörün soğutulması, hassasiyeti ± 1 °C olan MLW U2 C marka termostatlı ve sirkülatörlü su banyosu ile reaktöre sıcak-soğuk su giriş-çıkışı yapılarak sağlandı. Karıştırma işlemi, mekanik karıştırıcıya monte edilmiş olan yarım ay şeklinde paslanmaz çelikten yapılmış karıştırıcı ile gerçekleştirildi.

5.3. Deneysel Yöntem

Bu çalışmada, kremlerin hazırlanmasında kullanılan emülgatörlerin farklılıklarına göre deneyler 3 seride gerçekleştirildi. I. Seri deneylerde Span 60'ın Tween 20, Tween 60, Tween 80, Oleat 30 ve Sitearat 2 emülgatörleri ile farklı oranlarda birleşimleri ile 5 farklı krem hazırlanırken, II. Seride Span 80'nin Tween 20, Tween 60, Tween 80, Oleat 30 ve Setearat 20 ile farklı oranlarda bileşimleri ile 5 krem ve III. seride ise Sitearat 2' nin Tween 20, Tween 60, Tween 80, Setearat 20 ve Oleat 30 ile farklı oranlarda bileşimleri ile 5 ayrı krem hazırlandı . Kremlerin hazırlanmasında uygulanan örnek formülasyon Çizelge 5.2'de verildi.

Çizelge 5.2 Örnek Formülasyon

<u>KİMYASALLAR</u>	<u>%</u>
Setil alkol	2
Sodyum Poliakrilat	1
İsopropil Miristat	3
Dimetikon	1
Kaprilik/Kaprik Trigliserit	3
Toplam Emülgatör	2
Koruyucu	0,5
Gliserin	2
Su	85,5
Toplam	100

5.3.2 I. Seri Kremlerin Hazırlanması

Emülgatör toplamının HLB değeri 9 olacak şekilde, Span 60 ile Tween 20, Tween 60, Tween 80, Oleat 30 ve Setearat 20 emülgatörlerinin farklı oranlarda bileşimleri ile 5 farklı krem hazırlandı. I. Seri kremlerde kullanılan emülgatör çeşitleri ve oranları çizelge 5.3 deki gibidir:

Çizelge 5.3. I.Seri Kremlerin Emülgatör Bileşimleri

KREM NO	KULLANILAN EMÜLGATÖR	% ORANI
1	Tween 20	0.78
	Span 60	1.22
2	Tween 60	0.96
	Span 60	1.04
3	Tween 80	0.92
	Span 60	1.08
4	Setearat 20	0.9
	Span 60	1.1
5	Oleat 30	0.78
	Span 60	1.22

Yukarıda belirtilen 5 kremin hazırlanmasında sırasıyla aşağıdaki yöntem izlendi.

1. Su banyosunun sıcaklığı 80 °C'ye ulaşacak şekilde ayarlandı. Sıcaklık istenilen değere ulaşana kadar beklenirken gliserin ve sudan oluşan sürekli faz ile setil alkol, sodyum poliakrilat, dimetikon, kaprilik/kaprik trigliserit , isopropil miristat (IPM) ve emülgatörlerden oluşan dağılan faz hazırlandı.
2. 70°C'de sürekli faz olan gliserin ve su, su banyosuna daha önceden yerleştirilmiş reaktör içine boşaltıldı ve karıştırıcı 300 devir/ dakika (rpm) sabit hızıyla dönmek üzere ayarlandı. Aynı zamanda da yağ fazının çözünmesi sağlandı.
3. Sıcaklık 80 °C'ye ulaştığında tamamen çözünen dağılan faz yavaş yavaş kontrollü bir şekilde (tamamı 25 dakikada boşaltılmak üzere) sürekli faz içerisine boşaltıldı.
4. Bu basamakta soğutma işlemine geçilmesi için sıcaklık 40 °C'ye ayarlanarak kontrollü soğutma sağlandı.
5. Su banyosunun sıcaklığı 40 °C'ye ulaştığında, reaktörün içinin sıcaklığının da 40°C olduğundan emin olmak için termometre ile sıcaklık kontrol edildi. 40°C'da

koruyucu (BPX) reaktöre ilave edildi.

6. Koruyucu ilavesinden sonra homojenizasyon aşamasına geçildi. Bu aşamada karıştırıcı 2000 devir/dakika (rpm) sabit hızıyla 15 dakika çalıştırıldı. Böylece krem hazırlanmış oldu.

5.3.2. II. Seri Kremlerin Hazırlanması

2.seriye oluşturan beş adet krem, Span 80'in Tween 20, Tween 60, Tween 80, Oleat 30 ve Setearat 20 ile farklı oranlarda bileşimleri ile , son ürünün HLB'si 9 olacak şekilde hazırlandı. Bu kombinasyonlar ve oranları aşağıdaki gibidir:(Çizelge 5.4) Bu 5 kremin deneysel olarak hazırlanması için, yukarıda anlatılan 1.seri kremlerin hazırlanmasındaki yöntem aynen uygulandı.

Çizelge 5.4 II. Seri Kremlerin Emülgatör Birleşimleri

KREM NO	EMÜLGATÖR	% ORANI
1	Tvveen 20	0.82
	Span 80	1.18
2	Tween 60	1.00
	Span 80	1.00
3	Tvveen 80	0.96
	Span 80	1.04
4	Setearat 20	0.94
	Span 80	1.06
5	Oleat 30	0.82
	Span 80	1.18

5.3.3. III. Seri kremlerin hazırlanması

3.seriye oluşturan 5 adet krem, Sitearath 2' nin Tween20, Tween 60, Tween 80, Setearat 20 ve Oleat 30 ile farklı oranlarda birleşimleri ile son ürünün HLB'si 9 olacak şekilde I. seri kremlerin hazırlanmasında kullanılan deneysel yöntem aynen uygulanarak hazırlandı. Bu birleşimler ve oranları çizelge 5.5'deki gibidir.

Çizelge 5.5 III.Seri Kremlerin Emülgatör Birleşimleri

KREM NO	EMÜLGATÖR	% ORANI
1	Tween 20	0.76
	Sitearat 2	1.24
2	Tween 60	0.92
	Sitearat 2	1.08
3	Tween 80	0.9
	Sitearat 2	1.1
4	Setearat 20	0.88
	Sitearat 2	1.12
5	Oleat 30	0.758
	Sitearat 2	1.242

5.4 Kremlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan kremler, tane boyutu analizi, viskometrik analiz, yüzey gerilim analizi ve elektrik iletkenliği analizi ile karakterize edildi.

