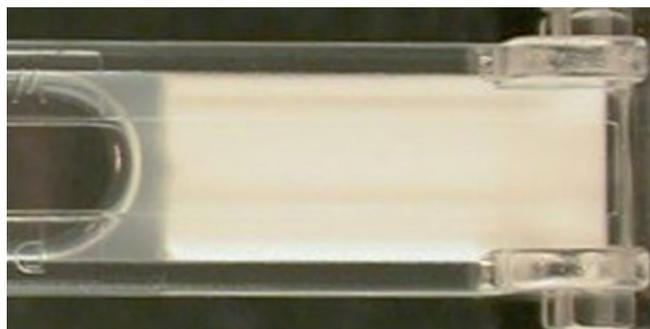
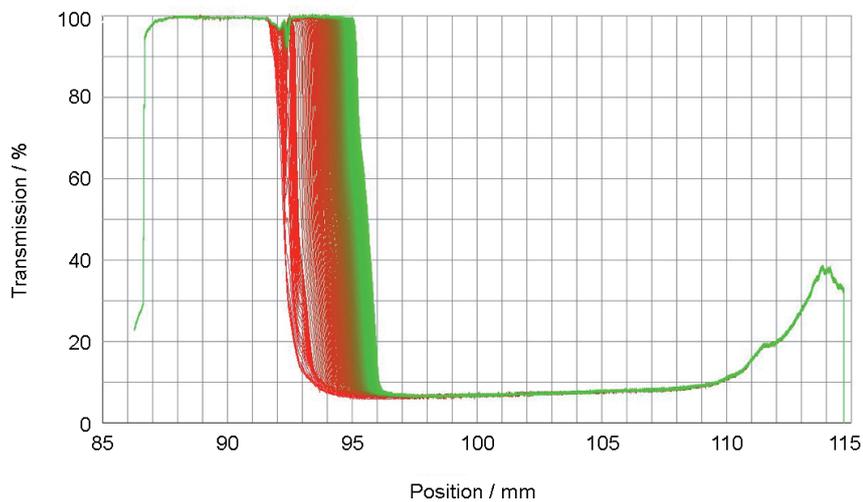


Mandy Mühlbach

Nutzung des Zentrifugalkraftfeldes für die Vorhersage der Langzeitstabilität von kosmetischen Emulsionen



Mandy Mühlbach

Nutzung des Zentrifugalkraftfeldes für die Vorhersage der Langzeitstabilität von kosmetischen Emulsionen

Nutzung des Zentrifugalkraftfeldes für die Vorhersage der Langzeitstabilität von kosmetischen Emulsionen

von
Mandy Mühlbach



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Technische Universität Hamburg–Harburg, 2006

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2007
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-148-4

**Nutzung des Zentrifugalkraftfeldes für die Vorhersage der
Langzeitstabilität von kosmetischen Emulsionen**

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg–Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieurin
genehmigte Dissertation

von
Mandy Mühlbach
aus Karl–Marx–Stadt (Chemnitz)

2006

1. Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. R. Eggers
2. Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. i. R. H. Buggisch
3. Gutachter:	Prof. Dr. Dr. h.c. F. Keil
Tag der mündlichen Prüfung:	17.11.2006

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist ein gemeinsames Forschungsprojekt des Institutes für Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg und der Analytischen Forschung der Beiersdorf AG in Hamburg.

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr.-Ing. Rudolf Eggers für die Übernahme des Referates, die externe Betreuung dieser Arbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft und die fachlichen Anregungen aus einem anderen Blickwinkel.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. i. R. Hans Buggisch für die Übernahme des Korreferates, sein Interesse an meiner Arbeit und seine Diskussions- und Hilfsbereitschaft, sowie Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Frerich Keil für die Übernahme des zweiten Korreferates.

Herrn Dr.-Ing. Bernhard Hochstein für seine stete Hilfsbereitschaft in jeglicher Form, den fachlichen Anregungen und Diskussionen.

Herrn Dr. Ulrich Hintze und Herrn Dr. Hartmut Schmidt-Lewerkühne für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und die finanzielle Unterstützung, sowie Frau Dr. Ghita Lanzendörfer für die Vermittlung der Promotionsstelle.

Herrn Dipl.-Phys. Rüdiger Brummer, Leiter der Abteilung Rheologie/Thermoanalytik, für den mir gewährten Freiraum bei der Durchführung der Promotionsarbeit und für die Einblicke in die Abläufe der Industrie. Sowie den Mitarbeitern der Abteilung Rheologie/Thermoanalytik für die Möglichkeit, Messungen an der ARES und dem DSR durchzuführen, für die kollegiale Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft.

Meinen Eltern und ihren Lebenspartnern für ihr Verständnis und ihre moralische Unterstützung.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Beiersdorf AG in Hamburg, der Technischen Universität Hamburg-Harburg und der Universität Karlsruhe (TH) bedanken, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Sei es durch die Bereitstellung von Rohstoffen oder Produktionsmustern, durch zur Verfügung stellen von Geräten oder Informationen, durch das Ausarbeiten von Sonderanfertigungen oder ein freundliches Lächeln auf dem Flur, in der Kantine oder beim Werkschutz.

Mandy Mühlbach

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung der Arbeit	1
2	Emulsionen und ihre Stabilität	4
2.1	Stabilität von Emulsionen	5
2.2	Stabilitätsbeeinflussende Prozesse in Emulsionen	6
2.2.1	Mikroskopische Effekte	6
2.2.1.1	Zwischenmolekulare Wechselwirkungen	6
2.2.1.2	Stabilisierung mit Hilfe von Emulgatoren	7
2.2.1.3	(De-)Stabilisierung mit Hilfe von Salzen und Polyelektrolyten	8
2.2.2	Makroskopische Effekte	8
2.2.3	Entmischungserscheinungen durch mikroskopische und makroskopische Effekte	8
2.2.3.1	Aggregation/Flockung	9
2.2.3.2	Koaleszenz	9
2.2.3.3	Aufrahmen (Creaming) oder Sedimentation	9
2.3	Stabilisierung von Emulsionen	10
2.4	Herstellung von Emulsionen	10
3	Bestimmung der Emulsionsstabilität- Stand der Technik	12
4	Rheologische Methoden zur Emulsionscharakterisierung	17
4.1	Messung der Fließgrenze	17
4.2	Schwingungsrheometrie	18
4.2.1	Linear viskoelastischer Bereich	19
4.2.2	Frequenztest	19
4.2.3	Zyklentest	20
4.2.4	Structure break down build up	20
5	Sedimentation disperser Systeme	21
5.1	Sedimentation polydisperser Systeme	22
5.2	Sedimentation im Zentrifugalkraftfeld	23

6	Synärese	24
6.1	Sickersynärese	25
6.2	Schrumpfsynärese	26
6.3	Mikrosynärese	27
6.4	Synärese bei Zentrifugation	28
7	Die analytische Zentrifuge	29
7.1	Das Messprinzip der analytischen Zentrifuge	31
7.2	Definition Abscheidung/ Sedimentation in Bezug auf Messungen von Emulsionen	36
7.3	Grundlagen der Photometrie	36
8	Eingesetzte Materialien	38
8.1	Zu Grunde liegende Stabilitätsdaten	38
8.2	Auswahl der Emulsionen	38
8.3	Herstellanweisung für Laboransätze	40
9	Bestimmung der Versuchsparameter	41
9.1	Auswahl der Küvetten	41
9.2	Befüllung der PC-Küvetten	45
9.3	Alter der Probe	50
9.4	Vielfaches der Erdbeschleunigung z	50
9.5	Lichtfaktor	50
9.6	Messmethode und Versuchsparameter	51
10	Reproduzierbarkeit der Messwerte	52
10.1	Emulsionsherstellung	52
10.2	Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Emulsionsherstellung mittels Fließgrenze/ Frequenztest	52
10.3	Messwerte aus der Zentrifuge	53
11	Ergebnisse	54
11.1	Detektion von Strukturveränderungen in Emulsionen	54
11.1.1	Variation der Produktionsparameter	54
11.1.2	Alterung	55
11.1.2.1	W/O-Emulsionen	55
11.1.2.2	O/W-Emulsionen	60
11.1.3	Zusammenfassung	63
11.2	Zusammenhang zwischen der Messdauer und der Zentrifugalkraft	64
11.3	Kommerzielle Produktpalette	64
11.3.1	Ort und Stärke der Entmischungen	64
11.3.2	Entmischungsverhalten von W/O- und O/W-Emulsionen	68

11.4 Synärese in kosmetischen Emulsionen	70
11.4.1 Begründung für das Auftreten von Schrumpfsynärese	70
11.4.2 Theorie der Entmischung	74
11.5 Verdunstung	75
11.5.1 Am Meniskus auftretende Effekte	75
11.5.2 O/W-Emulsionen	85
11.5.3 W/O-Emulsionen	88
11.5.4 Zusammenfassung	89
11.6 Variation der Zentrifugalkraft	90
11.6.1 W/O-Emulsionen	91
11.6.1.1 Entmischungsschema von W/O-Emulsionen	91
11.6.1.2 Auswertemethode	99
11.6.1.3 Ergebnisse	101
11.6.2 O/W-Emulsionen	105
11.6.2.1 Entmischungsschema von O/W-Emulsionen	105
11.6.2.2 Auswertemethode	111
11.6.2.3 Ergebnisse	111
11.6.3 Zusammenfassung	113
12 Zusammenfassung und Ausblick	114
12.1 Zusammenfassung	114
12.2 Ausblick	116
A Versuchsparameter	117
A.1 Untersuchung des Verdunstungsverlustes bei PC-Küvetten	117
A.2 Überprüfung des Probeverhaltens einer langzeitstabilen Emulsion während einer Lagerdauer von 14 Tagen bei 25 °C	119
A.3 Zusammenhang zwischen der Zentrifugalkraft und der Drehzahl	121
A.4 Entwicklung der Messmethode	122
A.4.1 Erste Versuchsreihen	122
A.4.2 Modifizierte Versuchsführung I	125
A.4.3 Modifizierte Versuchsführung II	130
A.4.4 Endgültige Methode	130
B Ergebnisse	131
B.1 Alterung	131
B.2 Kommerzielle Produktpalette	133
B.3 Verdunstung	134
B.4 Bimodale Tropfengrößenverteilung von W/O-Emulsionen	135
C Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	138

Literaturverzeichnis

142

Kapitel 1

Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Im täglichen Leben kommen wir mit verschiedensten Emulsionen in Berührung. Sind es Milch und Butter zum Frühstück, die Creme nach dem Händewaschen oder das Deodorant. Alle Produkte haben etwas gemeinsam. Wir nutzen Sie, wenn sie keine Anzeichen einer Instabilität in Form von Phasenseparationen oder Inhomogenitäten aufweisen.

Emulsionen sind thermodynamisch instabile Mehrphasensysteme. Sofort nach deren Herstellung setzt das Bestreben ein, einen energieärmeren Zustand einzunehmen. Dieser wird durch eine Verringerung der Grenzflächen zwischen Wasser- und Ölphase erreicht und spiegelt sich im Zusammenfließen der Tropfen (Koaleszenz) wider. Mit einer Messung der Tropfengrößenverteilung z.B. kann eine Veränderung durch Koaleszenz aufgezeigt werden.

Zusätzlich wird eine Entmischung der beiden Phasen durch weitere Einflüsse vorangetrieben. Chemische Reaktionen zwischen den Inhaltsstoffen, dem Packmittel oder mit dem während der Produktion eingetragenen Luftsauerstoff können eine Emulsion ebenfalls irreversibel verändern. So kann eine Oxidation zwischen dem enthaltenen Öl und dem Sauerstoff der Luft erfolgen. Die Emulsion wird „ranzig“ und zeigt einen Verderb durch eine Geruchsveränderung an. Durch den so genannten „Ranzimat“-Test (DIN EN 14112) kann die Beständigkeit gegen eine Oxidation bestimmt werden.

Durch einen hohen Wasseranteil bieten Emulsionen zusätzlich gute Bedingungen für Mikroorganismen. Durch eine Besiedlung mit Keimen kann die Anfälligkeit gegen einen mikrobiellen Verderb festgestellt werden.

Um den Verbraucher zu schützen, wird vom Gesetz vorgeschrieben, dass jedes Produkt ein Haltbarkeitsdatum tragen muss. Für kosmetische Emulsionen ist in der Verordnung über kosmetische Mittel (Kosmetik-Verordnung) festgeschrieben, dass:

- das **Mindesthaltbarkeitsdatum**, sofern das kosmetische Mittel eine Mindesthaltbarkeit von **30 Monaten oder weniger** aufweist, angegeben werden muss bzw.
- die **Verwendungsdauer** nach dem Öffnen bei Erzeugnissen mit einer Mindesthaltbarkeit von **mehr als 30 Monaten** mit nachfolgendem Symbol gekennzeichnet werden muss (Abb. 1.1).



Abbildung 1.1: Auf der Verpackung abgebildetes Symbol, das auf die Haltbarkeitsdauer des Produktes nach dem Öffnen hinweisen soll. Dem Symbol folgen Monat und Jahr oder nur ein in Jahren ausgedrückter Zeitraum der Haltbarkeit des Produktes. Wenn das Produkt bis einschließlich 30 Monate stabil ist, erfolgt die Angabe des Mindesthaltbarkeitsdatums anstelle des Symbols mit der Verwendungsdauer nach dem Öffnen.

Mit welchem Verfahren die Stabilität bestimmt werden soll, ist nicht geregelt. Die Vielzahl an stabilitätsmindernden Einflüssen ermöglicht eine ebensolche Vielzahl an Möglichkeiten zur Bestimmung der Stabilität.

Die strukturelle Stabilitätsvorhersage, d.h. die Stabilität gegen Phasenseparation, beschäftigt Forscher und Anwender seit vielen Jahren. Bereits in den 60- und 70iger Jahren gab es Untersuchungen um die Haltbarkeitsdauer von Emulsionen zu bestimmen. Viele der bis heute getesteten Verfahren können Veränderungen einer Probe aufzeigen, oft sind jedoch Wiederholungsmessungen in bestimmten zeitlichen Abständen dafür notwendig.

Durch Wiederholungsmessungen ist die Ermittlung der Stabilität ein sehr zeitintensiver Faktor bei der Produktentwicklung. Es wird daher immer wieder versucht ein neues Verfahren zu finden, das die Stabilität innerhalb weniger Tage nach der Herstellung ermittelt und Wiederholungsmessungen ausschließt. Um ein schnelles Verfahren zu entwickeln, müssen Tests unter extremen Bedingungen durchgeführt werden.

In der Vergangenheit wurden dabei häufig Verfahren entwickelt, die sich auf eine Probenveränderung, hervorgerufen durch physikalische Prozesse, beziehen. Auch diese Arbeit legt eine Destabilisierung durch physikalische Prozesse zu Grunde.

Mit einer analytischen Zentrifuge sollen Veränderungen in der Entmischungskinetik verschieden zusammengesetzter Emulsionen untersucht werden. Während der Messung wird die Probe mittels NIR-Licht durchleuchtet; ein CCD-Sensor registriert das transmittierte Licht. Das Zentrifugalkraftfeld kann zwischen 10 und 930 g (bezogen auf den Meniskus der Probe) variiert werden.

Informationen zur Wanderung der Phasengrenze in Abhängigkeit von der Zeit sowie zum zeitlichen Eintritt und der Geschwindigkeit der Entmischung können aus den aufgenommenen Messwerten gewonnen werden.

Für Suspensionen wurde die Anwendbarkeit der Zentrifuge bereits einschlägig überprüft. Für Emulsionen hingegen liegen kaum Kenntnisse vor. Die Zielsetzung dieser Arbeit ist die Überprüfung der Anwendbarkeit der Zentrifuge auf Emulsionen und die Klärung der Frage, ob die in einem Zentrifugalkraftfeld detektierten Entmischungskinetiken von Emulsionen Informationen für die Vorhersage der Langzeitstabilität dieser liefern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher besonders folgenden Fragestellungen nachgegangen:

- Sind Emulsionen mit der analytischen Zentrifuge charakterisierbar?
- Wie läuft eine Entmischung ab und wodurch ist diese gekennzeichnet?
- Können stetige Veränderungen der Emulsion während der Lagerung aufgezeigt werden?
- Gibt es ein zentrifugalkraftabhängiges, stetiges Entmischungsverhalten oder werden Emulsionen abrupt zerstört?
- Ist ein Zusammenhang zwischen Entmischungskinetik und Stabilität erkennbar?

Kapitel 2

Emulsionen und ihre Stabilität

„Emulsionen sind disperse Systeme, bei denen eine flüssige Phase (disperse bzw. innere Phase) in eine andere flüssige Phase (kontinuierliche bzw. äußere Phase) verteilt ist. Diese zwei Phasen sind nicht miteinander mischbar, wobei die eine einen hydrophilen (lipophoben), die andere einen lipophilen (hydrophoben) Charakter aufweist.“ (Lagaly *et al.* (1997), Voigt (2000))

Emulsionen werden je nach Größe der dispergierten Tropfen unterteilt in Makro- (grob-dispers) und Mikroemulsionen (kolloid-dispers). Der Tropfendurchmesser beträgt bei Makroemulsionen $> 0,1 \mu\text{m}$ und bei Mikroemulsionen $\ll 0,1 \mu\text{m}$. Die Tropfengrößen sind in jeder Emulsion nicht einheitlich, so dass bei Emulsionen von polydispersen Systemen gesprochen werden muss. Makroemulsionen wirken milchig-trüb, da die Tropfen größer als die Wellenlänge des eingestrahelten Lichts sind. Mikroemulsionen sind transparent.

Im Rahmen dieser Arbeit werden alle Betrachtungen auf Makroemulsionen bezogen.

Die hydrophile Phase ist meist Wasser oder eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit (Wasserphase), die lipophile Phase ein mineralisches oder pflanzliches Öl oder Fett (Ölphase).

Bei Vorlage der zwei Phasen ist es möglich sowohl die hydrophile Phase in der hydrophoben Phase zu dispergieren bzw. die hydrophobe Phase in der hydrophilen. Daraus ergeben sich zwei verschiedene Emulsionssysteme, die als Wasser-in-Öl (W/O-Emulsion) bzw. Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion) bekannt sind.

Weiterhin besteht die Möglichkeit Mehrfachemulsionen (multiple Emulsionen) herzustellen. Dabei wird entweder eine O/W-Emulsion in Öl (O/W/O) oder eine W/O-Emulsion in Wasser (W/O/W) dispergiert.

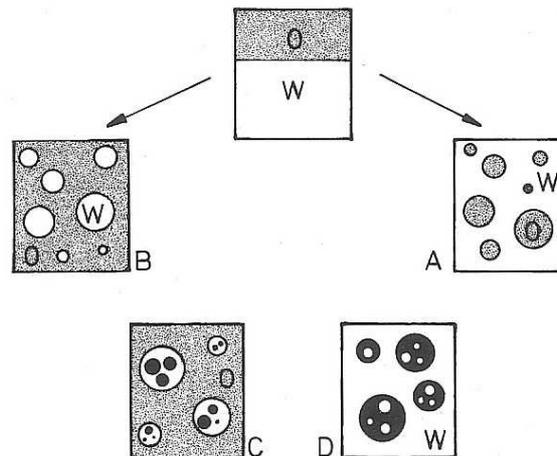


Abbildung 2.1: Emulsionstypen: A: O/W, B: W/O, C: O/W/O, D: W/O/W (Lagaly *et al.* (1997)).

2.1 Stabilität von Emulsionen

Eine Emulsion ist so lange stabil so lange keine Änderungen auftreten.
(Van der Meeren (2004))

Änderungen in Emulsionen können durch verschiedene Einflüsse hervorgerufen werden. Man unterscheidet daher bei der Stabilitätsbetrachtung von Emulsionen zwischen physikalischer, chemischer und mikrobieller Stabilität.

Die Beständigkeit einer Emulsion gegen Veränderungen des dispersen Zustandes wird mit Hilfe der *physikalischen Stabilität* beschrieben.

Veränderungen auf Grund chemischer Prozesse werden bei der *chemischen Stabilität* betrachtet. Reaktionen können zwischen Inhaltsstoffen der Emulsion untereinander und/oder dem während der Produktion eingetragenen Luftsauerstoff auftreten. Auch eine UV-Bestrahlung oder der Kontakt mit dem Packmittel bieten Reaktionsmöglichkeiten.

Die Beständigkeit einer Emulsion gegen das Wirken von Mikroorganismen wird durch die *mikrobielle Stabilität* angegeben. Durch das Vorhandensein von Wasser bieten Emulsionen gute Nährböden für Mikroorganismen. Mit Hilfe von Konservierungsmitteln in der wässrigen Phase kann die Gefahr eines mikrobiellen Verderbs reduziert werden.

Sollen Emulsionen in den Markt eingeführt werden, müssen Stabilitätsuntersuchungen die physikalische, chemische und mikrobielle Stabilität betreffend durchgeführt werden.

In dieser Arbeit wird ausschließlich die physikalische Stabilität betrachtet.

2.2 Stabilitätsbeeinflussende Prozesse in Emulsionen

Es laufen verschiedene Prozesse, sowohl auf der mikroskopischen als auch auf der makroskopischen Ebene, welche die Stabilität der Emulsion beeinträchtigen, simultan ab.

Die mikroskopischen Effekte betreffen die Kolloidstabilität, die durch:

- zwischenmolekulare Wechselwirkungen
- Stabilisierung mit Hilfe von Emulgatoren
- (De-)Stabilisierung mit Hilfe von Salzen und Polyelektrolyten

hervorgerufen und beschrieben werden.

Eine Emulsion ist so lange mikroskopisch stabil, so lange keine Veränderungen im Partikelverhalten auftreten, d.h. einzelne Tröpfchen bleiben einzelne Tröpfchen.

Makroskopische Effekte werden durch die Gravitationskraft ausgelöst. Eine Emulsion ist so lange makroskopisch stabil, so lange keine Veränderungen im Erscheinungsbild (Wasser- oder Ölabscheidung) auftreten.

2.2.1 Mikroskopische Effekte

2.2.1.1 Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

Zwischen den Emulsionstropfen, die in der kontinuierlichen Phase verteilt vorliegen, wirken verschiedene Kräfte. Die van-der-Waals-Kräfte wirken anziehend, elektrostatische, sterische, Brownsche und Solvatationswechselwirkungen hingegen abstoßend. Die beiden letztgenannten Kräfte wirken nur auf geringe Distanzen, daher werden Emulsionen hauptsächlich durch elektrostatische und sterische Effekte stabilisiert. Je nachdem welche Kräfte überwiegen, die anziehenden oder abstoßenden, kommt es zu einer Zusammenlagerung von Tropfen oder einer freien Tropfenbewegung in einem System.

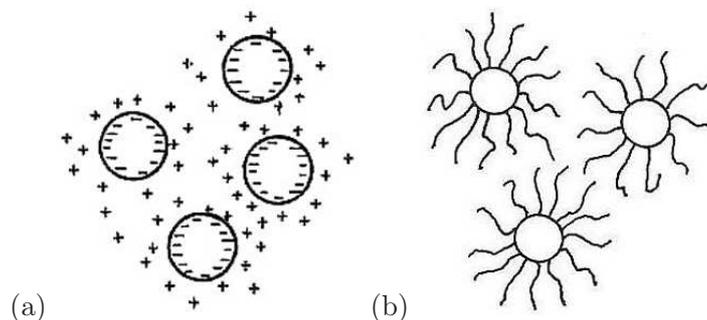


Abbildung 2.2: Eine elektrostatische Stabilisierung (a) wird mit Hilfe von Ladungen, die an Emulgatoren haften können, erzeugt. Die sterische Stabilisierung (b) erfolgt mit Hilfe von höher molekularen oder polymeren Emulgatoren (Lagaly *et al.* (1997)).

Die elektrostatische Stabilisierung wird durch die DLVO - Theorie näher erläutert, die sterische Stabilisierung u.a. durch die Theorie von Napper.

2.2.1.2 Stabilisierung mit Hilfe von Emulgatoren

„Emulgatoren sind grenzflächenaktive Stoffe bzw. Tenside, die in ihrer chemischen Struktur sowohl lipophile als auch hydrophile Gruppen besitzen (Voigt (2000)).“ Sie erleichtern die Emulsionsbildung und stabilisieren die gebildete Emulsion anschließend.

Um eine Emulsion zu erzeugen ist Energie zur Vergrößerung der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen notwendig; diese wird in Form von mechanischer Energie bereitgestellt.

Zusätzlich ist ein Emulgator notwendig, der die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen herabsetzt und ein Zusammenfließen der Emulsionstropfen nach Beendigung des Rührvorganges verhindert. Der Emulgator besitzt einen starken Einfluss auf die Stabilität.

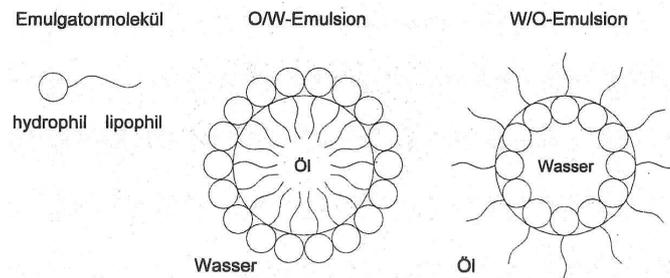


Abbildung 2.3: Anlagerung der Emulgatormoleküle an einen Tropfen (Teipel (1999)).

Durch den amphiphilen Molekülaufbau reichern sich die Emulgatormoleküle sowohl an den Grenzflächen Wasser/Luft als auch Wasser/Öl an und werden von dieser adsorbiert. Die hydrophile Gruppe orientiert sich dabei zur wässrigen Phase, die lipophile Gruppe zur Ölphase; die Anordnung erfolgt senkrecht zur Grenzfläche. Wenn Emulgatormoleküle im Überschuss vorliegen, kann sich ein monomolekularer Adsorptionsfilm, auch als Emulgatorfilm bezeichnet, ausbilden. Dieser bildet genügend Schutz, um ein Ineinanderfließen der Tröpfchen bei zufälliger Berührung zu verhindern. Überschüssige Emulgatormoleküle liegen in der kontinuierlichen Phase in Form von Tensidaggregaten, so genannten Mizellen, oder molekular gelöst vor. Liegen die Emulgatormoleküle nicht im Überschuss vor, bildet sich ein nicht lückenloser Emulgatorfilm, der ein Zusammenfließen nicht verhindern kann, so dass der Dispersitätsgrad abnimmt und schließlich die Emulsion „bricht“. Um eine langzeitstabile Emulsion herzustellen ist ein Überschuss an Emulgatormolekülen Grundvoraussetzung. Weitere Anforderungen an den Emulgatorfilm sind Elastizität und Regenerationsfähigkeit.

2.2.1.3 (De-)Stabilisierung mit Hilfe von Salzen und Polyelektrolyten

In kleinen Konzentrationen wirken sich auch Salze und/oder Polyelektrolyte durch deren Abstoßungskräfte positiv auf die Stabilität aus. Mit zunehmender Elektrolytkonzentration nimmt jedoch die Dicke der diffusen Schicht auf Grund einer auftretenden Kompression ab, dadurch können sich die Tropfen besser annähern. Zusätzlich findet ein Wettbewerb zwischen Elektrolyt und Tröpfchen um das Lösungsmittel statt. Ungelöste Komponenten fallen aus.

2.2.2 Makroskopische Effekte

Makroskopische Effekte können mit Hilfe des Stokes'schen Gesetzes beschrieben werden. Es gilt für Kugeln mit starrer Oberfläche. Aus der Kräftebilanz am Partikel ergibt sich:

$$w_{sed} = \frac{(\rho_{disp} - \rho_{kont}) \cdot g \cdot x^2}{18 \cdot \eta} \quad (2.1)$$

Stokes beschreibt, dass die Sedimentationsgeschwindigkeit von mehreren Faktoren abhängt: von der Dichtedifferenz zwischen disperser und kontinuierlicher Phase, der Gravitationskraft, vom Partikeldurchmesser und der Viskosität der kontinuierlichen Phase. Eine Erhöhung der Viskosität der kontinuierlichen Phase sowie eine Verringerung des Dichteunterschiedes zwischen disperser und kontinuierlicher Phase würden die Sedimentationsgeschwindigkeit verringern; diese Maßnahmen bieten bei Emulsionen jedoch wenig Spielraum. Als meist genutzte Möglichkeit steht die Verringerung des Partikeldurchmessers zur Verfügung. Daneben kann eine eventuell vorhandene Fließgrenze der kontinuierlichen Phase die Partikelbewegung verhindern (Vergleich Kap. 4).

2.2.3 Entmischungserscheinungen durch mikroskopische und makroskopische Effekte

Emulsionen können durch verschiedene, meist zur selben Zeit auftretende, sich überlagernde Prozesse destabilisiert werden, was bis zu einer vollständigen Phasentrennung der Emulsion in die Ausgangsphasen führen kann. Diese Prozesse sind (Abb. 2.4):

- Aggregation/Flockung
- Koaleszenz
- Sedimentation/Aufrahmung

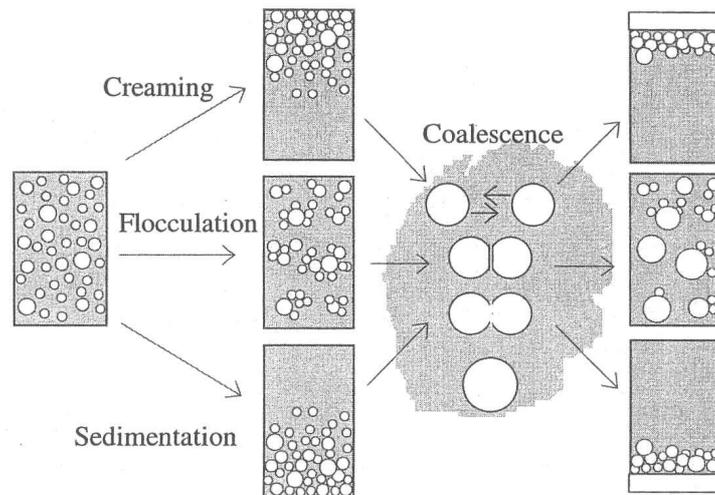


Abbildung 2.4: Destabilisierende Prozesse bis hin zur Phasenseparation (Birdi (1997)).

2.2.3.1 Aggregation/Flockung

Eine Flockung zeichnet sich durch die Bildung von Aggregaten, hervorgerufen durch Kohäsion, aus, wobei die einzelnen Partikel eigenständig bleiben und der Vorgang reversibel ist. Die Zusammenlagerung von Tröpfchen wird durch die Brownsche Molekularbewegung (Möglichkeit von Partikelkollisionen) und das Zusammenhaften auf Grund der van-der-Waals-Anziehung begünstigt. Durch vergrößerte Partikel wird die Entmischung beschleunigt.

2.2.3.2 Koaleszenz

Unter Koaleszenz ist das Zusammenfließen der Tröpfchen einer Emulsion zu einer kompakten Flüssigphase zu verstehen. Dieser Vorgang ist irreversibel. Koaleszenz wird durch eine auftretende Ostwald-Reifung, d.h. eine Aufnahme kleiner Tropfen durch größere Tropfen auf Grund eines diffusen Stofftransports der dispersen Phase durch die kontinuierliche Phase, begünstigt.

2.2.3.3 Aufrahmen (Creaming) oder Sedimentation

Wenn die dispergierte Phase spezifisch leichter ist als die kontinuierliche Phase, schwimmen die Tröpfchen auf; ist die Dichte größer, sedimentieren diese. Die Ölphase ist in der Regel leichter als die Wasserphase.

Die Aufrahm- bzw. Sedimentationsgeschwindigkeit wird im wesentlichen vom Dichteunterschied zwischen der dispersen und der kontinuierlichen Phase, der Tröpfchengröße und der Viskosität der kontinuierlichen Phase bestimmt (Kap. 2.2.2).

2.3 Stabilisierung von Emulsionen

Eine gute Stabilisierung kann erreicht werden durch:

- Auswahl eines geeigneten Emulgators (Festigkeit, Elastizität, gute Besetzung und Regeneration des Emulgatorfilms, eventuell Aufbringen von Ladungen)
- hohe Packungsdichte
- kleine Partikeldurchmesser
- Erhöhung der Viskosität der kontinuierlichen Phase durch Einsatz von Co-Emulgatoren
- Lösungsvermittler zur Erhöhung der Löslichkeit des Emulgators
- Erhöhung der Fließgrenze
- Zusatz von Elektrolyten in geringen Konzentrationen

Eine Emulsion wird destabilisiert durch:

- Zusatz von Elektrolyten in hohen Konzentrationen (Kompression der diffusen Ionenschicht und Verarmung an Lösungsmittel führen zur einer besseren Annäherung der Tropfen und Ausfällung)
- Erhöhung der Temperatur (Viskosität sinkt und die Beweglichkeit der dispersen Phase steigt)
- Erniedrigung der Temperatur (Ausfrieren der wässrigen Phase)
- Schütteln und Rühren (Eintrag kinetischer Energie zur Annäherung der Tropfen, Möglichkeit von Tropfenkollisionen)

2.4 Herstellung von Emulsionen

Es gibt eine Vielzahl von Technologien, um eine Emulsion herzustellen. So kann der notwendige Eintrag der Energie mit Hilfe von Mischern, Ultraschall-Geräten, Stator-Rotor-Systemen, Kolloidmühlen und Kolbendrucksystemen erfolgen. Welche Technologie zur Herstellung genutzt wird, ist dem Entwickler überlassen. Von größerer Bedeutung ist die Vorbereitung einer Emulsion. Die Herstellung erfolgt in vier Schritten.

Vorbereiten der Phasen (Fett- und Wasserphase)

In die Fett- bzw. Ölphase werden alle thermostabilen Fette/Öle und die öllöslichen Emulgatoren, kurz alle lipophilen Bestandteile, eingewogen. Dies geschieht in der Regel im Emulgierbehälter, um Verluste der Fettphase zu vermeiden. In die Wasserphase gelangen alle hydrophilen Bestandteile inklusive wasserlöslicher Emulgatoren.

Beide Phasen werden anschließend getrennt voneinander auf etwa 5 - 10 °C oberhalb der höchsten schmelzenden Komponente erwärmt. Eine weitere Temperaturerhöhung ist nicht ratsam, um das System nicht unnötig thermisch zu belasten.

Thermisch labile Verbindungen, wie z.B. Wirkstoffe oder Parfum, werden nachträglich in die fertige Emulsion bei niedrigen Temperaturen während des Kaltrührens zugegeben.

Emulgieren der Phasen miteinander

Unter schnellem Rühren wird die Wasserphase zur Fettphase gegeben; es findet ein „Voremulgieren“ statt. Wasser- und Fettphase werden unter Energieeintrag grob miteinander vermischt. Es liegt eine grobdisperse Rohemulsion vor.

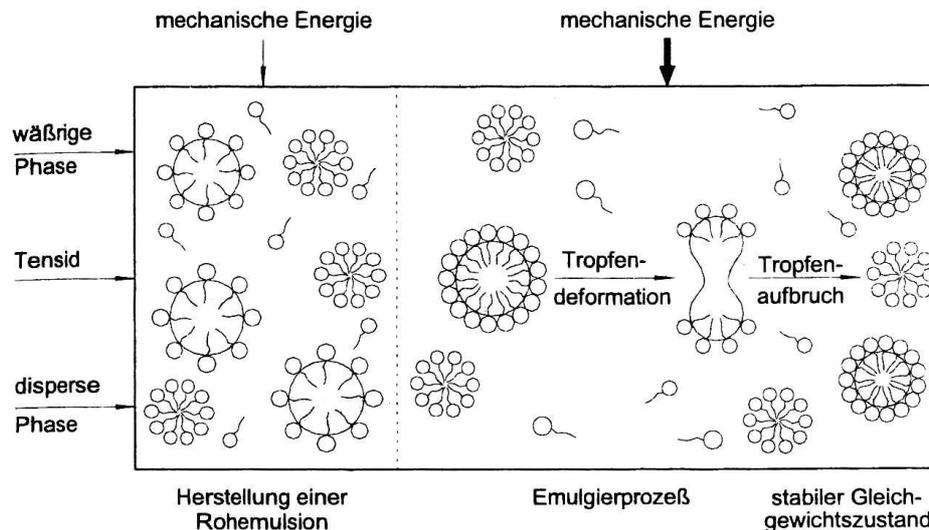


Abbildung 2.5: Vorgänge während des Emulgierprozesses (Teipel (1999)).

Homogenisieren der Rohemulsion

Der eigentliche Emulgierprozess findet bei der Homogenisierung statt. Es ist darauf zu achten, dass die Temperatur noch oberhalb der Schmelztemperatur der Fettphase liegt. Während des Homogenisierungsprozesses werden die großen Tropfen durch den erneuten Energieeintrag deformiert und bei Überschreitung einer kritischen Deformation oder einer kritischen Kraft zerkleinert. Durch den Tropfenaufruch entsteht eine neue, vergrößerte Oberfläche, die rasch von Emulgatormolekülen besetzt wird.

Durch Regulierung des Energieeintrags und der Homogenisierungshäufigkeit wird die Qualität der dispersen Phase beeinflusst.

Kaltrühren mit eventuellem Wirkstoffeintrag und Nachhomogenisierung

Abschließend erkaltet die Emulsion gleichmäßig unter langsamen Rühren. Bei niederen Temperaturen kann in diesem Schritt eine Zugabe des Wirkstoffes erfolgen. Anschließend erfolgt eine zweite, kalte Homogenisation.

Das Kapitel beruht auf folgender Literatur: Lagaly *et al.* (1997), Voigt (2000), Teipel (1999), Kosswig & Stache (1993), Falbe & Regitz (1990), Schrader (1989), Birdi (1997), Van der Meeren (2004), Mitsui & Harusawa (1975) und Neumüller (1981).

Kapitel 3

Bestimmung der Emulsionsstabilität- Stand der Technik

In der Vergangenheit wurden viele Experimente mit verschiedensten Bedingungen durchgeführt, um eine geeignete Methode zur schnellen Bestimmung der Stabilität von Emulsionen zu entwickeln. Nachfolgend soll ein Überblick über die bekanntesten Verfahren bezüglich der physikalischen Stabilität gegeben werden.

Variation der Temperatur

In vielen Firmen hat sich über Jahre hinweg die Einlagerung der Muster bei 40 - 45 °C etabliert (Quack *et al.* (1975)). Unter der Ausnutzung des Zusammenhangs, dass eine Erhöhung der Lagertemperatur um 10 °C eine Verdopplung der Reaktionskinetik bewirkt, wird eine Korrelation mit der Langzeitstabilität angestrebt. Neben chemischen Prozessen, für die der genannte Zusammenhang in der Regel gilt, wird davon ausgegangen, dass durch Temperaturerhöhung oder -erniedrigung im allgemeinen die Dichte, die Viskosität und auch die Teilchengröße erheblich beeinflusst werden.

Zusätzlich zur Lagerung bei erhöhter Temperatur werden weitere Informationen bezüglich der Stabilität durch Lagerungen unterhalb des Nullpunktes und so genannter Schaukeltests (Lagerung von Emulsionen wechselweise bei niedrigen und hohen Temperaturen) gewonnen.

Messungen im Zentrifugalkraftfeld

Zur Stabilitätsvorhersage wurden viele Versuche mit Ultra- und Standardzentrifugen durchgeführt, da Unterschiede in der Probenstabilität damit schnell aufgezeigt werden können.

Garrett (1962) beschreibt, dass O/W-Emulsionen im Ultrazentrifugalkraftfeld aufklaren und die Aufklärungsgeschwindigkeit von der Zentrifugalkraft abhängig ist. Dabei entsteht ein massiver "Rahm", der aus dicht gepackten Öltröpfen mit Kapillarwasser besteht. Aus diesem Rahm wird anschließend eine reine Ölphase durch Koaleszenz ausgeschieden. Unterhalb des Rahms befindet sich die gereinigte kontinuierliche Phase (Wasser). Bei instabilen Emulsionen treten bereits bei

Rahmbildung Ölabscheidungen auf. Bei stabilen Emulsionen zeigt sich eine reine Ölphase nach einer gewissen Induktionszeit. Es wird eine Berechnung angegeben, wann die in der Ultrazentrifuge detektierte Abscheidung der kontinuierlichen Phase im Erdschwerefeld erreicht ist.

Vold & Acevedo (1977) versuchten eine Vorhersage der Langzeitstabilität mittels Ultrazentrifugenmessungen zu entwickeln. Als Messgröße diente die Menge des abgeschiedenen Öls. Sie stellten Daten aus Zentrifugenmessungen (aufgenommen an 2 Tage alten Emulsionen) Daten aus dem Erdschwerefeld (gesammelt im Zeitraum von 2 - 3 Jahren) gegenüber und kamen zu dem Schluss, dass in keinem der untersuchten Fälle eine korrekte Stabilität bezüglich der Lebensdauer im Erdschwerefeld ermittelt werden konnte.

Für eine Standardzentrifuge beschreibt Merrill (1943), dass die mechanische Stabilität von Emulsionen schnell quantitativ bestimmt werden kann. Die Entmischungsgeschwindigkeit der dispersen Phase (ermittelt durch Messung des separierten Volumens in definierten Zeitabschnitten) wird bei einer konstanten Zentrifugalkraft ermittelt. Das Reziproke der Entmischungsrate zu Messbeginn diente dabei als quantitativer Index der mechanischen Stabilität einer Emulsion.

Becher (1965) erwähnt, dass eine Zentrifugation bei 3750 rpm in einem Abstand von 10 cm (≈ 1570 g) und einer Messdauer von 5 h einer Stabilitätsdauer von 1 Jahr im Schwerefeld äquivalent sein soll. Zusätzliche Erläuterungen oder Einschränkungen nennt er dabei nicht.

Mikroskopische Betrachtung

Mit Hilfe lichtmikroskopischer Untersuchungen kann schnell und einfach der Aufbau einer Emulsion erfasst werden. Quantitative Aussagen über Tropfengröße und Tropfengrößenverteilung sowie die Probenhomogenität sind möglich. Bei Wiederholung der Aufnahme nach einem bestimmten Zeitraum, können Veränderungen in der Tropfenverteilung sowie auftretende Koaleszenz festgestellt werden. Die Methode eignet sich jedoch nur für Emulsionen mit Tropfengrößen $> 1 \mu\text{m}$.

Tropfengrößenverteilung

Es gibt eine Vielzahl von Methoden zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung. So können die Verteilungen z.B. mittels Laserbeugungsspektroskopie oder dem Coulter-Counter bestimmt werden. Nachteilig ist die oftmals erforderliche Verdünnung der zu untersuchenden Muster. Zum einen wird dadurch nicht die tatsächlich vorhandene Verteilung wiedergegeben. Zum anderen sind viele Emulsionen nicht verdünnungsstabil und damit die Ergebnisse nicht verwendbar.

Mikrowellenbestrahlung

Mikrowellen erzeugen Wärme, wenn sie auf einen Körper gerichtet werden, da sich die elektrisch leitfähigen Moleküle des bestrahlten Körpers in Feldrichtung ausrichten. Die durch das Ausrichten entstehende Reibung verursacht die Bildung von Wärme. Die entstandene Wärmemenge ist proportional zur relativen Dielektrizitätskonstante des Mediums. Für Wasser beträgt diese $\epsilon_{\text{Wasser}} = 80$, für Öl $\epsilon_{\text{Öl}} \approx 3$.