5.4.1. Tane Boyutu Analizi

Sentezlenen kremlerin tane boyutu ve tane boyu dağılımlarının belirlenmesinde 0.1-10.000 nm tane boyu aralığında ölçüm yapan Zetasizer Nano ZS model tane ölçüm cihazı kullanıldı. Bu cihaz, 632.8 nm dalgaboylu HeNe ışık kaynağı varlığında dinamik ışık saçılması

yöntemi ile analiz yapmaktadır. Sonuçlar kümülativ metodu analizi ile; ortalama tane boyutu, Z-ortalama boyut ve tane boyu dağılımı, polidispersite indeks olarak verilmektedir.

5.4.2. Viskozimetrik Analiz

Elde edilen kremlerin viskozitelerinin belirlenmesinde ölçümler, 4 numaralı spindl takılı programlanabilir DV-II model Brookfield viskozimetresi ile 1 rpm karıştırma hızında $20\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 'de yapıldı. Kremler 1 : 2 oranında seyreltilerek viskozimetrik analizleri yapıldı.

5.4.3. Yüzey Gerilimi Analizi

Kremlerin yüzey gerilimlerini tayin etmek için halka kopması yöntemi uygulandı. Halka kopması yöntemi seyreltik emülsiyonların yüzey gerilimine bakmada kullanılan bir yöntem olduğundan kremler 1:20 oranında seyreltildi. Seyreltilen kremlerin yüzey gerilim ölçümleri 20°C 'de, platin halka kullanılarak du Nouy halka tensiyometresi ile gerçekleştirildi. Her krem için 3 ölçüm yapıldı.

5.4.4. İletkenlik analizi

Kremlerin iletkenlik analizi COND 315i marka iletkenlik aleti ile 20°C sabit sıcaklıkta kremlere herhangi bir seyreltme işlemi uygulanmadan gerçekleştirildi.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Kremlerin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında, su içinde yağ emülsiyonu olan krem hazırlanarak, farklı emülgatör miktarları ve kombinasyonları ile en kararlı yapıyı oluşturan emülgatörlerin tespit edilmesi amaçlandı. Ticari olarak üretilen kremlere benzer kıvamda ve parlak olması amacıyla küçük tanecik boyutuna sahip krem elde edilmesine yönelik çalışmalar geliştirildi ve bu çalışmalar sonucunda yağ fazını ve su fazını 80 °C'da 300 devir/dakika hızında karıştırma, 40°C'a soğutma, homojenizasyon için 40°C'da 2000devir/dakikada 15 dakika karıştırma gerektiği belirlendi. Bu koşullar, tüm reaksiyonlarda değiştirilmeden kullanıldı.

Emülgatör çeşidinin ve miktarının, kremin kararlılığı ve raf ömrü üzerine etkileri araştırıldı. Emülsiyonu hazırlamak için tek bir emülgatör değil de emülgatör karışımı kullanıldı. Karışımı hazırlarken ise emülgatörün çeşidi ve HLB değeri dikkate alındı. Emülgatörün çeşidini seçerken; biri yağ fazında çözünecek diğeri ise su fazında çözünecek maddeler seçilerek, daha sağlam bir arayüzey üzerinden daha kararlı yapı oluşturuldu. HLB değerinde ise, önce her bir emülgatörün kendi HLB'leri belirlendikten sonra; emülsiyonu oluşturan tüm katkıların HLB değerleri toplamının 9 olduğu hesaplandı. HLB 9' u ayarlamak için, HLB değerleri sırasıyla 16.7, 14.5, 15,15.2 ve 16.8 olan Tween 20,Tween Tween 80,Setearat 20, Oleat 30 ile I. Seride HLB değeri 4.7 olan Span 60, II.seride HLB değeri 4.3 olan Span 80 III.seride HLB değeri 4.9 olan Sitearat 2 kullanılarak kremler hazırlanmıştır. (Çizelge 6.1)

Çizelge.6.1 Hazırlanan kremlerin tane boyutu,viskozite, iletkenlik ve yüzey gerilimi değerleri

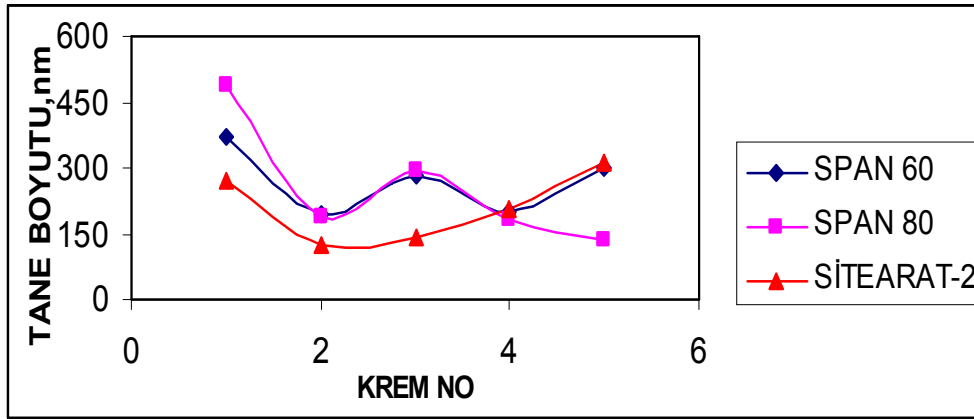
EMÜLGATÖR KOMBİNASYONLARI	KREM NO	TANE BOYUTU nm	VİZKOZİTE cP	İLETKENLİK μ S	YÜZEY GERİLİMİ dyne/cm
TWEEN 20+SPAN 60	1	369	2318	1840	36,97
TWEEN 60+SPAN 60	2	193	6148	1340	38,66
TWEEN 80+SPAN 60	3	282	3616	1660	37,86
SETEARAT 20+SPAN 60	4	198	3700	1255	36,06
OLEAT 30+SPAN 60	5	299	1953	1647	35,63
TWEEN 20+SPAN 80	1	490	2824	1749	34,83
TWEEN 60+SPAN 80	2	190	5840	1024	36,3
TWEEN 80+SPAN 80	3	292	2561	1562	35,93
SETEARAT 20+SPAN 80	4	181	3275	1181	38,2
OLEAT 30+SPAN 80	5	136	2490	1026	36,3
TWEEN 20+SİTEARAT-2	1	273	3395	1512	39
TWEEN 60+SİTEARAT-2	2	121	6346	1048	45,32
TWEEN 80+SİTEARAT-2	3	141	5439	1112	42,5
SETEARAT 20+SİTEARAT-2	4	203	3759	1146	42
OLEAT 30+SİTEARAT- 2	5	310	2181	1170	41,5