Wenn partiell destabilisierte Emulsionen durch die Mikrowellen bestrahlt werden, sollte die Oberflächentemperatur einer stabilen Emulsion (weniger freies Öl) höher sein als die einer instabileren Probe (mehr freies Öl). Auch der Temperaturunterschied zwischen Oberfläche und Boden einer Emulsion sollte bei einem stabilen Muster weniger stark sein als bei einem instabileren Muster (Petrowski (1974)).

Elektrische Leitfähigkeit

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit eignet sich für O/W-Emulsionen. Da die kontinuierliche Phase aus Wasser besteht, kann an verschiedenen Stellen der Probe die Leitfähigkeit gemessen werden. Weil die Ölphase nicht leitend ist, nimmt beim Aufrahmen der Ölphase die Leitfähigkeit an der Oberfläche ab. Bei Sedimentation von Wasser nimmt sie am Boden zu. Messungen von Schambil *et al.* (1989) zeigen, dass die Vorhersage einer langzeitstabilen Emulsion langwierig ist, da kaum Änderungen in der Leitfähigkeit stattfinden. Um den Eintritt der Entmischung zu beschleunigen und damit schneller Unterschiede zwischen beiden Messstellen aufzuzeigen, wurden Proben während der Messung Temperaturzyklen ausgesetzt (Garti *et al.* (1981), Böck (2004)).

Dielektrizitätskonstante

Die Dielektrizitätskonstante ϵ beschreibt das Polarisationsverhalten einer Probe, das durch Wechselwirkungen der Materie in elektrischen Feldern hervorgerufen wird. Eine Anwendung des Verfahrens eignet sich für W/O-Emulsionen, da die Ölphase eine deutlich geringere Leitfähigkeit besitzt.

Im oberen und unteren Bereich der Messzelle wurde jeweils ein Kondensator angeordnet, welche die dielektrische Leitfähigkeit des Mediums erfassen. Zu Messbeginn sind die Werte identisch. Veränderungen der Leitfähigkeit im oberen und unteren Bereich zeigen Veränderungen der Probe auf (Schambil *et al.* (1989)).

Ultraschall

Die Ausbreitung einer Druckwelle verursacht eine Oszillation der Molekülstruktur in einer Emulsion. Diese Oszillation führt zu zwischenmolekularen Anziehungen und Abstoßungen innerhalb der Probe. Wenn eine Ultraschallwelle durch eine Probe wandert, verliert diese an Energie. Diese Abschwächung äußert sich in einer Amplituden- und Geschwindigkeitsabnahme. Die Beträge sind materialspezifisch. Voraussetzung für die Anwendung von Ultraschall auf Emulsionen ist, dass die Tröpfchengröße immer deutlich kleiner als die Wellenlänge des Ultraschalls (ca. 0,4 mm) ist. Bei Messungen kann zum einen die Ultraschallgeschwindigkeit, wie auch bei Mikrowellen- und Leitfähigkeitsmessungen, in verschiedenen Höhen des Probengefäßes gemessen werden bis ein Konzentrationsgefälle sichtbar wird (Howe *et al.* (1986)). Zum anderen gibt es die Möglichkeit einen Temperaturzyklus zu fahren, dabei die Probe nur in einer Höhe zu messen. Untersuchungen zeigten, dass die Methode für W/O- und O/W-Emulsionen angewendet werden kann. Es wurden

Kurvenverläufe festgestellt, die auf stabile und instabile Proben deuten¹.

Zeta-Potential

Die DLVO-Theorie beschreibt, dass die diffuse Ionenschicht Einfluss auf die Stabilität von Suspensionen besitzt. Da eine Messung des vorhandenen Oberflächenpotentials der Teilchen nicht möglich ist, wird das Zeta-Potential an dessen Stelle genutzt. Das Zeta-Potential ist das elektrische Potential der Partikelladung im Bereich der Scherfläche. D.h. es wird der Potentialsprung an der Gleitebene zwischen dem beweglichen und dem stationären Teil der diffusen elektrischen Doppelschicht als Messgröße genutzt.

Beträgt das Zeta-Potential der Probe $-30 \text{ mV} < \xi < 30 \text{ mV}$, ist die Suspension als instabil zu betrachten. Große Potentialunterschiede $|\xi| > 30 \text{ mV}$ weisen auf eine Stabilität der Suspension hin².

Viskosität/ Fließgrenze

Die Messung der Viskosität ist eine verbreitete Methode. Eine Veränderung dieser verdeutlicht Änderungen der Probe. In Laboren werden häufig Einzelmessungen durchgeführt.

Mit Hilfe der Fließgrenze (Kap. 4.1) können ebenfalls Veränderungen eines Musters festgestellt werden. Die Fließgrenze ist stark abhängig von der Zusammensetzung der Emulsion (z.B. Emulsionstyp und Füllstoffe). Weist eine Emulsion eine Fließgrenze auf, ist diese für sie spezifisch.

Auch wenn die Fließgrenzen der Emulsionen nicht einheitlich sind, müsste eine stabile, homogene Emulsion immer die selbe Fließgrenze aufweisen, unabhängig an welchem Tag nach der Herstellung diese gemessen wird. Sobald eine Destabilisierung der Emulsion eintritt, müsste dies eine Veränderung in der Fließgrenze zur Folge haben.

Zyklentest

Um Informationen zur Temperaturstabilität eines Musters zu erhalten, eignet sich der Zyklentest (Brummer *et al.* (2001)). Bei dieser Methode wird eine Probe Temperaturzyklen ausgesetzt und der viskose und elastische Anteil (G'' bzw. G') betrachtet.

Stabile Emulsionen zeigen konstante Absolutwerte des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' bei gleichen Temperaturen. Die Betrachtung des $\tan\delta$ (Quotient aus G'' und G') über der Temperatur zeigt einen reproduzierbaren Kurvenverlauf. Instabile Proben zeichnen sich durch veränderliche Absolutwerte von G' und G'' bei gleichen Temperaturen aus. Die Darstellung des $\tan\delta$ zeigt Hysteresen, die sich mit jedem durchlaufenen Temperaturzyklus verschieben. Jede Abweichung wird durch eine Probenveränderung im entsprechenden Temperaturbereich hervorgerufen.

¹ laut G. Krishnamoorthy, Characterisation of Cosmetic Emulsions using Ultrasonic Compressometry, Masters Thesis Report, Beiersdorf AG, TUHH, 2003

² Internetveröffentlichung zur Bestimmung des Zeta-Potentials, Malvern Instruments, www.malvern.de

Aussagen über mögliche Instabilitäten im gemessenen Temperaturbereich können nach der Messung getroffen werden. Zeigt der Zyklentest keine Temperaturabhängigkeiten auf, kann mit einer Haltbarkeitsdauer von 30 Monaten gerechnet werden. Untersuchungen sind sowohl für O/W- als auch W/O-Emulsionen möglich.

Time Temperature Superposition (TTS)

Dynamisch-mechanische Messungen an Polymeren zeigen bei verschiedenen, konstant gehaltenen Temperaturen den selben Verlauf der Module, die lediglich eine Verschiebung auf der Zeitskala aufweisen.

D.h. Polymere zeigen unabhängig von der vorherrschenden Temperatur ein für sie stoffspezifisches Verhalten. Graphisch bedeutet das, dass die rheologische Kurve ihren Verlauf beibehält, jedoch eine Verschiebung auf der Abszisse, entsprechend der vorherrschenden Temperatur, stattfindet. Folglich ist es möglich, die gemessenen Kurven auf eine Bezugstemperatur T_0 zu verschieben (zu shiften). Die auf diese Weise entstandene Kurve wird auch als Masterkurve bezeichnet.

Eine Anwendung des TTS-Prinzipes auf Emulsionen würde eine Vorhersage der Langzeitstabilität ermöglichen. Eine Instabilität würde sich durch ein Verlassen der Masterkurve zeigen. Auf Emulsionen ist dieses Prinzip jedoch nicht anwendbar (Diogo (1995), Muehlbach *et al.* (2006)).

Zusammenfassung

Die Anzahl der Verfahren zeigt, dass die Vorhersage der Stabilität eine große Bedeutung für die kosmetische Industrie besitzt und es keine einfache Aufgabe ist, eine Methode zu finden, die die Langzeitstabilität quantitativ vorhersagen kann.

Drei der vorgestellten Verfahren eignen sich zur Abschätzung einer Haltbarkeitsdauer von 30 Monaten. Die Vorhersage der tatsächlichen Haltbarkeit ist mit diesen jedoch auch nicht möglich.

Die meisten Verfahren sind mit Wiederholungsmessungen verbunden, um eine Veränderung der Emulsion festzustellen. Ein Einsatz als Routinemethode ist, je nach Aufwendigkeit des Verfahrens, auf Grund der Vielzahl der Muster nicht für jedes Verfahren möglich. Bei Zentrifugemessungen sind empirische Daten für die Vorhersage einer Stabilitätsdauer von einem Jahr vorhanden. Die Vorhersage der tatsächlichen Stabilitätsdauer ist bisher noch nicht möglich, daher ist die Suche nach einem geeigneten Vorhersageverfahren bzw. -methode noch nicht abgeschlossen.

Kapitel 4

Rheologische Methoden zur Emulsionscharakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Hilfe von Rotations- und Schwingungsrheometrie die rheologischen Eigenschaften der eingesetzten Emulsionen bestimmt.

Es gelangte stets ein Platte-Platte-Torsionsrheometer zum Einsatz. Eine Korrektur zur Ermittlung der wahren Wandschubspannung wurde nicht durchgeführt, da immer die selbe Messgeometrie bei der entsprechenden Methode verwendet wurde und die rheologischen Messungen nur zum (relativen) Vergleich der Proben untereinander dienten.

4.1 Messung der Fließgrenze

Zur Messung der Fließgrenze, d.h. der Spannung, die notwendig ist, um eine Emulsion zum Fließen zu bringen, wird eine scheinbare Schubspannung vorgegeben. Die Schubspannung wird, bei 0 Pa beginnend, kontinuierlich gesteigert. Der Plattendurchmesser bei dieser Methode beträgt 25 mm, der Plattenabstand ist 1 mm.

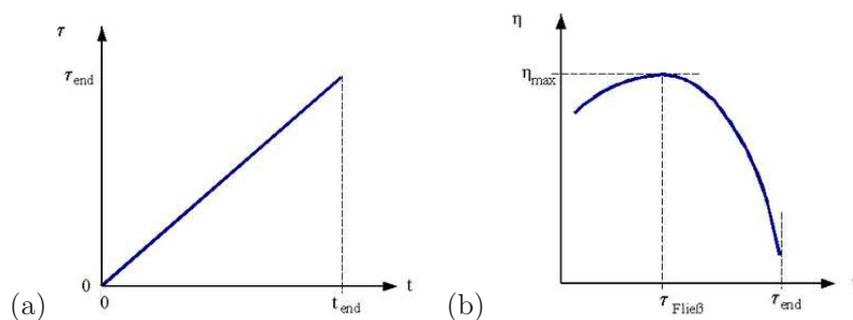


Abbildung 4.1: (a) Schubspannungs-Zeit-Rampe, (b) Verhalten der Emulsion auf die einwirkende Kraft.³

Bei kleinen Schubspannungen steigt die Viskosität allmählich an (elastisches Verhalten). Bei Fließbeginn der Emulsion (Wendepunkt) fällt die Viskosität stark ab.

³ Quelle: Mitarbeiterschulung, Beiersdorf AG, Hamburg, 2003

Jede Emulsion besitzt eine für sie spezifische Fließgrenze, hervorgerufen u.a. durch den Emulsionstyp und eingearbeitete Füllstoffe.

Die Fließgrenze wurde als Maß für die Veränderungen einer Emulsion während der Lagerung eingesetzt (Kap. 10.2); wurde aber auf Grund von starken Abhängigkeiten von äußeren Einflüssen (schlechte Reproduzierbarkeit) durch die Methode des Frequenztests (Kap. 4.2.2) ersetzt.

4.2 Schwingungsreometrie

Emulsionen zeigen ein viskoelastisches Verhalten. Dieses Verhalten kann man sich wie eine Reihenschaltung von Feder und Dämpfer vorstellen. Das elastische Verhalten (Feder) wird durch den Speichermodul $G'(\omega)$ und das viskose Verhalten (Dämpfer) durch die dynamische Viskosität $\eta'(\omega)$ dargestellt. Die dynamische Viskosität kann als Quotient eines Verlustmoduls $G''(\omega)$ und der Kreisfrequenz (ω) dargestellt werden.

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (4.1)$$

Der durch G' beschriebene Anteil der Schubspannung oszilliert in Phase zur Scherung, der durch G'' beschriebene mit einer Phasenverschiebung von $\frac{\pi}{2}$. Folgender Zusammenhang besteht zwischen den Komponenten G' und G'' und dem Betrag des komplexen Schubmoduls $|G^*|$ für einen viskoelastischen Stoff:

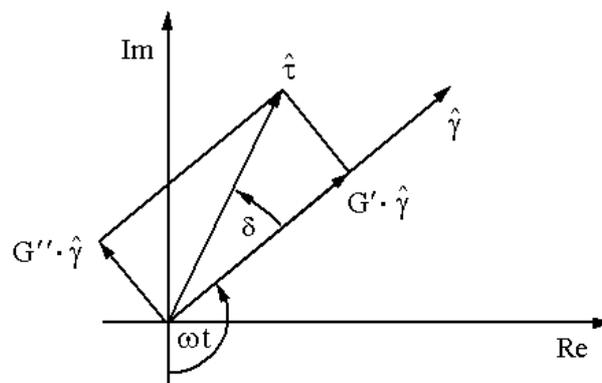


Abbildung 4.2: Veranschaulichung des Zusammenhangs der Moduli (Hochstein (1997)).

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (4.2)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4.3)$$

4.2.1 Linear viskoelastischer Bereich

Schwingungsmessungen werden in der Regel im so genannten linear viskoelastischen Bereich durchgeführt (Vergleich Kap. 4.2.4). Bei hinreichend kleinen Amplituden verhalten sich alle Substanzen linear viskoelastisch.

Zur Bestimmung des linear viskoelastischen Bereichs muss ein so genannter Amplituden-Sweep durchgeführt werden. Der linear viskoelastische Bereich wird, bei konstanter Frequenz, durch die Variation der Schwingungsamplitude bestimmt. Zeigt eine Substanz linear viskoelastisches Verhalten, weisen ihre Moduli G' und G'' keine Amplitudenabhängigkeit auf.

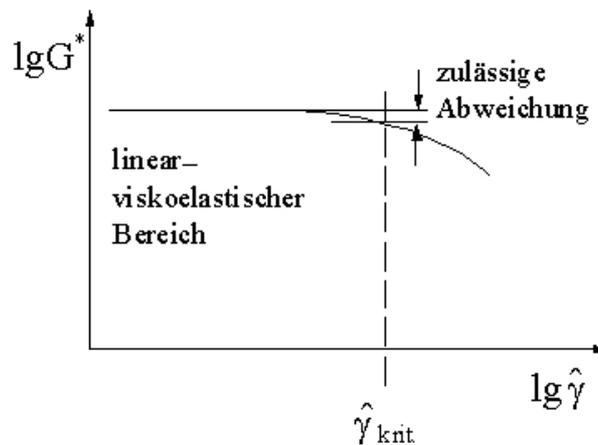


Abbildung 4.3: Linear viskoelastischer Bereich (Hochstein (1997)).

4.2.2 Frequenztest

Der Frequenztest beruht auf einer kontinuierlichen Steigerung der Frequenz; die Amplitude wird dabei konstant gehalten. Diese Methode wird genutzt, um das Verhalten verschiedener Proben zu charakterisieren und miteinander zu vergleichen. Sie ist für die Prüfung der Veränderungen einer Emulsion im Laufe der Lagerung ebenfalls gut geeignet. Gemessen werden Speicher- und Verlustmodul. Zur Auswertung wird bevorzugt der Speichermodul herangezogen und dessen

Abweichungen zwischen den untersuchten Proben betrachtet. Bei dieser Methode beträgt der Plattendurchmesser 50 mm und der Plattenabstand ist 1 mm.

4.2.3 Zyklentest

Der Zyklentest wird bei konstanter Amplitude und Frequenz durchgeführt; variiert wird bei dieser Methode die Temperatur. In Kap. 3 wurde diese Methode ausführlicher beschrieben. Der Plattendurchmesser beträgt bei dieser Methode 50 mm, der Plattenabstand ist 1 mm.

4.2.4 Structure break down build up

Bei dieser Methode wird zu Beginn der Messung die Emulsion ohne äußere Beanspruchung untersucht; der viskose Anteil (Verlustmodul) und elastische Anteil (Speichermodul) wird dabei aufgezeichnet. Anschließend erfolgt eine Belastung der Probe außerhalb des linear viskoelastischen Bereiches. Teile des Emulsionsnetzwerkes werden dabei zerstört. Nach der Belastung wird die Probe erneut in einem belastungslosen Zustand betrachtet. Es findet ein Wiederaufbau der Struktur bis zu einem gewissen, von der Probe abhängigen, Grad statt. Zur Auswertung dient bevorzugt der Speichermodul. Bei dieser Methode beträgt der Plattendurchmesser 25 mm, der Plattenabstand ist 1 mm.

Dieses Kapitel beruht auf Literatur von M. Pahl *et al.* (1991) und Mezger (2000).

Kapitel 5

Sedimentation disperser Systeme

Bei der Sedimentation in dispersen Systemen treten grundsätzliche Unterschiede zwischen fest/flüssigen Systemen (Suspensionen) und flüssig/flüssigen Systemen (Emulsionen) auf.

Bei Suspensionen besitzen die dispergierten Partikel eine starre unveränderliche Oberfläche. In Emulsionen liegen die dispers verteilten Tropfen aufgrund der Oberflächenspannung kugelförmig vor. Je kleiner dabei die Tropfen sind, desto höher ist der Druck in den Tropfen und desto stabiler die Kugelform. An der Oberfläche sedimentierender Tropfen entsteht, angetrieben durch die vorbeiströmende kontinuierliche Phase, eine Strömung entgegen der Sedimentationsrichtung zum Pol. Im Innern des Tropfens gleicht eine entgegengesetzt gerichtete Strömung diesen Massetransport aus und es entsteht eine Zirkulationsströmung. Folge davon ist eine, im Vergleich zu einem starren Teilchen, geringere Relativbewegung zwischen der Oberfläche und dem umgebenden Fluid. In kosmetischen Emulsionen ist der Dichteunterschied zwischen den Phasen in der Regel deutlich geringer als bei Suspensionen, was bei vergleichbarer Größe der dispergierten Teilchen zu deutlich geringeren Relativgeschwindigkeiten zwischen Tropfen und kontinuierlicher Phase führt (Vergleich Gl. 5.1). Der oben beschriebene Effekt des Massetransports wird vernachlässigbar. Ebenso ist eine Tropfendehformation bei typischen Tropfengrößen von ca. 1 - 10 μm und den geringen Relativgeschwindigkeiten zu vernachlässigen.

In diesem Kapitel werden ausschließlich Sedimentationserscheinungen betrachtet und nicht, was mit den Tropfen während eines Zusammenpralls geschieht. Unter diesen Bedingungen ist eine Übertragung der Theorien von fest/flüssigen Systemen auf flüssig/flüssige Systeme möglich.

Die Sedimentation von Partikeln in Fluiden ist von vielen Einflussgrößen abhängig. Neben Größe und Form der Partikel spielen u.a. interpartikuläre und hydrodynamische Wechselwirkungen, die Konzentration und die Dichte eine Rolle.

Im einfachsten Fall, der ungestörten Sedimentation eines Einzelteilchens im unendlich ausgedehnten Medium, beträgt die Sinkgeschwindigkeit nach Stokes:

$$w_{sed} = \frac{(\rho_{disp} - \rho_{kont}) \cdot g \cdot x^2}{18 \cdot \eta} \quad (5.1)$$

Da Emulsionen in konzentrierter Form vorliegen, beeinflussen sich die Tropfen während des Sedimentationsprozesses untereinander. Je nach Konzentration der dispersen Phase kann eine Beschleunigung oder Behinderung der sedimentierenden Partikel auftreten. Zusätzlich wirkt sich die breite Tropfengrößenverteilung auf die Sedimentation aus.

5.1 Sedimentation polydisperser Systeme

Auf Grund unterschiedlicher Partikelgrößen und den daraus resultierenden verschiedenen Sinkgeschwindigkeiten zeigen polydisperse Systeme eine Trennung nach der Partikelgröße (Segregation). Große Partikel sedimentieren am schnellsten, gefolgt von Partikeln mittlerer Größe. Am Trennspegel zur klaren Flüssigkeit befinden sich die kleinsten Partikel mit der geringsten Sinkgeschwindigkeit.

Liegen diskrete Korngrößenklassen in der Suspension vor, bilden sich unterschiedliche Schichten mit verschiedenen Partikelgrößenverteilungen aus. Unterhalb der geklärten Flüssigkeit ist der Bereich, in dem sich die langsamste Kornklasse befindet. In jeder nachfolgenden Schicht ist zusätzlich eine weitere Kornklasse enthalten. Am Behälterboden befindet sich eine Zone, in welcher alle Kornklassen und das Sediment enthalten sind (Abb. 5.1).

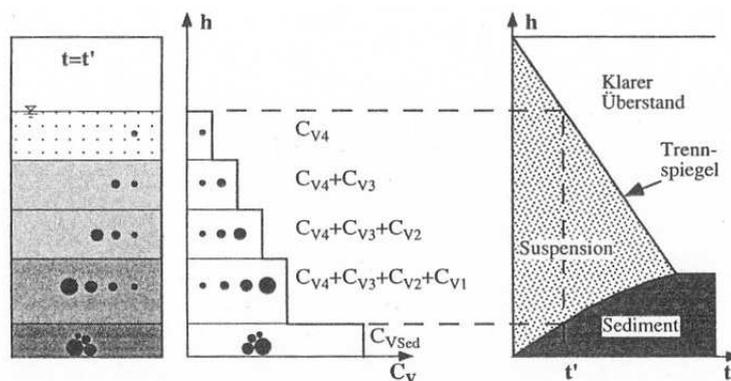


Abbildung 5.1: Schichtenaufbau, Konzentrationsverlauf und zeitlicher Verlauf einer sedimentierenden Suspension, bestehend aus vier Kornklassen (Bickert (1997)).

Die während der Sedimentation auftretenden gegenseitigen Beeinflussungen verschieden großer Partikel in konzentrierten Suspensionen wurden für Partikelschwärme, bestehend aus zwei oder mehr Fraktionen gleicher Größe und Dichte, betrachtet. Brauer (1971) und Mitarbeiter (Brauer & Thiele (1973)) entwickelten Gleichungen zur Berechnung der Sedimentationsgeschwindigkeiten der einzelnen Größenklassen. Kaskas (1970) gelang es, negative Sinkgeschwindigkeiten kleiner Partikel in Anwesenheit größerer Partikel nachzuweisen. Mathematische Beschreibungen der Sedimentation lieferten Davis & Gecol (1994) für konzentrierte Suspensionen im Erdschwerefeld, sowie Buerger & Concha (2001) bzw. Berres & Buerger (2003) für das Zentrifugalkraftfeld.

5.2 Sedimentation im Zentrifugalkraftfeld

Bei kleinen Tropfen bzw. geringen Dichteunterschieden zwischen disperser und kontinuierlicher Phase ist die Sinkgeschwindigkeit der Partikel sehr gering. Durch Anlegen einer Fliehkraft kann die Sedimentation beschleunigt werden. Der relative Einfluss der Oberflächenkräfte und der Diffusion wird gleichfalls verringert.

Eine direkte Übertragung des Sedimentationsverhaltens vom Erdschwerefeld auf das Zentrifugalkraftfeld wurde noch nicht ausreichend untersucht; Abweichungen im Verhalten sind zu erwarten. Weber (1992) zeigte z.B., dass im Bereich der Zonensedimentation im Zentrifugalkraftfeld eine Segregation der Korngrößen stattfindet. Im Erdschwerefeld sedimentieren hingegen die Partikel als starrer Verband mit einheitlicher Sinkgeschwindigkeit.

Kapitel 6

Synärese

Synärese ist die während der Lagerung stattfindende Entmischung, bei der sich Flüssigkeit an der Oberfläche oder am Rand der Verpackung absondert. Während der Flüssigkeitsabgabe findet eine gleichzeitige Verringerung des Probevolumens statt (Gerhards (1994)).

Beobachtet wurde die Synärese besonders bei Lebensmitteln. Wo sie z.B. bei Tafelsenf und Joghurt als Qualitätsmangel gilt, in der Käseherstellung dagegen erwünscht ist. Für Schäume und konzentrierte Emulsionen gibt es ebenfalls Hinweise für das Auftreten von (gravitationsbedingter) Synärese (Bhakta & Ruckenstein (1995), Princen (1990)).

Die Synärese (griech. „Zusammenziehung“) kann ohne Einwirkung äußerer Kräfte stattfinden. Eine Verstärkung des Effektes wird jedoch oft durch Druck- und Strömungskräfte bewirkt. Wirken keine äußeren Kräfte und weist das Gelnetzwerk keine Inhomogenitäten auf, findet eine gleichförmige Kontraktion in Richtung eines einzigen Schrumpfzentrum statt (Abb. 6.1). Diese Art des Schrumpfens wird als isotrope Schrumpfung (Töpel (1981)) bezeichnet.

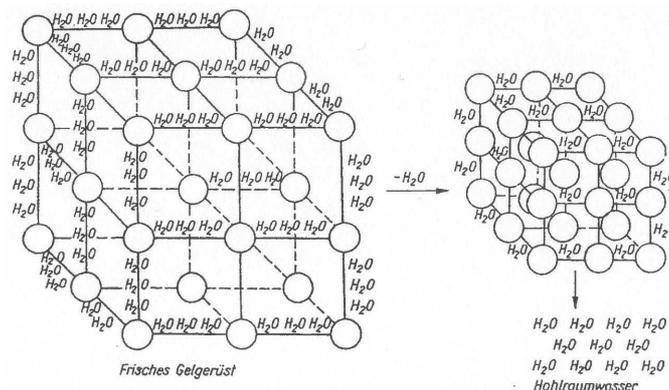


Abbildung 6.1: Isotrope Schrumpfung bei Auftreten von Synärese (Töpel (1981)).

Es gibt verschiedene Arten von Synärese die durch verschiedene Ursachen, unabhängig voneinander, hervorgerufen werden können (Gerhards & Schubert (1996)). Um die ablaufenden Vorgänge

in einem Medium besser zu verstehen, ist eine sorgfältige Unterscheidung der auftretenden Arten wichtig! Am Beispiel der Sedimentation werden die unterschiedlichen Arten nachfolgend erklärt.

6.1 Sickersynärese

Als **Sickersynärese** wird der Austritt von Flüssigkeit an einer geneigten Oberfläche bezeichnet (Gerhards (1994)). Sie wird ebenfalls als gravitationsbedingte Synärese bezeichnet.

Die Sickersynärese beruht auf folgender Ursache:

Ohne das Wirken äußerer Kräfte existiert ein Gleichgewicht zwischen Kapillarsog und Gravitation ($\epsilon = \epsilon_0$) in der Porenflüssigkeit der Probe. Infolge der Erdschwere findet die Ausbildung eines Gradienten im hydrostatischen Druck in der Porenflüssigkeit statt. Dadurch ist das Gleichgewicht zwischen Kapillarsog und Gravitation gestört und führt zu einer Zunahme der Flüssigkeit in Richtung Probenboden.

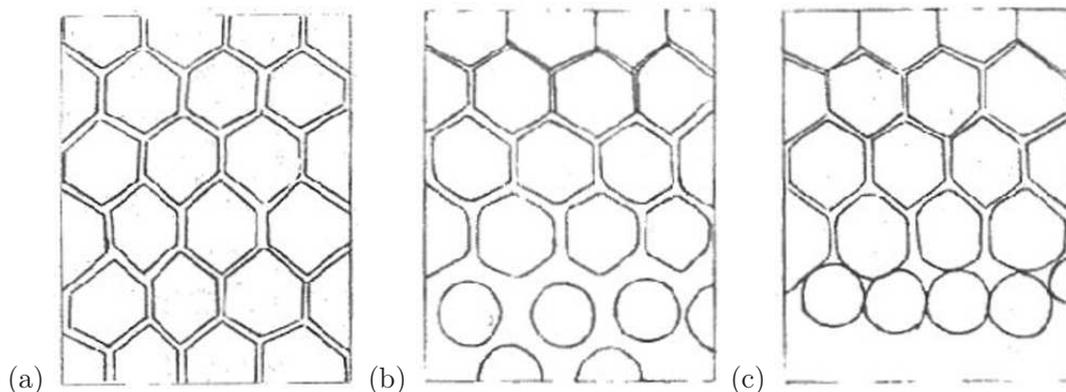


Abbildung 6.2: Abscheidung der kontinuierlichen Phase am Beispiel der Sedimentation einer monodispersen Emulsion mit dicht gepackter, hexagonaler Struktur (Bhakta & Ruckenstein (1995)).
(a) $\epsilon = \epsilon_0$, (b) $\epsilon > \epsilon_m$, (c) Phasenseparation.

Ist die minimale Flüssigkeitsmenge zwischen den Tropfen überschritten ($\epsilon > \epsilon_m$), berühren sich die Tropfen untereinander nicht mehr und werden infolge dessen rund. Durch die geringere Dichte der Tropfen im Gegensatz zur kontinuierlichen Phase steigen die Tropfen auf. Die kontinuierliche Phase liegt separiert vor (Bhakta & Ruckenstein (1995)).

Sickersynärese tritt auf, wenn eine geneigte freie Oberfläche entsteht. Zum Beispiel wenn eine kleine Menge eines Produktes entnommen wird und dabei eine Vertiefung an der Oberfläche zurückbleibt. Sickersynärese wird beeinflusst durch:

Tabelle 6.1: Einflussfaktoren auf die Sickersynärese (Gerhards (1994)).

<i>Einfluss</i>	<i>Auswirkung</i>
Lagerdauer	- Zunahme der Sickersynärese mit der Dauer der Lagerung
Lagertemperatur	- Zunahme der Sickersynärese mit steigender Temperatur
Partikelgröße/ Vermahlung	- Verringerung der Sickersynärese durch feine Partikel - Zunahme der Sickersynärese bei sehr feinen Partikeln auf Grund rascher Agglomeration \Rightarrow Verhalten sich wie größere Partikel \Rightarrow Durchlässigkeit wird erhöht
Feststoffgehalt	- Verringerung der Sickersynärese durch Erhöhung der Konzentration \Rightarrow die Porosität der Probe wird erhöht und mehr Wasser kann gebunden werden, die Durchlässigkeit wird dabei herabgesetzt
Verdicker	- Verringerung der Sickersynärese durch Erhöhung der Viskosität

Die wirksamsten Faktoren zur Verringerung bzw. Vermeidung von Sickersynärese sind eine Reduktion der Durchlässigkeit und die Erhöhung der Viskosität (Gerhards (1994)).

6.2 Schrumpfsynärese

Unter **Schrumpfsynärese** ist eine Absonderung von Flüssigkeit, ohne Vorliegen einer geeigneten Oberfläche, zu verstehen (Gerhards & Schubert (1996)).

Schrumpfsynärese wird durch einen Überdruck der Porenflüssigkeit im Inneren der Probe verursacht (Gerhards (1994)).

Eine Matrix aus Makromolekülen verleiht dem System mechanische Festigkeit und ermöglicht das Festhalten von Flüssigkeit in den Poren. Steigt die Anzahl der Bindungen zwischen den Makromolekülen im Laufe der Zeit, entsteht eine innere Spannung (Schrumpfspannung), die das Netzwerk zusammenzieht (van Dijk (1982)). Neue Bindungen entstehen hauptsächlich durch Umlagerungsvorgänge in der Gelstruktur (Abb. 6.3).

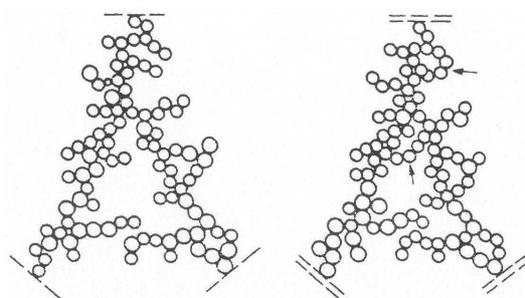


Abbildung 6.3: Schrumpfung eines Systems auf Grund der Zusammenlagerung zweier Stränge (van Dijk & Walstra (1986)).

Auf Grund des Strömungswiderstandes, den die eingelagerte Flüssigkeit der Kontraktion entgegen setzt, kann sich das Gel nicht sofort zusammenziehen. Es findet eine allmähliche Kontraktion statt. Die Geschwindigkeit der Synärese wird vom Betrag der Schrumpfspannung und dem Strömungswiderstand der Flüssigkeit bestimmt. Der Strömungswiderstand ist dabei abhängig von der Durchlässigkeit der Matrix, den geometrischen Abmessungen der Probe und der Viskosität des Lösungsmittels (Gerhards (1994)).

Mit der Zunahme der Bindungen tritt eine Verfestigung des Netzwerkes ein, die allmählich den Prozess der Synärese zum Erliegen bringt (Walstra *et al.* (1985)). Aguilar *et al.* (1991) stellte fest, dass bei der Schrumpfsynärese kleinste Partikel agglomerieren und bei erhöhter Lagertemperatur die Synärese beschleunigt wird.

Es wurde beobachtet, dass beim Transport von Proben, die eine Flüssigkeitsabsonderung auf Grund von Schrumpfsynärese aufwiesen, die separierte Phase wieder in das Muster eingearbeitet wurde (Gerhards (1994)).

Durch folgende Faktoren kann das Auftreten einer Schrumpfsynärese beeinflusst werden:

Tabelle 6.2: Einflussfaktoren auf die Schrumpfsynärese (Gerhards (1994)).

<i>Einfluss</i>	<i>Auswirkung</i>
Lagerdauer	<ul style="list-style-type: none"> - keine statistisch abgesicherte Aussage möglich - es wird vermutet, dass die Schrumpfsynärese in einem bestimmten Zeitraum nach der Herstellung auftritt - wenn dieser Zeitraum überschritten ist und keine Flüssigkeitsabsonderung auftrat, ist ein späteres Eintreten unwahrscheinlich
Lagertemperatur	<ul style="list-style-type: none"> - Zunahme der Schrumpfsynärese mit steigender Temperatur - Verlangsamung der Schrumpfsynärese durch Kühlung der Probe
Partikelgröße/ Vermahlung	<ul style="list-style-type: none"> - je feiner die Partikel sind, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit für Schrumpfsynärese \Rightarrow auf Grund rascher Agglomeration \Rightarrow Erhöhung der Durchlässigkeit
Behältergröße/ -form	<ul style="list-style-type: none"> - je größer der Behälter, desto eher ein Eintritt der Schrumpfsynärese (Erhöhung des Drucks durch das Eigengewicht)

Am effektivsten zur Verminderung bzw. Vermeidung von Schrumpfsynärese ist die Veränderung der Behältergröße bzw. -form (Gerhards (1994)).

6.3 Mikrosynärese

Durch Haften des Gels an der Wand kann das Auftreten einer makroskopisch sichtbaren Synärese verhindert werden, auch wenn im Inneren des Gels eine Schrumpfspannung vorhanden ist. Die Schrumpfspannung bewirkt eine lokale Verdichtung der Matrix. Da das Gesamtvolumen konstant bleibt, kommt es zur Ausbildung größerer Poren neben den lokalen Verdichtungen (Hermansson (1982)).

6.4 Synärese bei Zentrifugation

Der durch die Schrumpfung ausgeübte Druck beträgt ca. 1 Pa (van Dijk *et al.* (1984)), was ca. 0,1 mm Wassersäule entspricht. Auf Grund des geringen Betrags der Schrumpfspannung sind das Wirken der Erdanziehung bzw. von Zentrifugalkräften für das Auftreten von Synärese entscheidend (Gerhards (1994)).

Es wird davon ausgegangen, dass während der Zentrifugation sich ein linear zum Boden ansteigender Feststoffdruck ausbildet. Der Ausbildung dieser Feststoffdruckverteilung wirkt jedoch die begrenzte Porendurchlässigkeit entgegen. Der zusätzliche Druck, verursacht durch die Fliehkraft, wirkt zunächst als reiner Porenüberdruck in der Flüssigkeit und bildet die Triebkraft für die Bewegung der Flüssigkeit. Im selben Maße, wie die Flüssigkeit aus den Poren herausfließt, wird der zusätzliche Druck als Feststoffdruck in Form einer Deformation des Feststoffes aufgenommen. Die Summe aus Porenüberdruck und Feststoffdruck ist an jedem Ort und zu jedem Zeitpunkt konstant. Der allmählich steigende Feststoffdruck bewirkt eine Verdichtung der Bodenschichten (Gerhards (1994)).

Kapitel 7

Die analytische Zentrifuge

Der Einsatz von Zentrifugen zur Vorhersage der Stabilität einer Emulsion ist nicht neu. Es ist bekannt, dass die Erhöhung der Zentrifugalkraft eine beschleunigte Entmischung einer Probe bewirkt und gegebenenfalls eine Temperaturerhöhung diesen Effekt noch verstärkt.

Der Vergleich einer gemessenen Probe mit einer bekannten Referenz zeigt schnell, ob die entwickelte Emulsion die gewünschten Stabilitätsanforderungen erfüllen könnte. Dazu werden nach der Messung die Proben visuell auf das Auftreten einer Phasentrennung untersucht. Mit diesem Verfahren erhält man in kurzer Zeit und unkompliziert Richtwerte für die Stabilität. Aussagen, was mit der Probe während der Zentrifugation geschieht, können nicht getroffen werden. Es gibt keine Informationen, ob die Phasentrennung mit Beginn der Messung oder nach einer bestimmten Zeit einsetzt und ob sie kontinuierlich oder diskontinuierlich verläuft.



Abbildung 7.1: Zentrifuge, geöffnete und geschlossene Ansicht (L.U.M.GmbH (2003)).

Mit der Zentrifuge der Firma L.U.M. GmbH (LUMiFuge[®] 116.2) können im Gegensatz zu gebräuchlichen Laborzentrifugen Aussagen zur Veränderung der Emulsion während der Messung getätigt werden. Mit Hilfe einer NIR-Lichtquelle und eines CCD-Sensors kann das Fortschreiten

der Entmischung (Wanderung der Phasengrenze zwischen separierter Klarphase und Emulsion) in Abhängigkeit von der Zeit charakterisiert werden.

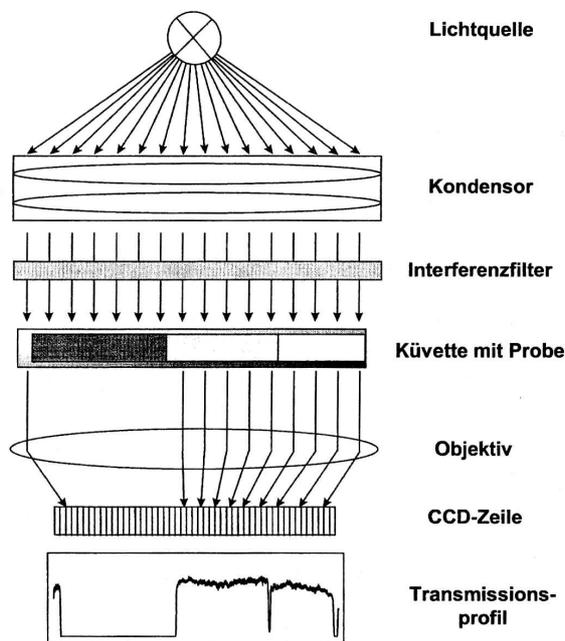


Abbildung 7.2: Messanordnung der Zentrifuge (Frömer (1998)).

Die Probe wird in diskreten zeitlichen Abständen durchleuchtet und die Transmission aufgezeichnet. In Kap. 7.1 wird das Messprinzip näher erläutert.

Technische Daten der Zentrifuge

Die Drehzahl kann zwischen 300 und 3000 Umdrehungen pro Minute frei gewählt werden und entspricht einer Erhöhung der Gravitation auf Werte zwischen 12 g und 1140 g bezogen auf den Küvettenboden und auf Werte zwischen 10 g und 930 g bezogen auf den Meniskus der Probe. Durch eine geringere Drehzahl als bei Ultrazentrifugen wird erhofft, dass eine Emulsion nicht abrupt zerstört wird, sondern eine beschleunigte Entmischung stattfindet. D.h. ein Auftreten von Koaleszenz vor der Phasenseparation sollte bedingt stattfinden können, bevor das Emulgatornetzwerk auf Grund der erhöhten Zentrifugalkraft bricht.

Für Messungen mit der Zentrifuge werden spezielle Küvetten eingesetzt. Polycarbonat-Küvetten (PC) besitzen einen Innenquerschnitt von 2,3 x 8,5 mm (Außenquerschnitt 4,9 x 11,1 mm) und ein Probenvolumen von 0,4 ml. Glas-Küvetten haben einen Innendurchmesser von 11,55 mm (Außendurchmesser 13,3 mm) und ein Probenvolumen von 2 ml.

PC-Küvetten sind nur für lösungsmittelfreie Emulsionen zu verwenden. Lösungsmittelfrei bedeutet, dass keine polaren, organischen Lösungsmittel, sowie basische Lösungen, starke Säuren oder Oxidanzien enthalten sein dürfen. Für lösungsmittelhaltige Emulsionen stehen Glas-Küvetten zur Verfügung.

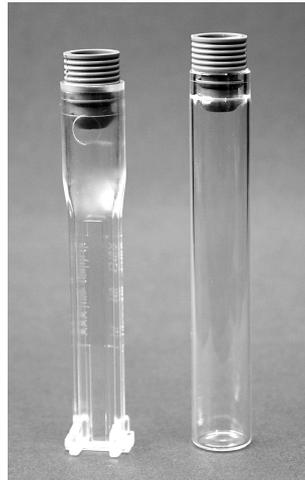


Abbildung 7.3: Küvetten aus Polycarbonat (PC) und Glas.

Messungen sind zwischen 35 °C - 60 °C durchführbar. Die maximale Messdauer beträgt 42,5 h. Acht Proben können synchron gemessen werden. Die untere Auflösungsgrenze beträgt 100 μm ; die Intensität des Lichtstrahls kann in 16 Stärken variiert werden.

7.1 Das Messprinzip der analytischen Zentrifuge

Während der Messung durchleuchtet ein NIR-Strahl im vom Entwickler festgelegten Rhythmus die Probe. Die CCD-Zelle empfängt das transmittierte Licht.

Die Aufnahme der Transmission erfolgt über den gesamten Küvettenbereich, in dem sich die Probe befindet. Im Bereich von ca. 92 mm befindet sich der Meniskus; der äußere Küvettenboden liegt bei ca. 115 mm.