Emülsiyonda su fazında %2 oranında kullanılan gliserin, havadan suyu adsorblayabilmesi sonucu ortaya çıkan nemlendirici özelliğinin yanı sıra cilde yumuşak bir his verdiği için tercih edildi. Düşük viskoziteli bir trigliserit olan kaprilik/kaprik trigliseritin (%3 oranında) ise, krem ve losyonun yayılımını kolaylaştırarak ve yağı kaldırarak cilde yağsız, yumuşak bir his verme özelliğinden yararlandı. Emülsiyonda %1 miktarda yer alan dimetikon, emülsiyonların yayılımını ve dayanıklı bir film tabakasının oluşumunu sağlamanın yanında cilt için yumuşaklık, pürüzsüzlük, parlaklık ve yağsız kadifemsi bir his verdiği için kullanıldı. %3 oranında, kimyasal açıdan bağlayıcı olarak kullandığımız isopropilmiristat (IPM)'m cilde yumuşaklık hissi ve nem sağlamasından yararlandı. Kremin raf ömrünü uzatmak için kullandığımız, emülsiyonda % 0.5'lik oranda bulunan koruyucu (BPX), 40 °C'm üzerindeki sıcaklıklarda bozulan bir yapıya sahip olduğundan, soğutma aşamasından sonra, 40 °C'da emülsiyona ilave edilerek kullanıldı. Emülsiyonun büyük bir çoğunluğu, yaklaşık % 85.5'lik bir kısmı temsil eden su ise, emülsiyonun içinde herhangi bir safsızlık oluşturmaması açısından de-iyonize biçiminde kullanıldı. Gliserin, kaprilik/kaprik trigliserit, dimetikon, isopropil miristat(IPM) ve koruyucu (BPX) literatür ve krem sektöründe yapılan araştırmalar sonucunda, sıklıkla tercih edildiklerinden ve kolay temin edilebilirliklerinden dolayı tercih edildi.

Emülsiyonun hazırlanmasında emülgatörden sonra ikincil öneme sahip kimyasallar olarak setil alkol ve sodyum poliakrilat kullanıldı. Setil alkol, kremlerin hazırlanmasında emülsiyeye edici, kalınlaştırıcı, yumuşaklık hissi verici olarak sık kullanılan, kolay temin edilebilir bir malzeme olması sebebiyle kozmetikte sıklıkla tercih edilir. Kullanım yüzdesi 0.5 ile 6 arasında değişen setil alkol, %5 üzerinde ise yardımcı emülgatör olarak kullanılır. Viskozite, yoğunluk ve köpük arttırıcı da olan, krem hazırlanmasında %2 oranında kullanılan setil alkolün diğer özelliklerinin yanı sıra jel oluşturmadan kalınlaştırma özelliğinden de yararlandı. Sentetik kalınlaştırıcı ve yardımcı emülgatör görevi gören sodyum poliakrilatdan, %1 oranında kullanıldı. Ayrıca sodyum poliakrilat , emülsiyonlara hızlı absorpsiyon, kolay dağılım ve yağ fazına göre daha iyi esneklik sağlayabilme özelliklerinden de yararlandı. Sodyum poliakrilat hazırladığımız kremlerde yardımcı emülgatör olarak kullanılmasına karşın tek başına da jel oluşturabilir çünkü suda şişme özelliğine sahiptir.

6.2 Tane Boyutu Analizi

Kremlerin hazırlanırken, emülsiyonun tanecik boyutunun küçük ve dar dağılımda olması amaçlandı. Tanecik boyutunun küçük istenmesinin amacı ise; hazırlanan kremün kozmetik veya losyon alanında kullanımını olduğundan, küçük boyutta oluşacak damlacıkların deri altına kolaylıkla nüfuz etmesidir. Ayrıca tanecik boyutu ne kadar küçük olursa, birim alan başına düşen tanecik miktarı o kadar fazla olacağından, absorblanan ışık miktarı artacağından, kremün parlaklığı artar. Üç hidrofobik karakterdeki emülgatörün (Span 60, Span 80, Sitearat-2) birbirinden kimyasal yapılarındaki farklılıklar ile ayrılan beş hidrofilik karakterdeki emülgatör ile kombine edilerek kremler hazırlanmıştır. (Çizelge 6.1) Tane boyutu tespiti ise sentezlenen kremün, 5:1000 seyreltilerek hazırlanan çözeltilerinin Zetasizer Nano ZS model tane ölçüm cihazı ile analiz edilmesiyle yapıldı. Bu analizlerin sonuçları Şekil 6.1 de verildi.



Şekil 6.1 Lİpofilik karakterdeki emülgatörler (HLB=4,3-4,9) ile hidrofilik karakterdeki emülgatörler'in (HLB= 14,5-16,8) bileşimi ile hazırlanan kremlerin tane boyutları.

Elde edilen kremlerin tane boyutlarının kullanılan emülgatör kombinasyonlarına bağlı olarak farklılık gösterdiği görüldü. En küçük tane boyutuna Sitearat-2 nin hidrofilik karakterdeki emülgatörler ile oluşturduğu kremler sahip iken bunu sırasıyla Span 60'ın kombinasyonları ve Span 80'nin kombinasyonları izlemiştir. Kullanılan bu üç hidrofobik karakterdeki emülgatörün kimyasal yapıları birbirinden farklıdır. Span 60 ve Span 80 aynı hidrofilik baş kısma sahip iken Span 80'nin hidrofobik karakterdeki alkil zincirindeki bir adet çifte bağ ile birbirlerinden farklıdır. Sitearat-2 de ise, .Span 60 ve Span 80'den farklı olarak halkalı hidrofilik baş grup yerine etilen oksit grubu yer alır. Span 80'deki hidrofobik alkil zincirindeki çifte bağın varlığı yağ ve surfaktant arasındaki hidrofobik zincir-zincir etkileşimlerini azaltır (Feher ,1977). Aynı zamanda Span 80'deki tek çifte bağın varlığı, Span

60 moleküllerine göre yağ taneleri arasında moleküler alanı çift kat arttırır. (Peltonen ve Yliruusi,2000) Buda Span 80'nin kombinasyonları ile hazırlanan kremlerin Span 60'ın kombinasyonları ile hazırlananlara göre daha az kararlı olmasını sağlamıştır.(Carlotti, 1995) Sitearat-2 'nin hidrofilik karakterdeki emülgatörler ile oluşturduğu kremlere bakıldığında, Span grubu emülgatörlerinden farklı olarak halkalı hidrofilik baş grup yerine düz zincirli etilen oksit zincirinin yer alması ve hidrofobik kısımdaki zincir uzunluğunun daha fazla olması , tane boyutunda azalmaya neden olup, buna bağlı olarak da diğer iki surfaktantların kombinasyonları ile yapılan kremlere göre daha kararlı kremlerin elde edilmesini sağlamıştır.