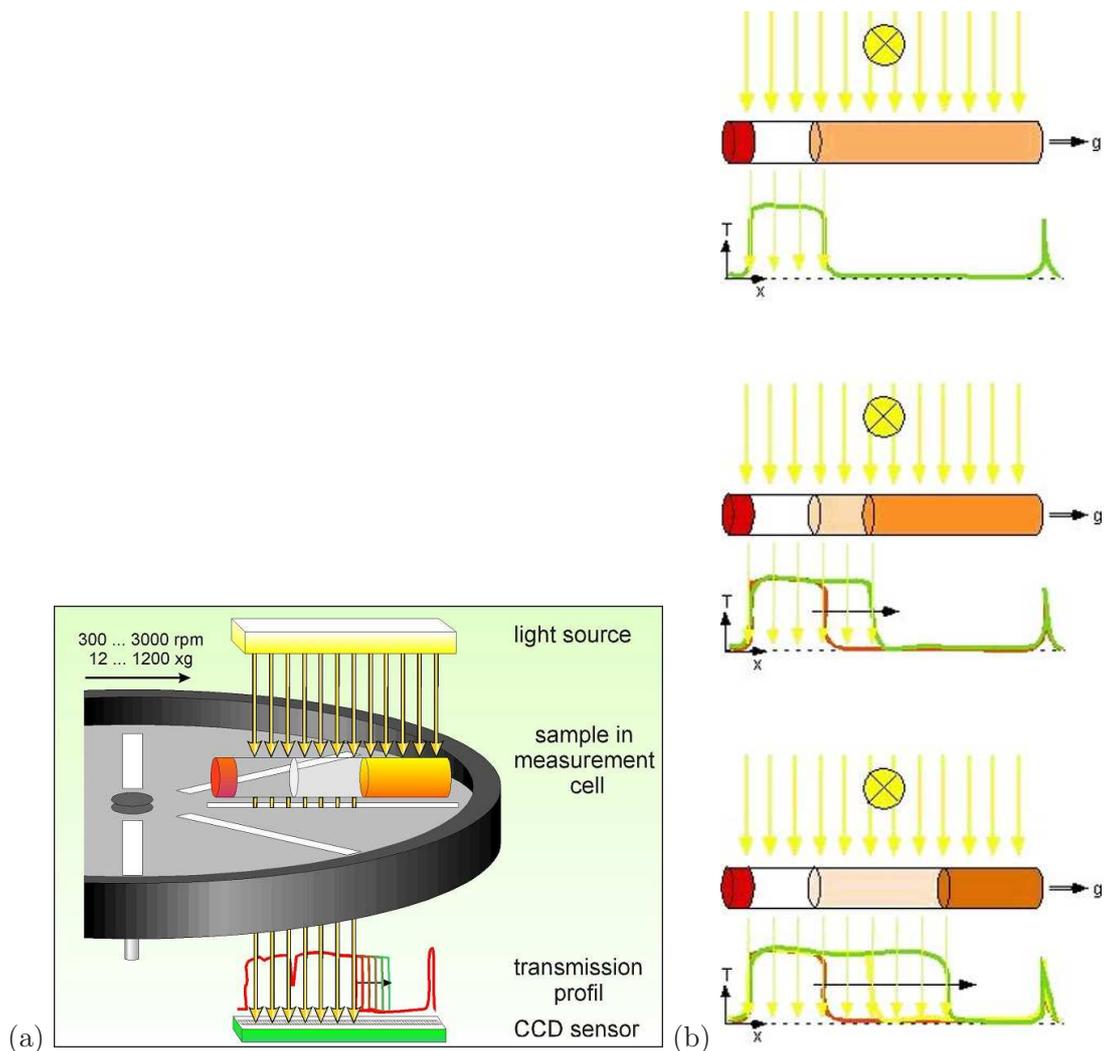


Abbildung 7.4: (a) Messprinzip (L.U.M.GmbH (2003)) und (b) Ablauf der Messung.

Die Transmission T (in %) gibt an, wie viel % des eingestrahnten Lichts die Probe durchdringt. Eine Veränderung einer Emulsion durch Sedimentation von Wasser oder Aufrahmen von Öl (Abb. 7.4) wird durch eine erhöhte Transmission in Nähe des Küvettenbodens bzw. des Meniskus sichtbar. Um den zeitlichen Ablauf einer auftretenden Entmischung eindeutig charakterisieren zu können, werden Messwerte zu Beginn rot über dunkelrot-braun zu braun-dunkelgrün und gegen Ende grün dargestellt. Die Farbindervalle sind in zeitlich gleiche Teile gegliedert.

Am Beispiel einer Suspension (Partikel sedimentieren, eine Wasserphase bildet sich am Meniskus) sind stattfindende Veränderungen in der Transmission wie folgt zu interpretieren (Transmissionsprofile der Firma L.U.M. GmbH):

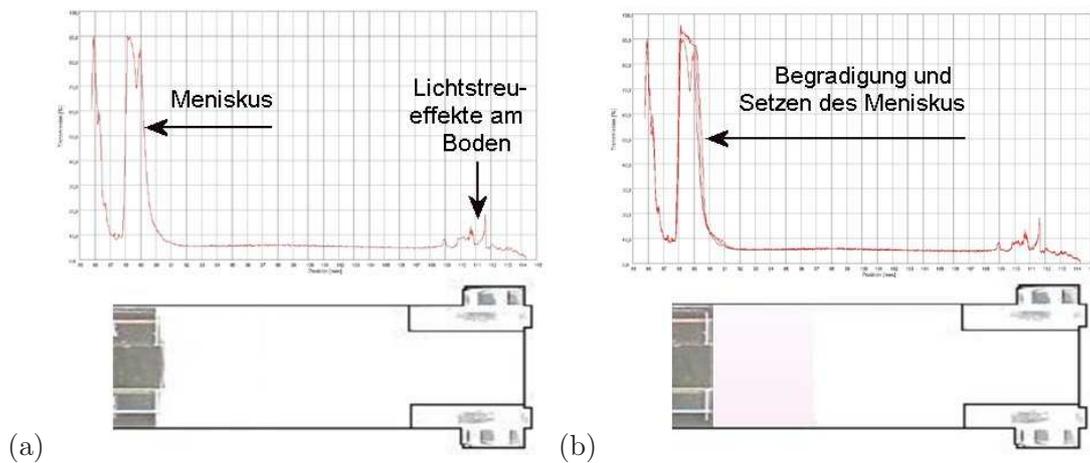


Abbildung 7.5: Das Transmissionsprofil kurz nach dem Start der Messung.

- Nach dem Start der Messung erfolgt die Aufnahme des ersten Signals. Es wird die Ausgangsposition des Meniskus aufgezeichnet. Am Küvettenboden ist, auf Grund von Lichtstreuungseffekten, ein Rauschen sichtbar. Es tritt während der gesamten Messzeit auf.
- In den ersten Messsignalen kann sich in Abhängigkeit von der zeitlichen Auflösung eine Begradigung des Meniskus und ein Austrag möglicher Luftblasen widerspiegeln.

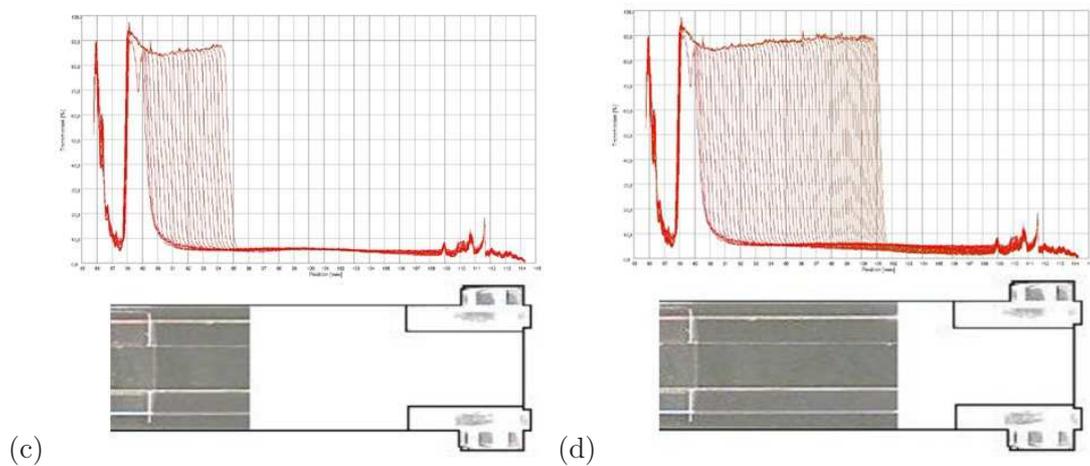


Abbildung 7.6: Das Transmissionsprofil während der Messung.

- Bei der dargestellten Suspension sedimentieren die Partikel im Laufe der Messung. Am Meniskus bildet sich eine Wasserphase aus. Sie bewirkt ein Ansteigen der Transmission in diesem Bereich.
- Die Partikel sedimentieren mit einer konstanten Geschwindigkeit. Dies wird durch die gleichmäßigen Abstände zwischen den Messsignalen verdeutlicht. Die klare Wasserphase nimmt zu.

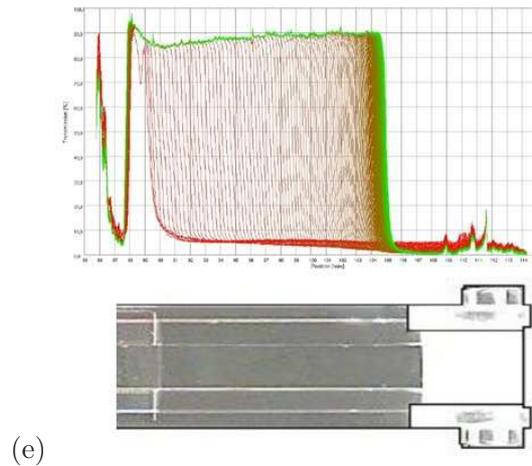


Abbildung 7.7: Das Transmissionsprofil nach dem Ende der Messung.

- e) Gegen Ende der Messung sind alle Partikel sedimentiert. Es tritt nur noch eine Verdichtung des Sedimentes ein. Veranschaulicht wird der Verdichtungsvorgang durch die Verringerung der Abstände zwischen den Messsignalen. Ein Abschluss der Verdichtung wird durch sich überlagernde Signale verdeutlicht. Die farbliche Markierung zeigt, dass eine zügige Sedimentation zu Beginn der Messung stattfand (große Abstände zwischen den einzelnen roten Messsignalen) und gegen Mitte bzw. Ende der Messung kaum Veränderungen eintraten (signalisiert durch braune bis grüne Signale).

In der folgenden Graphik werden alle, im Transmissionsprofil enthaltenen Informationen, dargestellt.

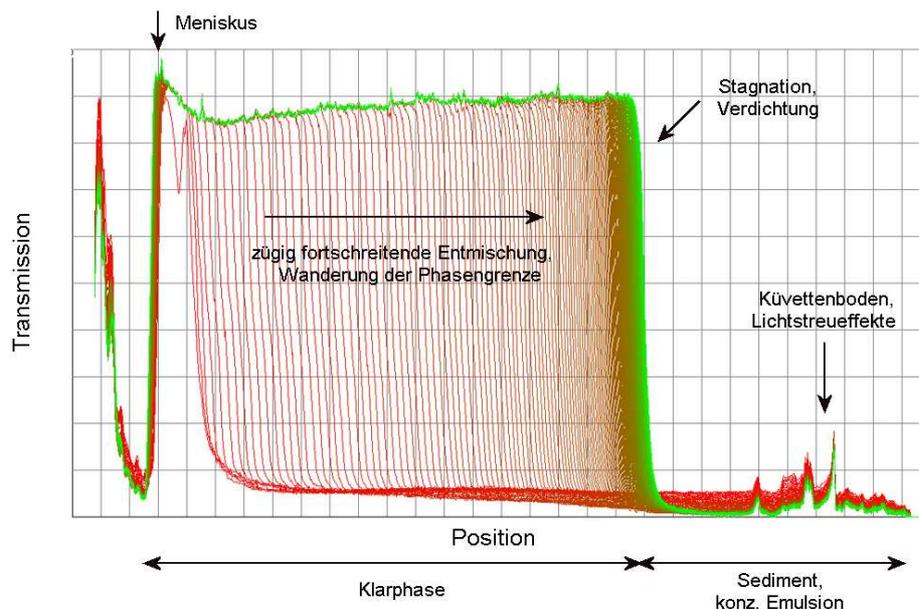


Abbildung 7.8: Überblick über die enthaltenen Daten des Transmissionsprofils.

Es besteht ebenfalls die Möglichkeit, die stattgefundenen Prozesse in der Darstellung der Position der Phasengrenze über der Zeit zu betrachten. Der Anstieg der Positionsänderung in Abhängigkeit von der Zeit entspricht der Geschwindigkeit der stattfindenden Entmischung. Für die beschriebene Suspension ergibt sich folgende Darstellung:

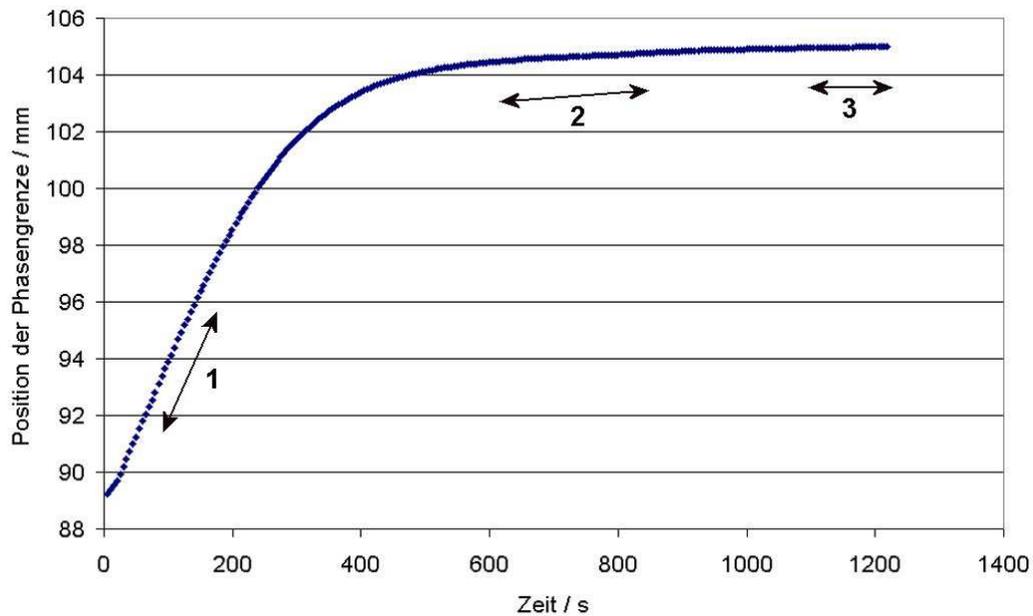


Abbildung 7.9: Darstellung der Position des Meniskus über der Zeit.

Die gesamte Messzeit betrug 1219 s. Zu Messbeginn setzte eine zügige, konstante Sedimentation der Partikel ein (1). Nach ca. 400 s war die Sedimentation beendet und eine Verdichtung (2) fand statt. Gegen Ende der Messung (3) im Bereich von 1100 - 1200 s traten kaum noch Änderungen ein.

In den Entmischungsgeschwindigkeiten spiegeln sich die Teilbereiche ebenfalls wider:

Tabelle 7.1: Entmischungsgeschwindigkeiten der einzelnen Abschnitte.

Nr.	Bereich in s	w_{sed} in $\mu m/s$
1	100 - 200	46,47
2	600 - 800	1,24
3	1100 - 1200	0,46

7.2 Definition Abscheidung/ Sedimentation in Bezug auf Messungen von Emulsionen

Bei Suspensionen besitzt in der Regel die Partikelphase eine höhere Dichte als das Lösungsmittel. Daher tritt stets eine Abscheidung der Partikel auf. Die Partikel sind die sedimentierende Phase.

Bei Emulsionen ist in der Regel die Wasserphase die Phase mit der höheren Dichte. Demnach ist die Wasserphase die sedimentierende Phase. Sie ist im Gegensatz zur aufkonzentrierten Emulsion klar und wird bei Messungen mit der Zentrifuge als Klarphase detektiert. Der Emulsionsrückstand zeigt weiterhin keine Änderung der Transmission auf. Um Verwechslungen zu vermeiden, sind folgende Definitionen notwendig:

Die Phase, die während der Messung als Klarphase detektiert wird und nach der Messung separiert vorliegt, wird als abgeschiedene Phase bezeichnet.

Je nach Lage der abgeschiedenen Phase wird am Boden von Sedimentation (Wasserphase) bzw. am Meniskus von Aufrahmung (Ölphase) gesprochen.

7.3 Grundlagen der Photometrie

Das Prinzip der photometrischen Messung beruht auf der Schwächung eines Lichtstrahls beim Durchdringen einer Probe.

In der Photometrie wird in der Regel die Eigenfärbung der Probe bzw. die Färbung der Probe mittels Nachweisreagenz ausgenutzt. Jede Farbe besitzt im UV-VIS-Bereich eine spezifische Wellenlänge bei welcher das Licht nahezu vollständig absorbiert wird. Damit kann ein quantitativer Nachweis erfolgen.

Die Zentrifuge benutzt ebenfalls das photometrische Messprinzip. Um eine farbunabhängige Probenbeurteilung zu ermöglichen, gelangt eine NIR-Lichtquelle mit einer monochromatischen Strahlung von 890 nm zum Einsatz. Durch NIR-Strahlung werden Atome angeregt.

Bei Messungen mit der Zentrifuge ist nicht die Anregung der Atome sondern die Transmission des Lichtes von Interesse. Die Bestrahlungsdauer beträgt einige Milli-Sekunden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Zahl der angeregten Atome gegenüber der Zahl der Atome im Grundzustand vernachlässigt werden kann.

Bei gegebenem Küvettendurchmesser besteht daher nur eine Abhängigkeit der Messungen von der Konzentration.

Die Transmission ist definiert als Verhältnis der Intensität der Strahlung nach Durchgang durch die Probe und der Intensität der Strahlung vor Probeneintritt mit definierter Schichtdicke d (Abb. 7.10, Gl. 7.1).

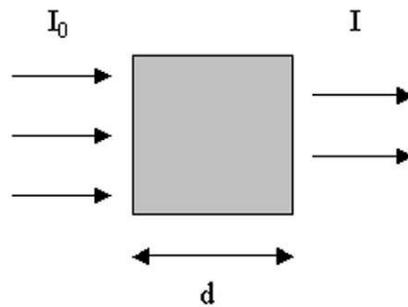


Abbildung 7.10: Schwächung eines Lichtstrahls beim Durchdringen einer Probe.

$$Transmission = \frac{I}{I_0} \quad (7.1)$$

Mit Hilfe des LAMBERT BEER'schen Gesetzes (Gl. 7.2) kann die Transmission näher beschrieben werden. Es gilt nur für monochromatische Strahlung und verdünnte Lösungen.

$$E = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} = \lambda \cdot d \cdot c \quad (7.2)$$

I_0 : Intensität der Strahlung vor Eintritt in die Probe
 I : Intensität der Strahlung nach dem Durchdringen der Schichtdicke d
 d : Schichtdicke der Probe (begrenzt durch Küvettenmaß)
 c : Konzentration der absorbierten Substanz
 λ : molarer Absorptionskoeffizient
 E : Extinktion (im Englischen A: Absorbance)
 T : Transmission

$$I = I_0 \cdot e^{-\lambda \cdot d \cdot c} \quad (7.3)$$

Im Geltungsbereich nimmt die Transmission exponentiell mit steigender Konzentration des gelösten Stoffes oder bei konstanter Konzentration mit zunehmender Schichtdicke der Küvette ab. Bei höheren Konzentrationen treten Abweichungen vom linearen Zusammenhang zwischen der Extinktion E und der Konzentration c auf. Ursache dafür sind Wechselwirkungen zwischen den absorbierenden Teilchen (z.B. Aggregation) und den möglichen veränderten Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel.

Emulsionen sind konzentrierte Systeme, wodurch ein linearer Zusammenhang zwischen E und c nicht mehr gewährleistet ist. Daher ist nur ein relativer Vergleich verschiedener Emulsionen möglich.

Kapitel 8

Eingesetzte Materialien

8.1 Zu Grunde liegende Stabilitätsdaten

In der kosmetischen Industrie wird zum Nachweis der Haltbarkeit eines Produktes u.a. ein Lagerstest bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Die so genannte Brutschranklagerung, in diesem Fall bei 40 °C (B40), ist eine zuverlässige und bewährte Methode. Hierbei wird die Probe bei 40 °C in einem Schraubdeckelglas für 6 Monate gelagert. Die Überprüfung der Stabilität erfolgt in einem 14-tägigen Rhythmus durch visuelle Betrachtung des Entwicklers. Er beurteilt, ob eine Phasenabscheidung vorliegt.

Bei Raumtemperatur 30 Monate stabile Emulsionen zeigen bei der B40-Lagerung in der gesamten Dauer von 6 Monaten keine Phasenseparation. Minderstabile Emulsionen verändern sich im getesteten Zeitraum. Es ist zu beachten, dass der Zeitpunkt des Auftretens einer Phasentrennung bei 40 °C nicht mit dem Zeitpunkt der Instabilität bei 25 °C gleichzusetzen ist.

8.2 Auswahl der Emulsionen

Um grundlegende Zusammenhänge zwischen Entmischungskinetik und Stabilität sowie Messdauer und Zentrifugalkraft herauszufinden, fanden erste Untersuchungen an Basis-Formulierungen, d.h. Emulsionen mit wenigen Komponenten, statt. Nach Möglichkeit sollten sich diese Formulierungen untereinander gleichen, Unterschiede nur durch Mengenveränderungen oder Substitution einer Komponente ergeben. Es stellte sich heraus, dass W/O-Emulsionen besser geeignet sind, da ihre Stabilitäten gut variiert werden können. O/W-Emulsionen hingegen zeigen entweder innerhalb der ersten 14 Tage eine Instabilität auf oder sind über viele Monate stabil.

Erste Messreihen verdeutlichten (Anhang A.4.1), dass keine umgekehrte Proportionalität zwischen der Messdauer und der Zentrifugalkraft besteht. Deshalb wurden anschließend bevorzugt langzeitstabile Emulsionen mit einer Haltbarkeit von mindestens 30 Monaten eingesetzt, da das Ziel der Arbeit in der Methodenentwicklung für langzeitstabile Emulsionen lag.

Die Zusammensetzungen der verwendeten Emulsionen werden beispielhaft in den Tabellen 8.1 und 8.2 dargestellt.

Tabelle 8.1: Rezeptur der Basis-Formulierung W/O 1.

<i>Rohstoffart</i>	<i>m in %</i>
Ölkomponente	17,50
Wasser	72,75
Emulgatoren	5,00
Konservierungsmittel	0,50
Moisturizer	3,00
anorg. und org. Salze	1,00
Parfümöl	0,25

Tabelle 8.2: Rezeptur der Basis-Formulierung O/W 1.

<i>Rohstoffart</i>	<i>m in %</i>
Ölkomponente	7,50
Wasser	58,72
Emulgatoren	1,67
Konservierungsmittel	0,50
Moisturizer	10,00
Verdicker	1,60
Silikonöl	3,00
Lichtschutzmittel	9,00
Base	2,01
Pigment	1,00
Alkohole	5,00

Wesentliche stabilitätsbeeinflussende Inhaltsstoffe von W/O- und O/W-Emulsionen sind in Tab. 8.3 aufgezeigt.

Tabelle 8.3: Wesentliche stabilitätsbeeinflussende Inhaltsstoffe der eingesetzten W/O- und O/W-Emulsionen.

<i>Emulsion</i>	<i>Verdicker</i>	<i>UV-Filter</i>	<i>Pigment</i>	<i>Salz</i>	<i>Wirkstoffe</i>
W/O 1				x	
W/O 2				x	
W/O 3				x	x
W/O 4				x	x
W/O 5				x	x
O/W 1	x	x	x		
O/W 2	x	x	x		
O/W 3	x				x
O/W 4	x	x		x	
O/W 5	x				x
O/W 6	x	x	x		x

8.3 Herstellenanweisung für Laboransätze

Im Labor werden Ansätze á 1,5 kg produziert. Die Herstellung erfolgt mit einer Zahnkranzdispergiermaschine (Homozenta) nach dem Rotor/Stator-Prinzip siehe Abb. 8.1.

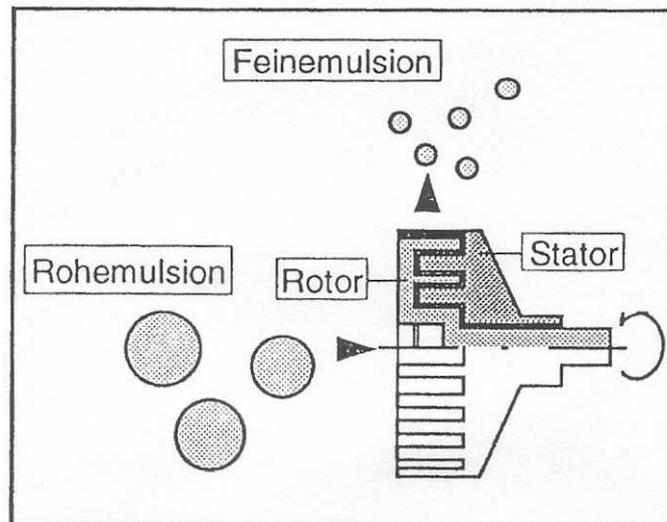


Abbildung 8.1: Zahnkranzdispergiermaschine (Homozenta) nach dem Rotor/Stator-Prinzip (Karbstein (1994)).

Die einzelnen Herstellungsschritte sind in Kap. 2.4 näher beschrieben.

Zur Erzeugung der Rohemulsion und zum Kaltrühren wird ein Flachrührer genutzt.

Tabelle 8.4: Herstellenanweisung für W/O-Emulsionen mittels Homozenta.

Nr.	Arbeitsschritt	Parameter
1	Einwaage der Fett- und Wasserphase	
2	Erwärmung der Fett- und Wasserphase	75 - 80 °C
3	Vorlage der Fettphase	
4	Zugabe der Wasserphase	60 U/min, 5 min
5	Heiß-Homogenisierung mittels Homozenta	2 x Stufe I
6	Kaltrühren	30 - 40 U/min, ca. 30 °C
7	Einwaage der Parfüm- und Wirkstoffphase	
8	Zugabe der Phasen zur kalten Emulsion	30 - 40 U/min, 10 min
9	Kalt-Homogenisierung mittels Homozenta	1 x Stufe I
10	Abkühlung der Emulsion und Abfüllung	

Bei O/W-Emulsionen erfolgt die Heiß-Homogenisierung (Tab. 8.4, Punkt 5) im Gegensatz zu W/O-Emulsionen nur 1 mal.

Produktionsmuster werden in ähnlicher Form wie Labormuster hergestellt.

Kapitel 9

Bestimmung der Versuchsparameter

9.1 Auswahl der Küvetten

Es konnte zwischen 2 Küvettentypen, die sich im Material und in der Geometrie unterscheiden (Kap. 7), gewählt werden. Polycarbonat-Küvetten (PC) mit einem Innenquerschnitt von $2,3 \times 8,5$ mm und einem Probenvolumen von 0,4 ml, sowie Glas-Küvetten mit einem Innendurchmesser von 11,55 mm und einem Probenvolumen von 2 ml standen zur Wahl.

Der Hersteller der Zentrifuge empfahl die Nutzung von PC-Küvetten, sofern keine polaren, organischen Lösungsmittel, sowie basische Lösungen, starke Säuren oder Oxidanzien enthalten sind. In der kosmetischen Industrie finden derartige Inhaltsstoffe selten eine Anwendung.

PC-Küvetten sind auf Grund der geringen Probendicke von 2,3 mm (Wandstärke + Probe = 4,9 mm) von Vorteil; eine Veränderung der Probe wird durch eine gute Durchleuchtung schneller als bei Glas-Küvetten registriert.

Auf Grund der Küvettengeometrie ist die Ausbildung des Meniskus nicht in alle Richtungen gleich. Nachteilig ist das daraus resultierende Ansammeln von Flüssigkeit an den schmalen Außenwänden; hervorgerufen durch Kapillarkräfte. Diese Flüssigkeit wird nicht als Abscheidung registriert, da die Datenaufnahme in der Küvettenmitte stattfindet (Abb. 9.1).

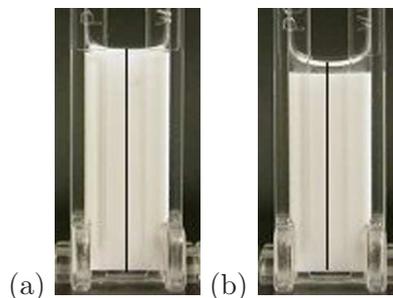


Abbildung 9.1: (a) Die separierte Flüssigkeit sammelt sich auf Grund von Kapillarkräften an den schmalen Außenwänden. Sie wird nicht detektiert, da die Datenaufnahme in der Küvettenmitte (siehe Kennzeichnung) erfolgt.
(b) Auch bei einer stark ausgeprägten Ölphase sind die Kapillarkräfte nicht zu vernachlässigen.

PC-Küvetten besitzen eine Füllmarke, die die Befüllung erleichtert.

Küvetten aus Glas bieten den Vorteil, dass Proben mit polaren organischen Lösungsmitteln untersucht werden können. Durch Fehlen einer Füllmarke sind diese Küvetten komplizierter zu handhaben. Die Füllmenge kann nur mit Hilfe der zur Befüllung genutzten Spritze (Spritze gelangt sowohl bei PC- als auch bei Glas-Küvetten zum Einsatz) kontrolliert werden. Der Meniskus bildet sich gleichmäßig über den gesamten Küvettenquerschnitt aus. Ein Küvettdurchmesser von ca. 11,55 mm (Außendurchmesser von 13,3 mm) erschwert die Probendurchleuchtung.



Abbildung 9.2: Sichtbare Entmischung am Meniskus in Glas- und PC-Küvetten: Durch den rechteckigen, schmalen Querschnitt der PC-Küvetten ($2,3 \times 8,5$ mm) kann sich der Meniskus im Wesentlichen nur in der Rotationsebene ausbilden. Die separierte Phase ist klar. Bei Glas-Küvetten bildet sich der Meniskus gleichmäßig in alle Richtungen aus. Auf Grund des relativ großen Durchmessers (11,55 mm) im Vergleich zu PC-Küvetten finden Reflexionen an der Emulsion statt; die abgeschiedene Phase erscheint nicht klar. Als Testmedium diente bei beiden Küvettentypen die selbe W/O-Lotion.

Abb. 9.2 bestätigt eine optisch eindeutigeren Charakterisierung des Probeverhaltens in der PC-Küvette. Bei Betrachtung der Transmissionsprofile in Abb. 9.3 und 9.4 ist beim Einsatz von PC-Küvetten eine stärkere Entmischung am Meniskus sichtbar. Verdeutlicht wird diese durch eine stärkere Positionsänderung. Bei PC-Küvetten beträgt die Verschiebung der Phasengrenze bei z.B. 50 % Transmission 2,73 mm; bei Glas-Küvetten 2,59 mm.

In den Transmissionsprofilen sind die eingesetzten Küvettentypen erkennbar. Lichtreflexionen am Küvettenboden beeinflussen das Messsignal in Bodennähe. Reflexionen, ausgelöst durch unterschiedliche Brechungsindices und Küvettengeometrien, äußern sich bei Glas-Küvetten durch mehrere Transmissionschwankungen am Boden; bei PC-Küvetten ist nur eine Transmissionschwankung in Bodennähe sichtbar. Die Vergleichbarkeit der Messwerte zwischen beiden Küvettentypen wird auf Grund von Reflexionen und vor allem durch die unterschiedliche Sensibilität bei der Erkennung der Probenveränderung erschwert.

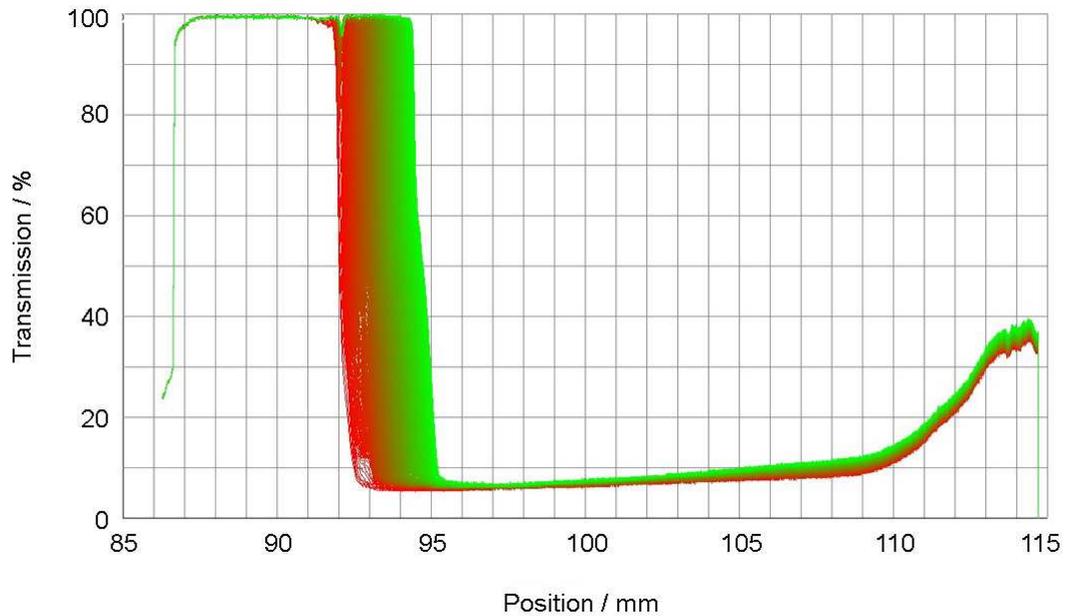


Abbildung 9.3: Transmissionsprofil bei Einsatz von PC-Küvetten. Am Boden ist eine Transmissionschwankung, die PC-Küvetten charakterisiert, zwischen 109 mm und 115 mm zu sehen. Die aufgetretene Entmischung wurde mit PC-Küvetten stärker detektiert als bei Glas-Küvetten. Bei einer Transmission von 50 % wurde die Ausbildung der Klarphase von 92,00 mm bis 94,73 mm registriert (Δ Klarphase = 2,73 mm). Messdauer 21 h, 12 min, LF 4, 930 g, Medium: W/O-Lotion.

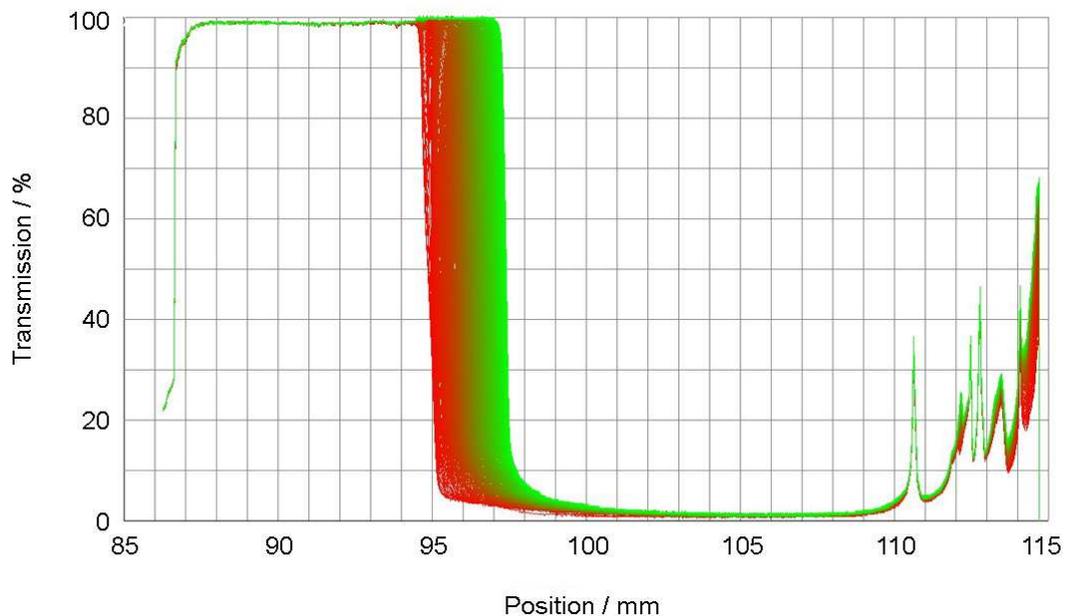


Abbildung 9.4: Transmissionsprofil bei Einsatz von Glas-Küvetten. Am Boden sind mehrere für Glas-Küvetten charakteristische Transmissionschwankungen im Bereich von 110 - 115 mm zu sehen. Die Entmischung wurde weniger stark registriert als bei PC-Küvetten. Bei einer Transmission von 50 % wurde die Ausbildung einer Klarphase beginnend bei 94,84 mm und endend bei 97,43 mm aufgenommen (Δ Klarphase = 2,59 mm). Messdauer 21 h, 12 min, LF 4, 930 g, Medium: W/O-Lotion.

9.1 Auswahl der Küvetten

Bei der Betrachtung der Entmischungsgeschwindigkeiten (Position der Phasengrenze über der Zeit) in Abb. 9.5 ist eine zeitlich frühere Erfassung auftretender Entmischungerscheinungen bei Einsatz von PC-Küvetten zu erkennen. Die Verschiebung der Phasengrenze beginnt sofort nach Messbeginn, was sich in einem leichten Anstieg der Messkurven äußert. Bei Glas-Küvetten wird bis ca. 2000 s keine Veränderung detektiert. Nach einigen leichten Messwertschwankungen, die bei beiden Küvettentypen verzeichnet werden, stellt sich eine konstante Entmischungsgeschwindigkeit ein.

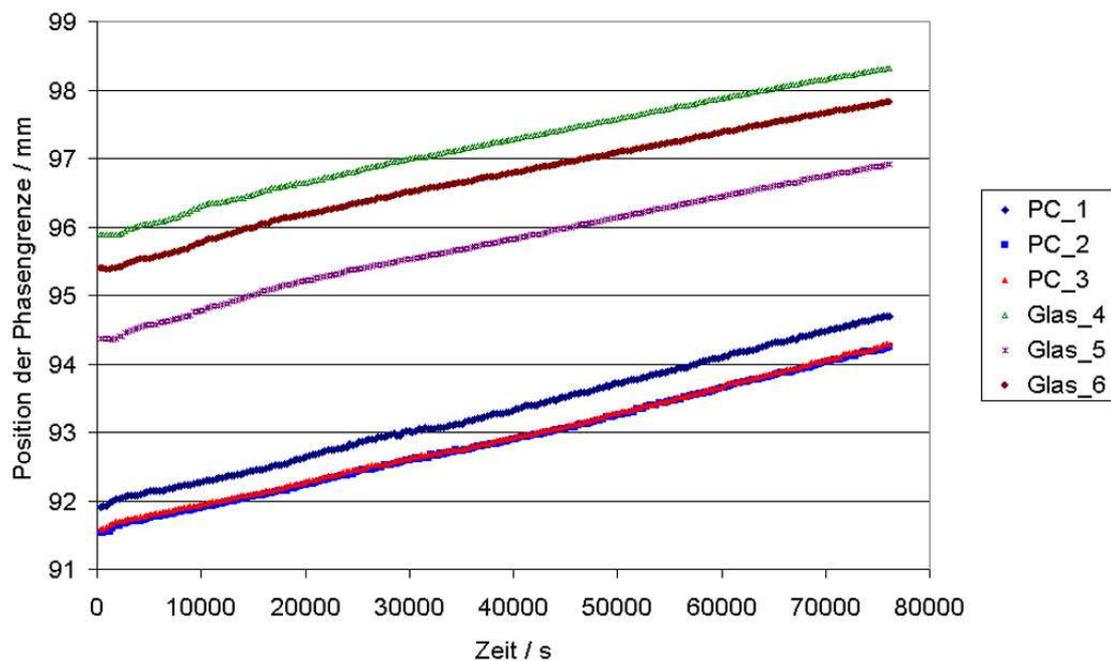


Abbildung 9.5: Bei Betrachtung der Position der Phasengrenze über der Zeit (Entmischungsgeschwindigkeit) ist zu sehen, dass bei PC-Küvetten sofort nach Messbeginn eine Veränderung am Meniskus registriert wird; die Position der Phasengrenze ändert sich. Bei Glas-Küvetten wird erst nach ca. 2000 s eine Veränderung detektiert. Unterschiedliche Positionen sind auf unterschiedliche Einfüllhöhen der Probe zurückzuführen. Die konstant ausgebildeten Entmischungsgeschwindigkeiten unterscheiden sich visuell kaum. Eine Auswertung im Bereich von 35.000 bis 70.000 s bei 50 % Tr. ergibt, dass bei PC-Küvetten die Entmischungsgeschwindigkeit der Probe durchschnittlich $0,0378 \mu\text{m/s}$, bei Glas-Küvetten ca. $0,0298 \mu\text{m/s}$ beträgt.

In diesem Diagramm wird die unterschiedliche Füllmenge durch die unterschiedlichen Positionen des Meniskus aufgezeigt. Trotz vorhandener Füllmarke können auch PC-Küvetten nicht 100 % identisch befüllt werden.

Die Messungen mit beiden Küvettentypen wurden mit dem selben Testmedium bei identischen Ausgangs- und Messbedingungen durchgeführt.

Tabelle 9.1: Entmischungsgeschwindigkeiten im Bereich von 35.000 - 70.000 s bei 50 % Tr. für PC- und Glas-Küvetten.

<i>Probe</i>	<i>w_{sed} in $\mu\text{m/s}$</i>	<i>Probe</i>	<i>w_{sed} in $\mu\text{m/s}$</i>
<i>PC_P1</i>	0,0385	<i>Glas_P4</i>	0,0295
<i>PC_P2</i>	0,0375	<i>Glas_P5</i>	0,0307
<i>PC_P3</i>	0,0375	<i>Glas_P6</i>	0,0292

Eine Auswertung der konstanten Entmischungsgeschwindigkeit bei 50 % Tr. im Bereich von 35.000 - 70.000 s zeigt (Tab. 9.1), dass bei PC-Küvetten höhere Entmischungsgeschwindigkeiten detektiert wurden. Dieser Unterschied wird durch die verschiedenen Probenvolumina und Küvettenquerschnitte hervorgerufen. Das Verhältnis der Probenvolumina zwischen PC- und Glas-Küvetten beträgt 1 : 5, das Verhältnis der Küvettenquerschnittsflächen dagegen 1 : 5,4. Entmischt die Probe gleichmäßig, bewirkt die separierte Phase in der Glas-Küvette eine geringere Wanderung der Phasengrenze, was sich in einer geringeren Entmischungsgeschwindigkeit widerspiegelt.

Auf Grund der sensibleren Detektion der Probenveränderung, bedingt durch die Küvettengeometrie, und der einfacheren Befüllung wurden für alle folgenden Messungen PC-Küvetten eingesetzt.

9.2 Befüllung der PC-Küvetten

Die Emulsion wurde mit einer Spritze (Insulinspritze, 1 ml Volumen, Markierung von 40 Einheiten) aufgezogen. Um auf den Küvettenboden zu gelangen, ist die Nutzung einer extra langen Kanüle notwendig. Die Maße der Kanüle betragen 2,1 x 60,0 mm.

Bei der Befüllung der Küvetten, mit einem Volumen von 0,4 ml und einer Füllzeit von 8 s, beträgt die resultierende Schergeschwindigkeit ca. 55 1/s. Lotionen besitzen in diesem Scherbereich eine Viskosität von etwa 1 Pa·s. Bei Befüllung dieser herrscht somit eine Schubspannung von ungefähr 55 Pa.

Eintrag von Luftblasen

Die Kanülen wurden zunächst im Lieferzustand (spitzer Auslauf) eingesetzt, das begünstigte bei der Befüllung den Eintrag von Luftblasen. Aus diesem Grund wurden die Kanülen gekappt. Die Spitze wurde am Schleifstein geglättet und mit einem Bohrer von innen entgratet. Eine weitere Glättung erfolgte auf feinem Schleifpapier.