Sitearat-2 'nin sahip olduğu uzun alkil zinciri yağ taneciklerine adsorplanarak, yağ-surfaktant arasındaki zincir-zincir etkileşimlerini arttırır. Zincir uzunluğunun artması ile yağ tanecikleri arasındaki yoğunlaşmış tek tabakaların oluşma eğilimi artar. Yoğunlaşmış tek tabakalar ve doymuş yağ asitlerinin baskın zincir-zincir etkileşimleri surfaktant moleküllerinin yağ-su arayüzeylerinde dikey olarak yönleneşine yol açar. (Rakshit ,1989) Bu dikey yönelme moleküller arasındaki paketlenmeyi arttırırken, daha kararlı kremlerin elde edilmesini sağlar.

Span 60 ve Span 80'nin hidrofobik alkil zincir uzunlukları aynı fakat Span 80 Span 60 dan farklı olarak bir adet çifte bağa sahiptir. Hidrofobik alkil zincirindeki bu çifte bağ (polar grup) moleküler alanı çift kat arttırarak, yüzeylerarasında yatay yönelmelere neden olur. (Adamson,1960) Bu yatay yönelmede yüzeylerarasındaki moleküller için çok daha fazla alan gerekirken, paketlenmenin azalmasına yol açar. Paketlenmenin azalması ile kremin kararlılığı ile bağlantılı olan yoğunlaşmış tek tabakaların oluşumları azalır.

Grafik 6.1 de 'krem no' olarak sembolize edilen ilk üç kremde kullanılan hidrofilik karakterdeki surfaktantlar sorbitan yağ asitlerinin etoksilenmiş türevleri olup, 20 mol etilen oksit grubu içerirler. Bu üç hidrofilik karakterdeki emülgatör Tween 20,Tween 60 ve Tween 80 birbirlerinden hidrofobik zincirlerinin kimyasal yapılarındaki farklılık ile ayrılırlar. Diğer iki hidrofilik karakterin baskın olduğu surfaktantlar ise sırası ile doymuş yapıdaki 20 etoksilatlı setearat ve doymamış yapıdaki 30 etoksilatlı oleattır.

Grafik 6.1 deki sonuçlara göre Sitearat-2 nin hidrofilik karakterdeki tüm emülgatörler ile uyumunun Span 80 ve Span 60 ın bu hidrofilik karakterdeki emülgatörler ile uyumundan daha iyi olduğu görülmüştür. Hidrofilik karakterdeki emülgatörler ile uyumun sırasıyla en fazla Sitearat-2 de daha sonra Span 60 da ve en son Span 80 de olduğu görüldü. Bu uyumluluğu tane boyutu analiz sonuçları desteklemektedir. Tanecik boyunda azalma kremin kararlılığının bir göstergesidir. Surfaktant kombinasyonları ile oluşturulan iki surfaktantın

HLB değerleri arasındaki fark küçük olduğunda bu kombinasyon ile oluşan kremlerin daha kararlı olduğu görülmüştür. (Shinoda ve Yonoyema, 1980)

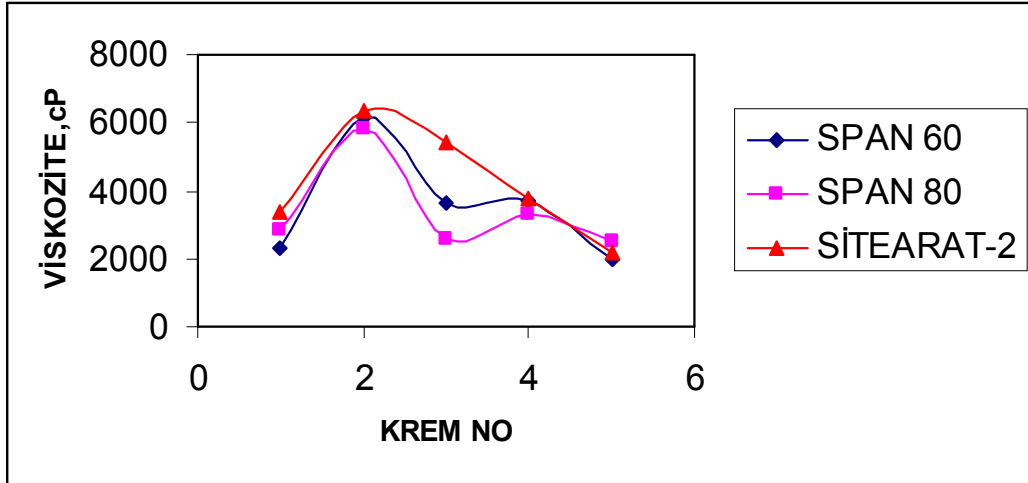
Surfaktant kombinasyonlarında hidrofilik karakterdeki emülgatör olarak Tween 20, Tween 60 ve Tween 80'nin kullanıldığı kremlerde en küçük tane boyutundaki kremlerin Tween 60 ile yapılan kremler olduğu görülmüştür. Tween 20 ile oluşturulan kombinasyonlarda ise Tween 60 ve Tween 80 ne göre tanecik boyutu oldukça düşüktür. Tween 20, Tween 60 ve Tween 80 önceden bahsedildiği üzere hidrofobik zincir uzunluklarındaki farklılıktan dolayı bu etkiyi gösterir. Tween 60 ve Tween 80 nin 18 karbonlu alkil zinciri yapılarına karşılık Tween 20 nin 17 karbonlu alkil zincir yapısının yağ fazını perdeleme gücü düşüktür. Buda daha hidrofilik karakterde olduğunun göstergesidir. Bu hidrofiliklik, bu surfaktantın hidrofobik surfaktantlar ile oluşturduğu kombinasyonlarda surfaktant-surfaktant etkileşimlerinin azalmasına neden olur. Surfaktant-surfaktant etkileşiminin zayıflığı, moleküllerin daha çok alana yerleşmesine neden olarak, paketlenme engellenir ve tane boyutunun artmasına yol açar. (Stokes ,Evans,1997).

Setearat 20'nin Span 60, Span 80 ve Sitearat-2 ile kombinasyonları oluşturulan kremler incelendiğinde ; Setearat 20'nin Span 60 ve Span 80 ile kombinasyonları ile elde edilen kremlerin tanecik boyutu oldukça düşükken, Sitearat -2 ile kombinasyonu sonucu elde edilen kremin tane boyutunun arttığı görülmektedir. Bunun sebebi; Span 60 ve Span 80 nin hidrofobik kısımlarının Setearat 20 ile benzerliği bu emülgatörlerin yağ fazı ile etkileşimlerini arttırır. Hidrofilik baş kısımlarındaki farklılıkta surfaktantlar arasında güçlü bir hidrofilik- hidrofilik etkileşim olmamasını sağlayarak, bu surfaktantların su fazına eğilimini arttırır. Böylelikle bu kombinasyonlar yağ-su arayüzeylerinde etkin görev alarak, kararlı bir dağılım oluşmasını sağlar. Setearat 20 nin Stearat-2 ile oluşturduğu kombinasyonlarda ise tam tersi bir durum sözkonusudur. Bu iki surfaktantın hidrofilik baş grupları etilen oksit zincirlerinden oluşmaktadır. Su fazında uzun ve zig-zag şeklinde yerleşen polioksietilen grupları arasında bir etkileşim oluşur. Bu etkileşimden dolayı surfaktantların hidrofilik kısımlarının suya yönelme eğilimi azalır, burada yağ ve su yüzeylerarasındaki surfaktant etkisini azaltır. Yağ tanecikleri arasında bu etkiyle meydana gelen sterik engelleme ile yağ taneciklerinin yakın etkileşimleri engellenir. Ve buda paketlenmeyi azaltarak, kararsızlığa neden olup, tane boyutunda artış gözlenir. Oleat 30 un Span 60 , Span 80 ve Sitearat- 2 ile oluşturduğu kremlerde ise , Span 60 ve Span 80 de tane boyutunda artış gözlemlenirken, Sitearat 2 de azalma görülmüştür. Oleat 30 un hidrofobik kuyruk kısmında