Luft konnte auch beim Aufziehen mit der Spritze in die Emulsion gelangen. Zur Minimierung des Eintrags und zur Reinigung der begratigten Kanülen wurden folgende Schritte bei der Befüllung durchgeführt:

- Reinigung der Kanüle mit Druckluft und Durchspülen mit Emulsion im Wechsel (3x)
- Aufziehen der Spritze bis zum Anschlag (40 Einheiten = 1 ml)
- Verwerfen der Emulsion um 5 Einheiten
- Aufsetzen der Kanüle
- Verwerfen der Emulsion um 10 Einheiten
- Befüllung der Küvette bis zur Füllmarke (ca. 15 Einheiten)
 - Aufsatz der Küvette mittig auf den Boden
 - Boden ausfüllen
 - bei weiterem Befüllen schrittweise die Kanüle mit dem Füllstand anheben und bis zur Markierung füllen
- verbleibende Emulsion (ca. 10 Einheiten) verwerfen

Scherung der Probe und Zeitpunkt der Befüllung

Bei Befüllung mit einer Spritze und Kanüle tritt unvermeidbar eine Scherung der Emulsion auf. Um einen vollständigen Wiederaufbau der Struktur zu ermöglichen, wurde die Emulsion bei ersten Versuchen direkt nach der Herstellung in die Küvette gefüllt und bis zum Abschluss des Reifeprozesses (ca. 48 h) bei 40 °C gelagert.

Der spätere Einsatz von Produktionsmustern und eine auftretende Verdunstung von 5 % (in drei Tagen) auf Grund der Undichtigkeit der Küvetten (siehe Anhang A.1) führten zwingend zur Änderung des Abfüllzeitpunktes. Eine Abfüllung ca. 24 h vor Messbeginn ermöglicht eine Proben temperierung und einen vollständigen Strukturaufbau.

Für Routinemessungen ist eine Abfüllung ca. 2 h vor Messbeginn bezüglich eines Wiederaufbaus der Struktur ausreichend. Der Strukturaufbau wurde mit Hilfe der Testmethode „Structure break down build up“ (Kap. 4.2.4) für eine W/O-Lotion und eine O/W-Creme untersucht.

Die zu untersuchenden Emulsionen, die seit der Herstellung bei 25 °C gelagert worden sind, wurden wie folgt vorbereitet:

- Einlagerung eines unbehandelten Musters bei 25 °C, Dauer: ca. 24 h
- Einlagerung eines unbehandelten Musters bei 40 °C, Dauer: ca. 24 h
- Scherung der Emulsion mittels Spritze und Kanüle ca. 24 h vor der Messung, Lagerung bei 40 °C
- Scherung der Emulsion mittels Spritze und Kanüle ca. 2 h vor der Messung, Lagerung bei 40 °C

Es galten folgende Messbedingungen:

- Geometrie: Platte-Platte, 25 mm Durchmesser, 1 mm Abstand
- Frequenz: 55 Hz
- Belastungsabfolge: 5 min bei maximal zulässiger Deformation im linear viskoelastischen Bereich (W/O 5: 0,46 %; O/W 6: 0,14 %), 1 min bei 100 % Deformation, 5 min bei maximal zulässiger Deformation im linear viskoelastischen Bereich

- zusätzlich:
 - je 1 Muster 1 min bei 200 % Deformation
 - je 1 Muster 5 min bei 100 % Deformation

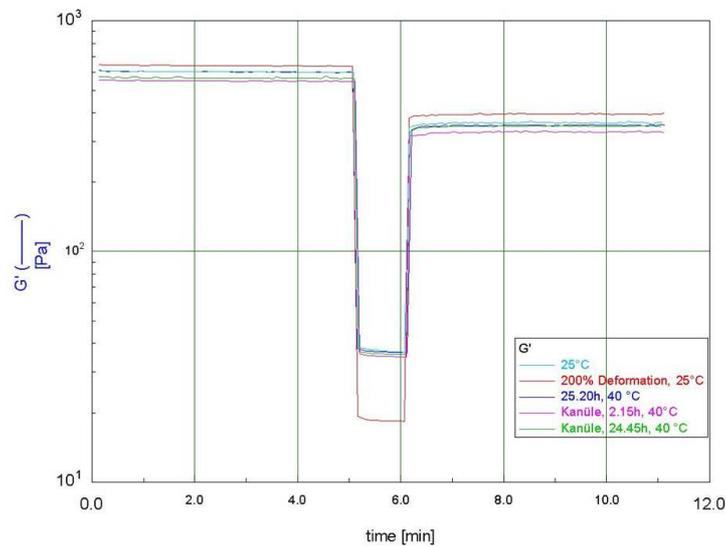


Abbildung 9.6: Structure break down build up für W/O 5. Die Dauer der Beanspruchung beträgt 1 min. Im Wiederaufbau der Struktur sind zwischen den verschieden vorbehandelten Proben kaum Unterschiede festzustellen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die Ergebnisse mit einminütiger Deformation dargestellt.

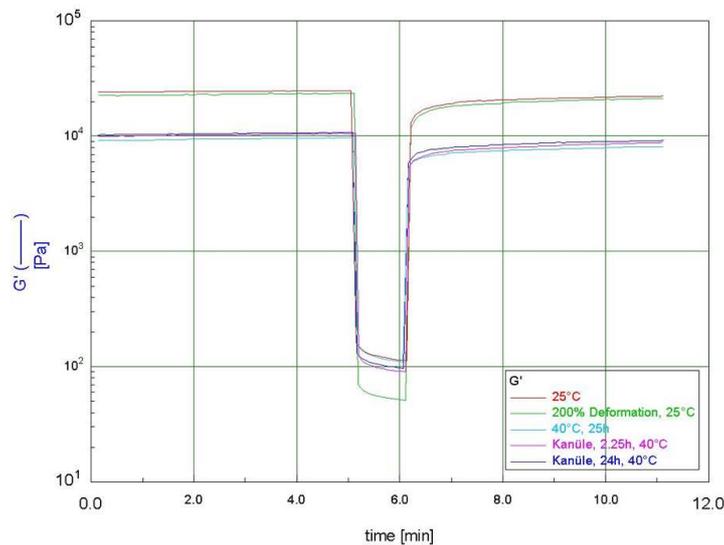


Abbildung 9.7: Structure break down build up für O/W 6. Die Dauer der Beanspruchung beträgt 1 min. Im Wiederaufbau der Struktur sind zwischen den verschieden vorbehandelten Proben kaum Unterschiede festzustellen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die Ergebnisse mit einminütiger Deformation dargestellt.

9.2 Befüllung der PC-Küvetten

In Tab. 9.2 sind der Wiederaufbau der Strukturen in Bezug auf die Ausgangssituation (Speichermodul) dargestellt. Bei beiden Emulsionen sind kaum Unterschiede zwischen den verschiedenen vorbehandelten Proben ersichtlich. Zwischen den Emulsionstypen existieren Unterschiede im Strukturaufbau. Diese sind unabhängig von der Befüllzeit vor Messbeginn.

Eine Abfüllung 2 h vor der Messung ist aus Sicht des Strukturaufbaus für Routinemessungen ausreichend.

Tabelle 9.2: Wiederaufbau der Struktur für W/O-Lotion und O/W-Creme bei verschiedenen Vorbelastungen.

Muster	Aufbau W/O 5 in %	Aufbau O/W 6 in %
25 °C	60	90
200 % Deformation, 25 °C	62	91
40 °C, 25.20 h	59	82
40 °C, Kanüle, 2.15 h	60	84
40 °C, 24.45 h, Kanüle	62	86
5 min Deformation anstelle 1 min, 25 °C	52	90

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden in Abb. 9.6 und 9.7 nur die Ergebnisse mit einminütiger Deformation dargestellt.

Ob sich Unterschiede in den Messergebnissen der Zentrifuge zeigen, wurde ebenfalls anhand von W/O 5 und O/W 6 überprüft (Abb. 9.8 und 9.9).

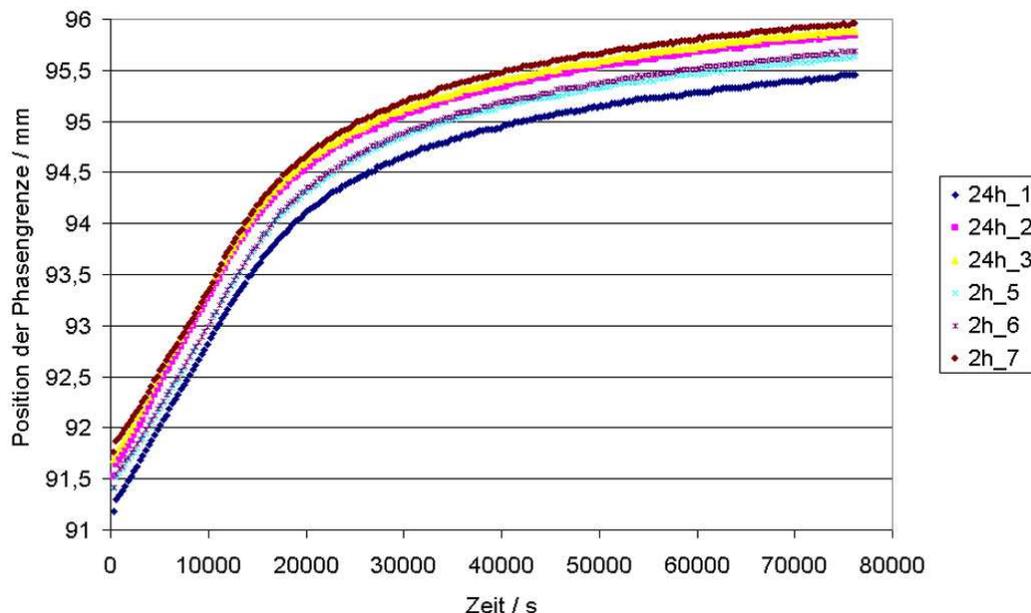


Abbildung 9.8: W/O 5. Einfluss des Abfüllzeitpunktes. Für die untersuchte W/O-Emulsion können keine Unterschiede im Rahmen der Messtoleranz in den Entmischungsgeschwindigkeiten festgestellt werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde Messung 2h_4 nicht dargestellt.

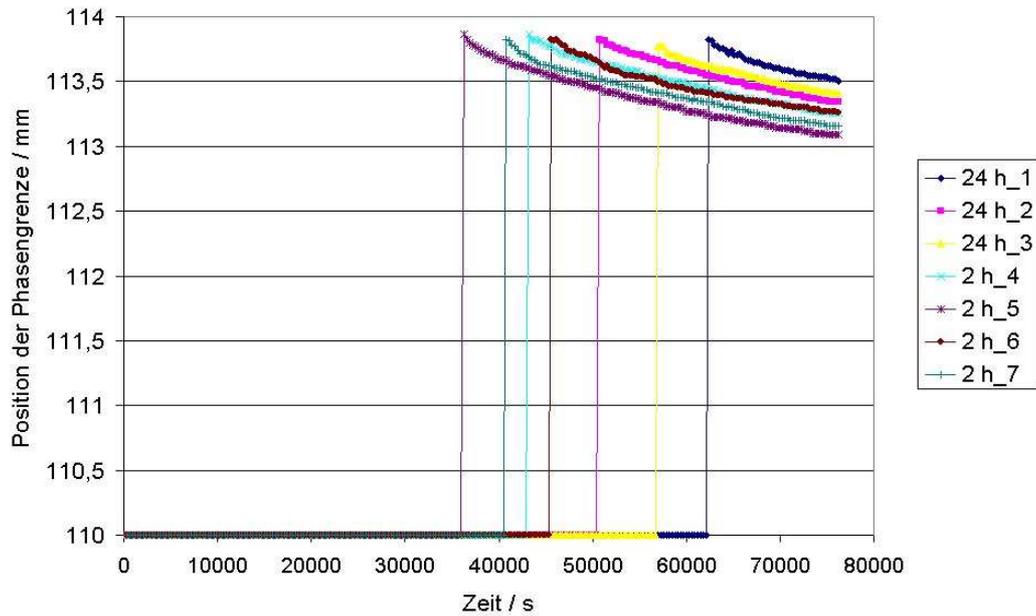


Abbildung 9.9: O/W 6. Einfluss des Abfüllzeitpunktes. Bei O/W 6 spiegeln sich deutliche Unterschiede im Zeitpunkt des Eintritts der Entmischung wider. Ein Vergleich der konstanten Entmischungsgeschwindigkeiten ist nicht möglich, da bei Proben mit einer Befüllung 24 h vor Messbeginn noch keine konstante Entmischungsgeschwindigkeit ausgebildet wurde.

Durch eine hohe Instabilität von W/O 5 können keine Unterschiede in den Entmischungsgeschwindigkeiten festgestellt werden. Bei O/W 6 sind hingegen Unterschiede im zeitlichen Eintritt der Entmischung zu finden. Die konstanten Entmischungsgeschwindigkeiten können nicht zum Vergleich herangezogen werden, da sie bei Proben mit einer Befüllung 24 h vor der Messung noch nicht vollständig ausgebildet wurden. Am Beispiel der O/W 5 wird sichtbar, dass der Zeitpunkt der Befüllung einen Einfluss auf die Entmischung hat. Ein späterer Befüllungszeitpunkt scheint zu höheren Stabilitäten zu führen. Bei der Verkürzung der Probenvorbereitung für spätere Routinemessungen müssen diese Einflüsse unbedingt berücksichtigt werden.

9.3 Alter der Probe

Zu Beginn der Versuche wurden für jeden Messtag jeweils zwei frische Muster hergestellt, die in den Küvetten reiften. Für die Aufnahme mehrerer Daten bei verschiedenen Zentrifugalkräften war diese Vorgehensweise nicht praktikabel. Langzeitstabile Muster wurden nach der Herstellung bei 25 °C gelagert. Diese sollten innerhalb weniger Tage keine Veränderung in der Stabilität aufweisen. Eine Überprüfung erfolgte mittels Frequenztest, siehe Anhang A.2. Er bestätigt, dass keine markanten Veränderungen in einem Zeitraum von 14 Tagen auftraten. Auf diese Weise konnten die Muster für die Aufnahme mehrerer Datenpunkte eingesetzt werden. Ein direkter Vergleich der Stabilitäten aus Zentrifugenmessungen kann mit den ermittelten Stabilitäten der B40-Lagerung dabei nicht mehr stattfinden.

9.4 Vielfaches der Erdbeschleunigung z

Der Bezug der Zentrifugalkraft erfolgte bei den ersten Versuchen auf den Küvettenboden (113,5 mm); dies wurde auf Empfehlung des Herstellers übernommen. Nach ersten Messungen wurde erkannt, dass ein Bezug auf den Meniskus (geringerer Radius) der Probe sinnvoller ist. Dadurch wird sichergestellt, dass mindestens das gewünschte Vielfache der Erdbeschleunigung auf die Probe wirkt.

Die Programmierung der Zentrifuge erfolgt durch Angabe der Umdrehungszahl pro Minute. Die Umrechnung des Vielfachen der Erdbeschleunigung in Umdrehung pro Minute befindet sich im Anhang A.3.

9.5 Lichtfaktor

Die Stärke des Lichtstrahls, der die Probe durchleuchtet, kann zwischen 0,25 und 4, in 0,25-er Schritten, variiert werden. Bei einem Lichtfaktor von 4 wird die maximale, durch die Küvette geschwächte, Lichtstärke am Detektor auf 100 % skaliert. Bei geringeren Lichtfaktoren ist die Skalierung entsprechend niedriger. Es ist notwendig vor der eigentlichen Messung bei den aktuellen Messparametern (Temperatur, Lichtfaktor und Drehzahl) eine Mittelung (lt. Handbuch Homogenisierung) des schwankenden Detektorsignals durchzuführen.

Der Hersteller empfiehlt für Emulsionen einen Lichtfaktor von 1; bei besonders lichtundurchlässigen Emulsionen einen Lichtfaktor von 1,25.

Nach ersten Versuchen wurde festgestellt, dass der Einsatz eines höheren Lichtfaktors eindeutiger Ergebnisse liefert. Alle Messungen wurden fortan mit Lichtfaktor 4 durchgeführt.

9.6 Messmethode und Versuchsparameter

Eine Beschreibung der Methodenentwicklung befindet sich im Anhang A.4. Nachfolgend sind die Parameter der endgültigen Messmethode aufgeführt.

- Herstellung von zwei identischen Emulsionen unter Nutzung des gleichen Homogenisierers
- Lagerung der Proben bei 25 °C
- Einhaltung der Reifezeit von 48 h
- Abfüllung der Emulsion 24 h vor der Messung in die Küvetten; Lagerung bei 40 °C
- Kontrolle des Verdunstungsverlustes
- Beginn der Temperierung (30 min) und Homogenisierung der Zentrifuge vor Messbeginn
- Messtemperatur 40 °C, Lichtfaktor 4, Absorptionsfaktor 0,65⁴
- Bezug der z-Zahl auf den Meniskus
- Messdauer 21 h und 12 min, 255 Datenpunkte, 300 s Datenpunktabstand
- Überprüfung der Emulsionen am Messtag mittels Frequenztest (bei aufeinander folgenden Messungen im gesamten Zentrifugalkraftspektrum alle 3-4 Tage)

⁴ Bei Nutzung von Lichtfaktor 4 muss beachtet werden, dass eine Homogenisierung der Zentrifuge ohne Filter zu einem systematischen Fehler auf Grund einer Übersättigung des Detektors führt. Um diesen Fehler zu minimieren, muss ein Absorptionsfaktor gewählt werden, mit dem die Software einen realen optischen Filter annimmt und die Transmission unterhalb der Detektorsättigung hält.

Kapitel 10

Reproduzierbarkeit der Messwerte

Die Reproduzierbarkeit der Messwerte wurde durch folgende Methoden sichergestellt:

10.1 Emulsionsherstellung

Bei ersten Versuchen wurden für jeden Messtag zwei frische Muster hergestellt. Die Vorgehensweise ist in Kapitel 8.3 beschrieben. Die Nutzung der gleichen Rohstoffchargen, der gleichen Homozenta und der selbe zeitliche Rahmen der einzelnen Produktionsschritte sollte die Reproduzierbarkeit der Emulsionen gewährleisten. Bei späteren Messungen kamen Produktionsmuster zum Einsatz, die aufeinander folgend auf der gleichen Linie produziert wurden. Die Herstellung erfolgte in ähnlicher Weise wie die Laboransätze.

10.2 Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Emulsionsherstellung mittels Fließgrenze/ Frequenztest

Am Tag der Messung mit der Zentrifuge wurden die Emulsionen auf ihre Fließgrenze untersucht; zeigt sich die selbe Fließgrenze, werden die Emulsionen als identisch angesehen. Nach mehreren Messungen der Fließgrenze zeigte sich, dass diese Methode nicht eindeutig war. Es wurden oft Wiederholungsmessungen durchgeführt bei denen sich die Fließgrenzen leicht unterschieden. Wegen dieser Ungenauigkeit wurde die Methode durch den Frequenztest ersetzt.

Der Frequenztest zeigte ein relativ unabhängiges Verhalten von äußeren Einflüssen. Besonders von Bedeutung war der Frequenztest bei der Überprüfung von Mustern, an denen mehrere Messungen an aufeinander folgenden Tagen durchgeführt wurden. Er diente als Reproduzierbarkeitskriterium.

Eine Beschreibung der Methoden wird im Kapitel 4 gegeben.

10.3 Messwerte aus der Zentrifuge

Mit der Zentrifuge können acht Proben simultan gemessen werden. Es ist ratsam anstelle der achten Probe eine Referenz zu messen. Mit dieser Referenz können auftretende Fehler des Messgerätes erkannt werden. Zur Absicherung der detektierten Werte wurden die zwei hergestellten, identischen Emulsionen auf die sieben freien Messplätze zu je vier und drei Proben aufgeteilt.

Um die Reproduzierbarkeit der Messwerte besser abschätzen zu können, wurden siebenfach Bestimmungen von zwei Emulsionen mit verschiedener Homogenisierungshäufigkeit durchgeführt. Zusätzlich wurde der Einfluss des Zentrifugalkraftfeldes betrachtet.

Als Testmedium diente die Rezeptur einer W/O-Emulsion, die 55 Tage bei 40 °C stabil ist (W/O 1). Diese Formulierung wurde zwei bzw. drei mal homogenisiert. Die Messungen wurden zwischen dem 10. und 14. Tag nach der Herstellung durchgeführt; die Muster wurden bei 25 °C gelagert.

Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit dient die konstante Entmischungsgeschwindigkeit.

Tabelle 10.1: Entmischungsgeschwindigkeiten bei Messungen mit 2- bzw. 3-facher Homogenisierung bei 930 bzw. 630 g.

z-Zahl <i>Hom-häufigkeit</i>	930g 3 x	930g 2 x	630g 3 x	630g 2 x
w_{sed} in $\mu m/s$	0,0118	0,0139	0,0090	0,0106
w_{sed} in $\mu m/s$	0,0117	0,0137	0,0090	0,0103
w_{sed} in $\mu m/s$	0,0122	0,0145	0,0090	0,0104
w_{sed} in $\mu m/s$	0,0117	0,0133	0,0087	0,0104
w_{sed} in $\mu m/s$	0,0115	0,0133	0,0088	0,0103
w_{sed} in $\mu m/s$	0,0118	0,0134	0,0090	0,0106
w_{sed} in $\mu m/s$	0,0115	0,0134	0,0087	0,0102
$\bar{\varnothing}$ in $\mu m/s$	0,01174	0,01364	0,008889	0,01040
σ	0,000237	0,000439	0,000146	0,000153

Die Standardabweichungen der Entmischungsgeschwindigkeiten in Tab. 10.1 zeigen, dass mit steigender Homogenisierungshäufigkeit die Abweichungen geringer werden. Ebenfalls ist zu erkennen, dass bei maximaler Zentrifugalkraft von 930 g die Reproduzierbarkeit geringer ist als bei 630 g.