doymamışlık,(polar etki) yağ tanecikleri ve yağ tanecikleri üzerine adsorplanmış hidrofobik doymuş surfaktantlar ile etkileşimini azaltır. Diğer taraftan hidrofilik kısımdaki 30 mol etilen oksit grubunun büyük moleküler yapısı etkili bir sterik engelleme oluşturarak, yağ damlacıkları arasındaki yakın etkileşimi engeller. Bu etkiler, tanecik boyutunda artışa neden olurken, kararlılığında azalmasına yol açar. Ancak Oleat 30 un hidrofobik doymamış yapıdaki Span80 ile oluşturduğu kremin tanecik boyutunda tam tersi bir durum gözlenir. Burada her iki surfaktantın hidrofobik zincir- zincir etkileşimini artırır. Bu iki surfaktantın hidrofilik baş grupları da birbirinden yapısal olarak ayrılmaktadırlar. Buda her iki surfaktant arasındaki hidrofilik –hidrofilik etkileşiminin dışında hidrofilik baş grupların suya yönelmesini sağlar. Grafik 1 deki sonuçlar, kullanılan surfaktant kombinasyonlarında HLB farkı etkisini desteklemektedir. HLB farkı en küçük olan Tween 60ve Sitearat-2 kombinasyonunun en küçük taneli olup, en kararlı kremi oluşturduğu, HLB farkı en büyük olan Tween 20 ve Span 80 nin kombinasyonunun en büyük taneli olup, en kararsız kremi oluşturduğu görüldü.

6.3 Viskozimetrik Analiz

Viskozite ölçümleri reolojik ve akışkan özelliklerini belirleyerek, endüstriyel uygulamalarıyla doğrudan ilişkilidir. Emülsiyonların viskoziteleri çoğunlukla Brookfield viskozimetresi gibi dönen silindir viskosimetreleriyle ölçülür. Brookfield viskosimetresi sınırlı hassasiyete sahip olup; sıcaklık değişimi veya sıcaklık değişimine bağlı olarak Non-Newtonian akışkanın davranışında meydana gelen değişiklik visozite ölçümünde sürekli olarak farklılık meydana getirmektedir. Ölçümler, aynı spindl ile sabit sıcaklık ve sabit dönme hızında yapılmalıdır (Bovey,1965; Erbil 2000) .Üç farklı lipofilik karakterdeki emülgatör (Span 60 Span 80 ve Sitearat-2) ile hidrofilik karakterdeki emülgatörlerin (Tween 20,Tween 60 ve Tween 80, Setearat 20 ve Oleat 30) oluşturduğu kremlerin viskoziteleri, 1 rpm sabit dönme hızında ve 4 numaralı spindl ile Brookfield viskozimetresi kullanılarak 20°C de ölçüldü. 1:2 oranında seyreltilmiş kremlerin viskozite değerleri (cP) Şekil 6.2 de verildi.



Şekil 6.2. Lipofilik karakterdeki emülgatörler (HLB= 4,3-4,9) ile hidrofilik karakterdeki emülgatörler'in (HLB = 14,5-16,8) bileşimi ile hazırlanan kremlerin viskozite değerleri.

French, Brookfield viskozimetresi ile yaptığı çalışmalar da emülsiyonların viskozitelerinin tane boyutu ile değiştiğini; azalan tane boyutunun viskoziteyi arttırdığını ortaya koymuştur. Emülsiyonlar için ortalama tane boyutu azaldığında, taneciklerin toplam yüzey alanı artar. Emülsiyonların viskozitelerindeki artış da, toplam yüzey alanındaki bu artıştan kaynaklanmaktadır. (French,1958)

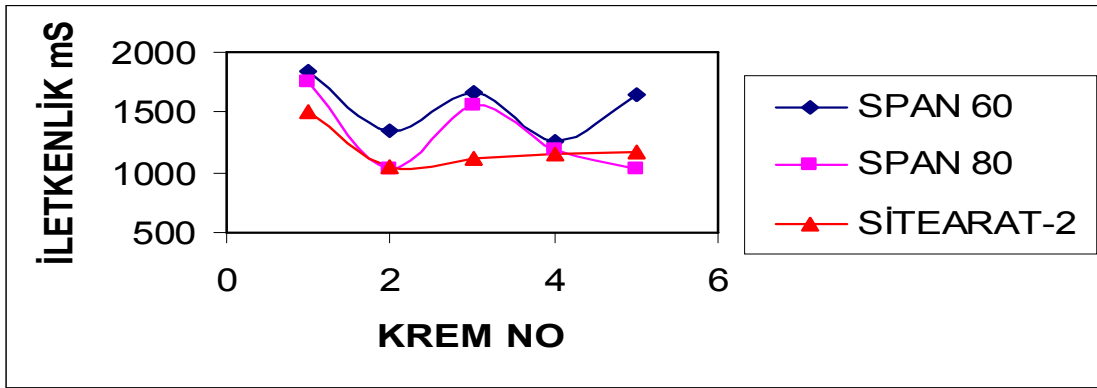
Hazırlanan kremlerin Şekil.6.2 de görülen Brookfield viskozite değerlerinin, yukarıdaki açıklamaları destekler nitelikte olduğu görüldü. Sonuçlar gösteriyor ki; Tween serisinin hidrofilik karakterdeki emülgatör olarak kullanıldığı kremlerin viskozite değerlerinin Setearat 20 ve Oleat 30 un kullanıldığı kremlerden daha yüksek olduğu görüldü. Tween serisi içinde en kararlı yapıyı, en yüksek viskozite değeri ile doymuş ve uzun alkil zincirine sahip Tween 60 'ın oluşturduğu kombinasyonlar olduğu görüldü. Üç hidrofobik karakterdeki emülgatörün yaptıkları kombinasyonlar viskozite yönünden birbiri ile karşılaştırıldığında; en yüksek viskozite değerlerine Sitearat-2 nin kombinasyonları bunu span 60 'ın kombinasyonları ve Span 80 nin kombinasyonları izler. Brookfield viskozite değerleri de gösteriyorki; en kararlı krem Sitearat-2 nin Tween 60 ile yaptığı kombinasyon sonucu elde edilen kremdir.

6.4 İletkenlik Analizi

İletkenlik testi, kremin fiziksel karakterindeki değişikliklere göre kremin kararlılığına karar vermenin en hızlı yoludur. Serbest su miktarının azalmasına bağlı olarak kararlılığın arttığını

iletkenlik testi destekler (Eccleston ve Beattie,1988). Emülgatör görevini çok iyi yapmayıp, su ve yağ fazı arasındaki kararlı yapıyı oluşturmuyor ise, krem içindeki serbest su miktarı artar. İletkenlik ne kadar geç yükselmeye başlarsa ve bu yükselme ne kadar az olursa o kadar kararlı kremler oluşur.(Korhonen,2004) .

Kremlerin iletkenlik analizinde COND 315i marka iletkenlik aleti kullanıldı. İletkenlik analizleri tüm kremler için 20°C sabit sıcaklıkta yapıldı ve kremlere herhangi bir seyreltme işlemi uygulanmadı. Hazırlanan kremlerin kararlılıklarını tayin eden iletkenlik sonuçları şekil 6.3de verildi.



Şekil.6.3 Lipofilik karakterdeki emülgatörler (HLB=4,3-4,9) ile hidrofilik karakterdeki emülgatörler'in (HLB= 14,5-16,8) bileşimi ile hazırlanan kremlerin iletkenlik sonuçları .

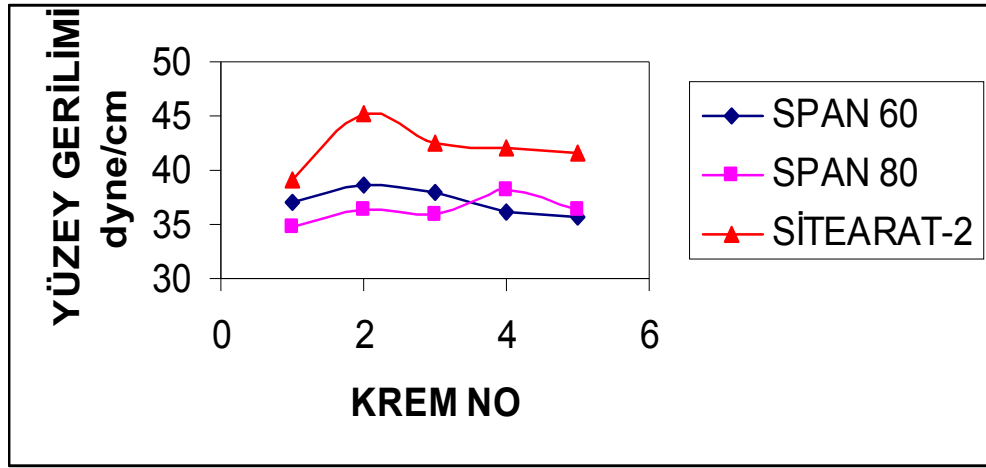
Şekil.6.3.de sonuçların yukarıdaki açıklamayı destekler nitelikte olduğu görüldü. İletkenlik analizi sonuçlarına göre en kararlı kremler,Sitearat-2 nin yapmış olduğu kombinasyonlar sonucu elde edilen kremler oldu. Bu kremlerin iletkenlik değerlerinin Span 60 ve Span 80 serisinden daha düşük olduğu görüldü. Span 60 serisindeki kremlerin iletkenlik değerleri ile Span 80 serisindeki kremlerin iletkenlik değerleri karşılaştırıldığında ;iletkenlik değerlerinin daha düşük olduğu görüldü. Bunun sebebi; Span 80 molekülündeki çifte bağ (polar etki) hidrofilik karakterin ön plana çıkmasını sağlayarak, Span 60 a göre daha düşük iletkenlik değerine sahip kremlerin elde edilmesini sağladı.

6.5 Yüzey Gerilimi Analizi

Bir emülsiyonun yüzey gerilimi (serbest yüzey enerjisi) tanecik yüzeyleri ve bu taneciklerin çevresindeki sulu faz arasındaki etkileşimlerin büyüklüğünü (derecesini) termodinamik denge prensipleri ile açıklar. Literatür bilgilerine göre; emülsiyonlarda ortamın yüzey gerilimini düşüren faktörün emülgatör olduğu bilinmektedir.

Yüzey gerilimi emülsiyon içinde serbest emülgatör miktarına bağlıdır ve bu miktardaki artış emülsiyonun yüzey gerilimini azaltacak yönde etki eder. Ancak yağ tanecikleri üzerine emülgatör adsorpsiyonu emülsiyon içindeki serbest emülgatör miktarını düşüreceğinden, adsorpsiyonun artması ile yüzey geriliminde artış meydana gelir. (Bovey,1965; Erbil,2000)

Yüzey gerilimi ölçümleri genellikle halka kopması yöntemi ile belirlenmektedir. Bu çalışmada; yüzey gerilimi analizleri du Nouy tensiyometresi ile 20°C sabit sıcaklıkta 1:10 oranında deiyonize su ile seyreltilmiş kremlerde gerçekleştirildi. Elde edilen yüzey gerilimi değerleri (dyne/cm) Şekil.6.4 de verildi.



Şekil.6.4 Lipofilik karakterdeki emülgatörler (HLB=4,3-4,9) ile hidrofilik karakterdeki emülgatörler'in (HLB= 14,5-16,8) bileşimi ile hazırlanan kremlerin yüzey gerilim değerleri Şekil.6.4 deki yüzey gerilimi sonuçları daha önce verilen tane boyutu, vizkozite ve iletkenlik sonuçlarını doğrular niteliktedir. En yüksek yüzey gerilimi değerleri hidrofobik karakterdeki Sitearat 2 ile hazırlanan kremlerde görülürken, Span 60 ve Span 80 ile hazırlanan kremlerin yüzey gerilimleri birbirinden farklı olmasına rağmen genel olarak benzer bir değişim göstermiştir. Yüze gerilimi sonuçlarında Sitearat-2 nin kombinasyonları sonucu elde edilen kremlerin kararlı olduğunu doğrulamıştır. Buna göre; Sitearat 2 bileşimlerinin krem içersinde kararlı kılıcı görevini yerine getirerek, yağ tanecikleri üzerinde adsorplanması ile su fazındaki serbest emülgatör miktarını azaltarak, yüzey gerilimini arttırmaktadır. Ayrıca bu adsorpsiyon etkisi yağ fazı ile su fazı arasındaki polarite farkını düşürerek , daha kararlı kremlerin oluşumunu sağlar.

6.6 Saklama Koşullarında Kremlerin Kararlılığı

Kremler hazırlandıktan sonra zamana ve sıcaklığa bağlı olarak ayrılma prosesleri oluşabilir (Rieger,1986) . Termodinamik açıdan kararsız bu sistemlerin orijinal iki fazlı sistemlere dönüşme eğilimleri yüksektir. (Block,1989) Fizikokimyasal özelliklerindeki değişimler kremlerin bozunma yolunda olduğunun en önemli göstergelerinden biridir. (Rieger,1991) Fizikokimyasal özelliklerinden biri olan iletkenlik kremlerin kararlılığını belirlemenin en hızlı yollarından biridir. Serbest su miktarına azalmasına bağlı olarak iletkenliğin azalması kararlı bir krem yapısının varlığını işaret eder. Krem içinde emülgatör görevini iyi yaparak,su ve yağ faz arasında kararlı yapıyı sağlıyorsa ,serbest su miktarı azalır, buna bağlı olarak iletkenlik düşer. Bu nedenle emülgatörler hem krem oluşumunda hem de saklama koşullarında kararlılığın korunmasında en büyük öneme sahiptir. Krem içinde emülgatörlerin görevini en iyi şekilde yaptığının ölçüsü yüzey gerilimi analizidir. Emülgatörlerin yağ tanecikleri üzerinde adsorpsiyonu emülsiyon içindeki serbest emülgatör miktarında düşüşe buna bağlı olarakda yüzey geriliminde artışa neden olur. (Bovey,1965;Erbil,2000)

Daha önce yapılan analizler sonucu en kararlı kremlerin Sitearat-2'nin hidrofilik karakterdeki emülgatörler ile yapmış olduğu kombinasyonlar olduğuna karar verilmişti. Bu kremlerin kararlılığı, 28 günlük periyotta farklı saklama koşullarında izlenmiştir. Kremler, buzdolabı (4°C),oda sıcaklığı (22°C) ve etüv (40°C) olmak üzere 3 farklı koşulda 28 gün boyunca bekletildi. Bu koşullarda saklanan kremlerin iletkenlik ve yüzey gerilim değerleri ölçülerek, sonuçlar sırasıyla, Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3 de verildi.Çizelgelerde krem kombinasyonları sırasıyla Tween 20+ Sitearat-2 (I) , Tween 60+Sitearat-2 (II) , Tween 80+Sitearat(III), Setearat 20+ Sitearat-2 (IV) ve Oleat 30+Sitearat-2 (V) olarak sembolize edildi.

Çizelge 6.2. Saklama koşullarında Kremlerin Yüzey gerilimi Değerleri.(dyn/cm)

SAKLAMA ZAMANI VE KOŞULLARI	I	II	III	IV	V
BAŞLANGIÇ	39	45,32	42,5	42	41,5
14.GÜN ODA SICAKLIĞI	36,9	45,21	38,42	38	37,2
28. GÜN ODA SICAKLIĞI	36,4	45,13	38,15	38	37,72
28. GÜN BUZDOLABI	35,33	31,33	35,72	37	36,25
28. GÜN ETÜV	34,55	40,24	35,57	35	35,13

Çizelge.6.3. Saklama Koşullarında Kremlerin İletkenlik Değerleri. (μS)

SAKLAMA ZAMANI VE KOŞULLARI	I	II	III	IV	V
BAŞLANGIÇ	1512	1048	1112	1146	1170
14.GÜN ODA SICAKLIĞI	1630	1060	1130	1152	1164
28. GÜN ODA SICAKLIĞI	1750	1062	1164	1200	1241
28. GÜN BUZDOLABI	1822	1298	1267	1341	1412
28. GÜN ETÜV	1856	1028	1267	1514	1613

Kremler için saklama koşullarında kararlılığın yüksek olduğu spesifik bir sıcaklık değeri vardır. (Barry , Eccleston ,1973) Çizelge 6.2 de verilen yüzey gerilimi sonuçları ile Çizelge 6.3 de verilen iletkenlik sonuçları göre; 28 günlük periyotta oda sıcaklığında saklanan kremler arasında en yüksek yüzey gerilimini ve en düşük iletkenlik değerini Tween 20 ve Siterat-2 kombinasyonunun oluşturduğu krem gösterdi. Bu kremin oda koşullarında iletkenlik değerindeki yükselmenin önemsenecek kadar az olması ,yüzey gerilimindede zamanla çok az bir düşüş olması kremin kararlılığını desteklemektedir. Buzdolabında saklanan kremler incelendiğinde en yüksek yüzey gerilimini Tween 80+Siterat-2 kombinasyonunun oluşturduğu krem gösterdi. Buda Tween 80+Siterat-2 kombinasyonun oluşturduğu kremin spesifik sıcaklığının 0-4°C olduğunu göstermiştir. Etüvde saklanan kremler arasında ise yine en kararlı kremin Tween 60+Siterat-2 kombinasyonun oluşturduğu olduğu görüldü. Böylece Tween 60+Siterat-2 kombinasyonun oluşturduğu kremin kararlı olduğu spesifik sıcaklık 22-40°C dir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

- Aynı şartlarda ve farklı emülgatör kombinasyonları kullanılarak 15 adet krem hazırlandı.
- Kremlerde kullanılan emülgatör kombinasyonlarında birbirinden farklı 3 lipofilik karakterde emülgatör ile 5 hidrofilik karakterde emülgatör kullanıldı.
- Tüm kremlerde yağ fazı içinde aynı miktarda setil alkol, sodyum poliakrilat, IPM, dimetikon, kaprilik/kaprik trigliserit kullanılırken, su fazı içinde gliserin ve son olarak koruyucu BPX kullanıldı.
- Kremlerin yağ fazı HLB değeri yaklaşık 9 olarak hesaplandı.
- Kremlerde kullanılan emülgatör kombinasyonları içinde yer alan emülgatörlerin miktarları HLB değeri 9 olacak şekilde hesaplanarak kremler hazırlandı.
- Hazırlanan kremlerin fizikokimyasal özellikleri (tane boyutu viskozite, iletkenlik, yüzey gerilimi) incelenerek en kararlı yapıya karar verilmeye çalışıldı.
- Tane boyutu analiz sonuçları en kararlı yapıyı lipofilik karakterdeki Sitearat-2 emülgatörünün yapmış olduğu kombinasyonların oluşturduğu kremler göstermiştir. Bu sonuçları viskozite, iletkenlik, ve yüzey gerilimi sonuçları desteklemektedir.
- Sitearat-2 nin oluşturduğu kombinasyonlarda en kararlı olanın Tween 60+Sitearat-2 ile yapılan krem olduğu belirlendi.
- Yapılan tüm analizler ile Tween 20+Span 80 kombinasyonunun oluşturduğu kremin en kararsız olduğu belirlendi.
- Saklama koşullarında Sitearat 2 nin kombinasyonları ile oluşturulan kremler incelendiğinde yine en kararlı yapının Tween 60+Sitearat-2 kombinasyonunun olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

- Acosta E., Uchiyama H., Sabatini D.A., Harwell J.H.,(2002) 'J. Surfactants Detgts' , 5:151
- Adamson, A.W., 1960. Physical Chemistry of Surfaces. Interscience Publisers Inc. New York, pp. 124-138.
- Anton R. E., Garces N., Yajure A., (1997),'J. Disp. Sci. Technol.'18:539
- Autian, J., (1966), 'Husa's Phamraceutical Dispensing', Mack Publishing Corapany, Pennsylvania
- Bancroft W.D., (1913), 'J. Phys. Chem.', 17: 514
- Barry, B.W., Warburton,B., 1968. Some rheological aspects of cosmetics.J. Soc. Cosmet Chemists 19,725-744.
- Baykut, S., Biran,M., (1986), 'Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası', İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1986
- Becher, P., (1957), 'Emulsions: Theory and Practice', Reinhold Publishing Corporation, New York
- Becher P., (2001),'Emulsions Theory and Practice', American Chemical Society, Washington
- Buestein B.R., Hiliton C.L.,(1982), 'Amphoteric Surfactants' , Marcel Dekker, New York
- Carlotti,M.E. Pattorino,F., Gasco, M.R., Cavalli, R., 1995, Use of polymeric and non-polymeric surfactants in o/w emulsion formulation.Int. J. Cosmetic Sci. 17,13-25.
- Cooper, J.W., Gunn, C.,(1950), Tutorial Phannacy' , Pitman Medical Publishing Company Ltd., Londra
- Cosgrove, F.P.,(1963), 'Physical and Technical Phannacy'. The McGraw-Hill Book Company, Inc., New York
- Davies J.T., Rideal E. K.,(1963), 'Interfacial Phenomena' , Academic, New York
- Dunker, M.F.W.,(1960), 'Colloids, Emulsions and Suspensions', American Phannacy, New York

Eccleston, G.M., Beatti, L., 1988, Microstructural changes during the storage systems containing cetostearyl alcohol/polyoxyethylene alky ether surfactants. *Drug. Dev. Ind. Pharm.* 14, 2499-2518.

Ed., J.B.,(1960), *Textbook of Phannaceutical Principles, Processes and Preparations* Lippincott Company, Philadelphia

Feher, A.I., Collins,F.D., Healy, T.W., 1977. Mixed monolayers of simple saturated and unsaturated fatty acids.*Aust.J.Chem.*..30,511-519

Griffin W. C.,(1949), 'J. Soc. Cosmet. Chem.', 1,311

Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B.,(2003), ' *Surfactants and Polymers in Solution* ', John Wiley & Sons, Chichester

Jungennan E.,(1970), '*Cationic Surfactants*' , Marcel Dekker, New York

Korhonen Mirka,(2004), bitirme tezi, '*Rheological properties of pharmaceutical creams containmg sorbitan fatty acid ester surfactants*', Helsinki Üniversitesi, Finlandiya

Korhonen , M., Niskanen, H., Kiesvaaara, J., Yliruusi, J., 2000. Determination of optimal combination of surfactants in creams using rheology measurements. *Int. J.Pharm.* 197, 143-151.

Korhonen, M., Helen, L., Hirvonen, J., Yliruusi, J., 2001. Rheological properties of creams with four different surfactant combinations-effect of storage time and conditions.*Int. J. Pharm.* 221, 187-196.

Korhonen, M., Lehtonen, J., Hellen, L., Hirvonen, J., Yliruusi, J., 2002. Rheological properties of three component creams containing sorbitan monoesters as surfactants. *Int. J. Pharm.* 247, 103-114.

Martin, A.,(1993), '*Physical Pharmacy.*', Lea & Febiger, Philadelphia

Milton J. Rosen,(2004),'*Surfactants and Interfacial Phenomena*', John Wiley & Sons, New York

Navan-e, M.G.,(1941), '*The Chemistry and Manufacture of Cosmetics*', D.Van Nostrand Company, New York,

Opawale, F.O., Burgess, D.J., 1988a. Influence of Interfacial properties of lipophilic surfactants on water-in-oil emulsion stability.*J.Colloid Interface ci.* 197, 142-150,

Opawale, F.O., Burgess, D.J., 1988b. Influence of interfacial rheological properties of mixed emulsifier films on the stability of water-in-oil-in-water emulsions. *J.Pharm. Pharmacol.*50, 965-973.

Os Van N. M., Haak J. R., Rupert L.A.M.,(1993), 'Physico-chemical Properties of selected Anionic, Cationic and Nonionic' , Elsevier, Amsterdam

Peltonen, L., Yliruusi,J., 2000. Surface pressure, hysteresis, interfacial tension, and cmc of four sorbitan monoesters at water-air, water-hexane, and hexane-air interfaces.*J.Colloid Interface Sci.*277,1-6.

Peltonen, L., Yliruusi,J., 2001a. The behaviour of sorbitan surfactants at water-oil interface: straight chain hydrocarbons from pentane to dodecane as an oil phase. *J. Colloid Interface Sci.* 240, 272-276.

Porter M.R.,(1994), 'Handbook of Surfactants', Academic Pres, Londra

Rakshit,A,K., Zografí, G., Jalal, I.M., Gunstone,F.D., 1981.Monolayer properties of fatty acids.II.Surface vapor pressure and the free energy of compression.*J.Colloid Interface Sci.* 80, 466-473.

Schick M. J., (1966),'Nonionic Surfactants' , Marcel Dekker, New York

Shinoda K., Saito H.,(1969), 'J. Colloid Interface Sci.',30,258

Shinoda,K., Yonoyema T., 1980.Evaluation of emulsifier blending.*J. Disper.Sci. Tech.*1,1-12

Stokes, R., Evans, D.F., 1997. *Fundamentals of Interfacial Engineering.* Wiley-VCH.Inc.,New York,pp.201-270.

Tadros F.,(1984), 'The Surfactants ',Academic Pres, Londra, 1984

Tharwat F.Tadros,(2005), 'Applied Surfactants: Principles and Applications', Wiley VCH Verlag GmbH& Co.,

Winsor P.,(1954), 'Solvent properties of Amphiphilic Compounds', Buttenvorths, Londra

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	01.10.1982	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1996-1998	Kandilli Kız Lisesi
Lisans	1998-2003	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2003-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı
Çalıştığı Kurumlar	2004-.....	Ataman İlaç ve Kozmetik San. Tic. Ltd.Şti. Üretim Planlama Sorumlusu