W/O-Emulsionen werden in der Regel drei mal homogenisiert. Eine Abweichung der Entmischungsgeschwindigkeit bei maximaler Zentrifugalkraft von $w_{sed}^{+4\%}$ ist akzeptabel.

Die Messdaten der Zentrifuge sind reproduzierbar.

Kapitel 11

Ergebnisse

11.1 Detektion von Strukturveränderungen in Emulsionen

Wenn die Zentrifuge zur Vorhersage der Stabilität einen Einsatz finden soll, muss sie kleinste Veränderungen in Emulsionen aufzeigen.

Strukturveränderungen können durch eine Veränderung der Produktionsparameter hervorgerufen werden. So haben u.a. die Homogenisierungsstärke und -häufigkeit eine Auswirkung auf die Größe und Anzahl der gebildeten Tropfen.

Zum anderen verändert sich eine Emulsion im Laufe der Lagerung von selbst. Emulsionen sind thermodynamisch instabile Mehrphasensysteme. Sofort nach der Herstellung beginnt eine schleichende Entmischung durch stetiges Streben nach einem energieärmeren Zustand. Die Tropfen beginnen im Laufe der Lagerung zu koagulieren und verändern damit die Entmischungskinetik. In dieser Arbeit wird dieser Prozess als Alterung bezeichnet.

Diese Strukturveränderungen müssen mit der Zentrifuge detektiert werden können. Sie sollten sich in einer veränderten Entmischungskinetik, d.h. in den Entmischungsgeschwindigkeiten und im Zeitpunkt des ersten Entmischungssignals, in den Messergebnissen aus der Zentrifuge widerspiegeln.

11.1.1 Variation der Produktionsparameter

Ob mit der Zentrifuge Strukturveränderungen, bedingt durch die Variation der Produktionsparameter, detektiert werden können, wurde durch die Veränderung der Homogenisierungsstärke (Spaltbreite) und der Homogenisierungshäufigkeit überprüft.

Als Testmedium diente die Rezeptur einer W/O-Emulsion, die 55 Tage bei 40 °C stabil ist (W/O 1). Es fanden Homogenisierungen bei Spaltbreiten von 1 und 8 mm mit einer Homogenisierungshäufigkeit von 1, 2 bzw. 3 statt.

Zur Beurteilung dient die konstante Entmischungsgeschwindigkeit.

Tabelle 11.1: Entmischung in Abhängigkeit von der Homogenisierungsstärke und -häufigkeit bei 930 g.

Spaltbreite in mm <i>Hom-häufigkeit</i>	1 <i>1 x</i>	1 <i>2 x</i>	1 <i>3 x</i>	8 <i>1 x</i>	8 <i>2 x</i>	8 <i>3 x</i>
w_{sed} in $\mu m/s$	0,0107	0,0103	0,0084	0,0237	0,0240	0,0153
w_{sed} in $\mu m/s$	0,0105	0,0097	0,0082	0,0266	0,0219	0,0147
w_{sed} in $\mu m/s$	-	0,0094	0,0083	-	0,0244	0,0145
\varnothing in $\mu m/s$	0,01060	0,00980	0,0083	0,02515	0,02343	0,01483
σ	0,000141	0,000548	0,000100	0,002051	0,001314	0,000416

Tabelle 11.2: Entmischung in Abhängigkeit von der Homogenisierungsstärke und -häufigkeit bei 630 g.

Spaltbreite in mm <i>Hom-häufigkeit</i>	1 <i>1 x</i>	1 <i>2 x</i>	1 <i>3 x</i>	8 <i>1 x</i>	8 <i>2 x</i>	8 <i>3 x</i>
w_{sed} in $\mu m/s$	0,0096	0,0088	0,0077	0,0192	0,0158	0,0114
w_{sed} in $\mu m/s$	0,0092	0,0081	0,0078	0,0194	0,0154	0,0113
w_{sed} in $\mu m/s$	-	0,0087	0,0078	-	0,0151	0,0114
\varnothing in $\mu m/s$	0,00940	0,00853	0,00777	0,01930	0,01543	0,01137
σ	0,000283	0,000379	0,000058	0,000141	0,000351	0,000058

In den Tabellen 11.1 und 11.2 ist zu sehen, dass mit steigender Homogenisierungshäufigkeit die Emulsion langsamer entmischt. Ebenfalls ist die Entmischungsgeschwindigkeit von der Stärke der Homogenisierung abhängig. Es ist bekannt, dass häufigeres und stärkeres Homogenisieren zu stabileren Emulsionen führen. Dies spiegelt sich ebenfalls in den Entmischungsgeschwindigkeiten wider.

11.1.2 Alterung

Die Veränderung von Emulsionen während der Lagerung wurde an einer kurzzeitstabilen W/O-Emulsion (55 Tage bei 40 °C, W/O 1) und einer langzeitstabilen O/W-Emulsion (30 Monate bzw. ≥ 6 Monate bei 40 °C, O/W 5) überprüft.

11.1.2.1 W/O-Emulsionen

Als Testmedium diente eine 55 Tage bei 40 °C stabile W/O-Emulsion (W/O 1). Messungen zur Feststellung einer veränderten Entmischungskinetik fanden am 3., 17., 31. und 45. Tag nach der Herstellung statt. Da zum Zeitpunkt der Tests nicht bekannt war, welches Vielfache der Gravitationskraft am geeignetsten ist, wurden bei 80, 260, 600 und 930 g Versuche durchgeführt.

Es galten die Messparameter laut Anhang A.4.2.

Für die Messzeiten wurde ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen Messzeit und Zentrifugalkraft zu Grunde gelegt. Sie lauteten wie folgt:

Tabelle 11.3: Messdauer und z-Zahl.

<i>z-Zahl</i>	<i>Messdauer</i>
80	42 h 22 min
260	10 h 11 min
600	4 h 29 min
930	2 h 55 min

Die Aufnahme der Messwerte wurde simultan mit zwei identischen Zentrifugen durchgeführt (Gerätenr. 2 und 15).

Beobachtungen

Messungen am 3. Tag nach der Herstellung

Bei Messungen mit 600 g und 930 g zeigten die Proben minimale Änderungen am Meniskus auf, d.h. die Verschiebung der Phasengrenze bewegte sich im Bereich $< 100 \mu m$. Ob eine tatsächliche Entmischung oder andere Effekte wie z.B. Verdunstung für diese Änderungen verantwortlich waren, kann nicht eindeutig bestimmt werden. Erst ab einer Verschiebung der Phasengrenze $\geq 100 \mu m$ korreliert dies der Hersteller mit Entmischungseffekten.

Eine Verschiebung der Phasengrenze $> 100 \mu m$ wurde bei Messungen mit 80 g und 260 g registriert. Diese Änderungen traten ebenfalls am Meniskus auf; waren nach der Messung mit dem menschlichen Auge jedoch nicht erkennbar. Bei 80 g konnte ein leichter Flüssigkeitsfilm am Meniskus mit dem Auge erahnt werden.

Dem Gegenüber lieferte die Zentrifuge die stärkste Verschiebung der Phasengrenze bei 80 g. Dies ist nur mit einer starken Verdunstung an Flüssigkeit bei dieser längsten Messzeit erklärbar (Vergleich Kap. 11.5).

Messungen am 17. Tag nach der Herstellung

Alle Versuche zeigten auswertbare Ergebnisse mit einer Verschiebung der Phasengrenze $> 100 \mu m$. Bei 600 g und 930 g konnten die Entmischungen in Form einer Aufrahmung mit starker Ausbildung von Zwickelflüssigkeit in den Küvettenecken mit dem Auge bestätigt werden (Abb. 11.1).



Abbildung 11.1: Zwickelflüssigkeit in den Küvettenecken bestätigt die stattgefundene Entmischung.

Bei 80 g und 260 g war ein Flüssigkeitsfilm am Meniskus kaum wahrzunehmen. Folgende Abfolge in der Stärke der Wanderung der Phasengrenze wurde mit der Zentrifuge ermittelt:

- 80 g (sehr starke Änderung)
- 260 g
- 600 g und 930 g (geringste Änderungen)

Messungen am 31. Tag nach der Herstellung

Aufrahmungen konnten bei Messungen mit 260 g, 600 g und 930 g mit dem Auge wahrgenommen werden. Obwohl bei 80 g immer noch die stärkste Wanderung der Phasengrenze mit der Zentrifuge registriert wurde, ist keine Detektion mit dem Auge möglich (eventuell leichter Flüssigkeitsfilm interpretierbar).

Messungen am 45. Tag nach der Herstellung

Bei allen Messungen konnten Entmischungen am Meniskus mit dem Auge bestätigt werden. Große Unterschiede in der Stärke der Klarphase konnten rein optisch festgestellt werden; sind auf Grund unterschiedlicher Messdauern jedoch nicht vergleichbar (Vergleich Kap. 11.2).

Auswertung

Alle Versuche, die eine Verschiebung am Meniskus $\leq 100 \mu\text{m}$ zeigten, wurden nicht ausgewertet (siehe 3. Messtag, 600 g und 930 g). Bei Versuchen mit einer Verschiebung der Phasengrenze $> 100 \mu\text{m}$ wurde die sich einstellende, konstante Entmischungsgeschwindigkeit ausgewertet und ein Mittelwert aus den Einzelmessungen der jeweiligen Emulsionen pro Messgerät gebildet.

Für einen besseren Überblick werden die Ergebnisse von einem Messgerät (Zentrifuge Nr. 2) dargestellt; eine Auswertung für Zentrifuge Nr. 15 befindet sich im Anhang B.1.

Tabelle 11.4: Veränderung der Entmischungskinetik in Abhängigkeit von der Lagerzeit für eine 55 Tage bei 40 °C stabile W/O-Emulsion (W/O 1), Zentrifuge Nr. 2, 50 % Tr.

<i>z</i> -Zahl	Messtag	Messdauer in h : min	Probe	\bar{w}_{sed} in $\mu\text{m/s}$	\bar{h} in mm
80					
	3. Tag	42:22	L 56 L 57	0,0083 0,0079	15,4 14,4
	17.Tag	42:22	L 56 L 57	0,0054 0,0056	7,7 10,4
	31. Tag	42:22	L 56 L 57	0,0055 0,0055	11,0 10,7
	45. Tag	42:22	L 56 L 57	0,0072 0,0066	12,2 12,3
260					
	3. Tag	10:11	L 54 L 55	0,0055 0,0046	2,5 2,5
	17.Tag	10:11	L 54 L 55	0,0082 0,0097	4,3 4,6
	31. Tag	10:11	L 54 L 55	0,0115 0,0120	5,4 5,5
	45. Tag	10:11	L 54 L 55	0,0141 0,0149	6,3 6,6
600					
	3. Tag	4:29	L 54 L 55	n. a. n. a.	1,3 1,0
	17.Tag	4:29	L 54 L 55	0,0180 0,0167	3,4 3,6
	31. Tag	4:29	L 54 L 55	0,0213 0,0236	4,4 4,8
	45. Tag	4:29	L 54 L 55	0,0271 0,0293	5,2 5,7
930					
	3. Tag	2:55	L 56 L 57	n. a. n. a.	1,1 0,7
	17.Tag	2:55	L 56 L 57	0,0228 ⁵ 0,0208 ⁵	3,4 ⁵ 3,3 ⁵
	31. Tag	2:55	L 56 L 57	0,0331 0,0322	4,2 4,1
	45. Tag	2:55	L 56 L 57	0,0416 0,0414	5,0 5,1

⁵ Werte aus Messungen mit Zentrifuge Nr. 15, da Fehlmessung bei Zentrifuge Nr. 2

Zuerst wurden die Messwerte bei gleichen Zentrifugalkräften betrachtet. Es ist zu sehen, dass sowohl die mittlere Entmischungsgeschwindigkeit \bar{w}_{sed} als auch die, mit der Zentrifuge registrierte, Stärke der Klarphase am Meniskus \bar{h} mit zunehmendem Probenalter ansteigen. Eine Ausnahme stellen die Messungen am 3. Messtag bei 80 g dar. Betrachtet man die Messwerte an einem Messtag bei verschiedenen z -Zahlen, wird ersichtlich, dass \bar{w}_{sed} mit steigender z -Zahl, wie erwartet, zunimmt (Abb. 11.2). Im Widerspruch dazu steht, dass die Stärke der Klarphase \bar{h} bei niedriger z -Zahl größer ist. Dies wird durch unterschiedlich lange Messzeiten hervorgerufen. Je länger gemessen wird, desto mehr kann eine Emulsion entmischen, aber auch verdunsten (Vergleich Kap. 11.2).

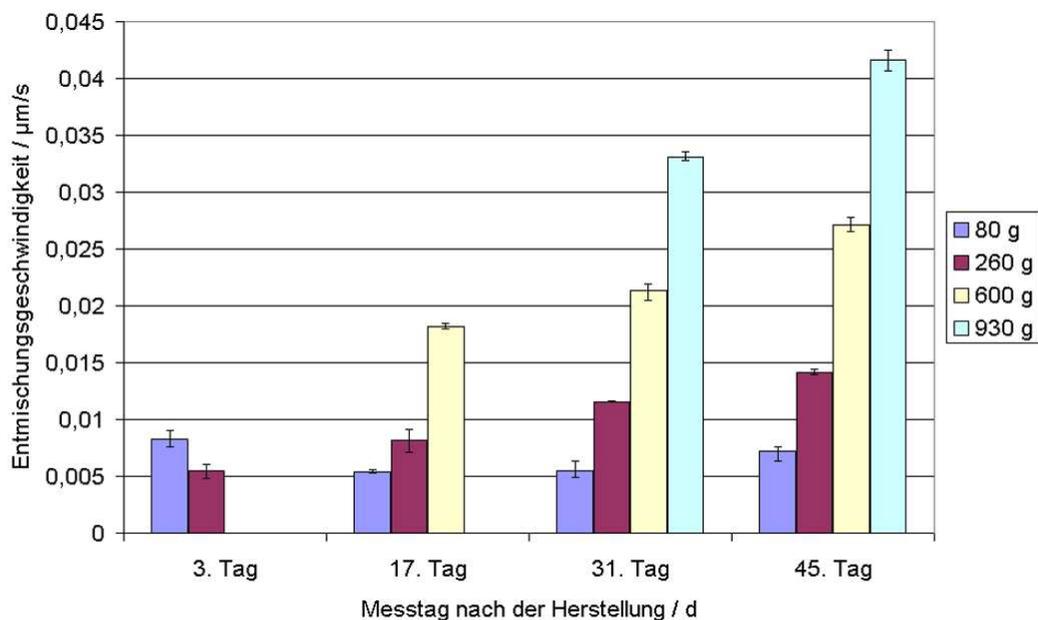


Abbildung 11.2: W/O 1. Die Entmischungsgeschwindigkeiten steigen sowohl mit zunehmendem Probenalter als auch bei Erhöhung der Zentrifugalkraft an. Eine Ausnahme stellen die Messungen bei 80 g dar. Die Messungen am 3. Tag bei 600 g und 930 g konnten auf Grund einer zu geringen Verschiebung der Phasengrenze nicht ausgewertet werden. Am 17. Tag fand eine Fehlmessung der Zentrifuge bei 930 g statt.

Da bei den Messungen mit 80 g selten eine Klarphase mit dem Auge festgestellt wurde, wird die registrierte Wanderung des Meniskus wahrscheinlich durch Verdunstung hervorgerufen.

Eine Veranschaulichung der einzelnen Entmischungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Alter der Emulsion zeigt einen linearen, nicht durch den Ursprung verlaufenden, Zusammenhang (Abb. 11.3) zwischen dem Alter einer Probe und der Entmischungsgeschwindigkeit bei entsprechenden Zentrifugalkräften (260 g, 600 g und 930 g). Mit steigenden z -Zahlen nehmen die Steigungen der Geraden zu. In Abb. 11.3 sind die Regressionsgeraden bei entsprechenden z -Zahlen dargestellt.

Bei 80 g befinden sich die Entmischungsgeschwindigkeiten im Bereich der Verdunstung (Kap. 11.5). Gründe für die Abweichung am 3. Tag nach der Herstellung sind nicht bekannt.

11.1 Detektion von Strukturveränderungen in Emulsionen

Es wurde nach der Messung keine Klarphase detektiert, die diese höhere Entmischungsgeschwindigkeit rechtfertigt.

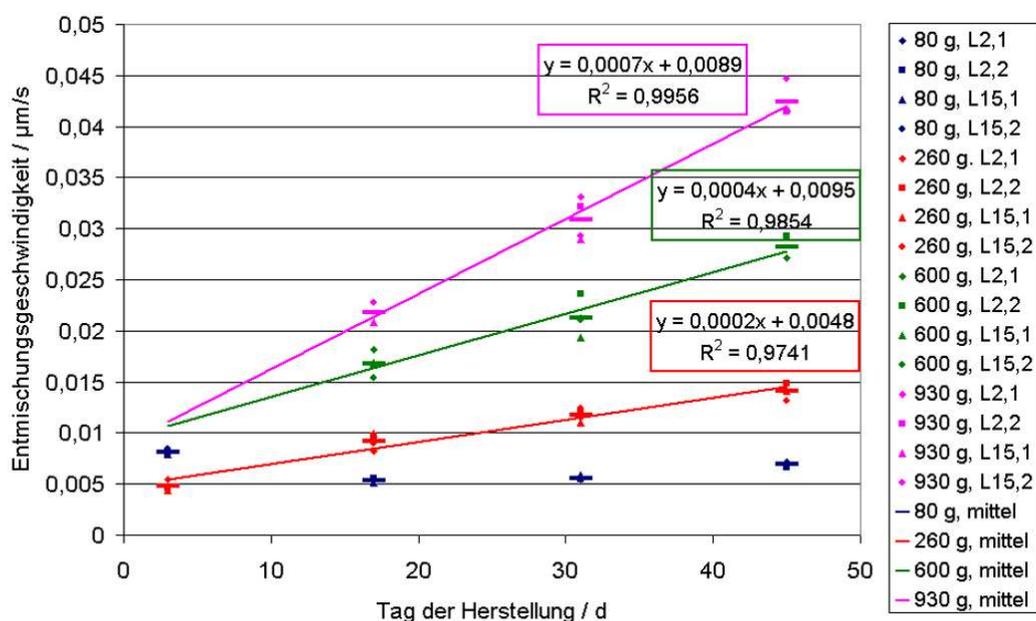


Abbildung 11.3: W/O 1. Veränderung der Entmischungsgeschwindigkeit einer 55 Tage bei 40 °C stabilen W/O-Emulsion in Abhängigkeit von der Zentrifugalkraft im Laufe der Lagerung. In der Legende sind die Zentrifugalbeschleunigung, die Zentrifuge (Nr. 2 und Nr. 15) und als letzte Ziffer die Charge (1 bzw. 2) angeben, z.B. 80g,L2,1 bedeutet eine Zentrifugalbeschleunigung von 80 g, Lumifuge 2, Charge 1.

11.1.2.2 O/W-Emulsionen

Die Veränderung einer O/W-Emulsion im Laufe der Lagerung ist auf Grund einer vielfach höheren Stabilität (≥ 6 Monate bei 40 °C) im Vergleich zu W/O-Emulsionen geringer. Eine Untersuchung erfolgte über einen Zeitraum von ca. 3 Monaten; nicht bis zum Eintritt einer sichtbaren Instabilität.

Neben Versuchen mit der Zentrifuge wurden mögliche Veränderungen ebenfalls mit Hilfe des Zyklentests und des Frequenztests erfasst.

Ergebnisse aus der Zentrifuge

Untersuchungen zur Veränderung einer O/W-Emulsion wurden bei 930 g durchgeführt. Mögliche Veränderungen können hiermit am schnellsten detektiert werden. Die in Kap. 9.6 dargestellte Messmethode wurde zu Grunde gelegt.

Im Untersuchungszeitraum konnte eine Veränderung der Emulsion festgestellt werden (Tab. 11.5). Zur Auswertung wurde die in Kap. 11.6.2.2 beschriebene Methode zu Grunde gelegt. Eine Angabe der Transmission der separierenden Wasserphase erfolgt, wenn keine konstante Entmischungsgeschwindigkeit ausgewertet werden kann.

Tabelle 11.5: O/W 5. Veränderungen einer O/W-Emulsion im Laufe der Lagerung bei 40 °C.

Messtag	Auswertebereich in s	Probe 1		Probe 2	
		Tr. in %	\bar{w}_{sed} in $\mu m/s$	Tr. in %	\bar{w}_{sed} in $\mu m/s$
10.	-	< 85 % Tr.	-	< 85 % Tr.	-
24.	-	≤ 90 % Tr.	-	< 90 % Tr.	-
38.	-	< 95 %	-	< 90 %	-
(74.	60.000 - 75.000	-	-0,0165	-	-0,0158)
88.	65.000 - 75.000	-	-0,0132	-	-0,0150

Anmerkung: Am 74. oder 88. Messtag weichen die Messwerte vom erwarteten Verhalten ab. Es wird von einer Steigerung der konstanten Entmischungsgeschwindigkeit im Laufe der Lagerung ausgegangen. Eine Ursachenforschung hat ergeben, dass am 74. Messtag die Probe, entgegen allen anderen Messtagen, dem halb leeren Transportgefäß und nicht dem Vorratsgefäß entnommen worden ist. Dadurch kann instabileres Material genutzt worden sein. Auch der Frequenztest ergab, dass G' und G'' am 74. Messtag niedriger lagen als am 88. Messtag. Dies deutet auf eine instabilere Probe am 74. Messtag hin.

Abgesehen vom 74. Messtag ist eine Abnahme der Stabilität in der Stärke der Entmischung zu sehen. Auf Grund der hohen Stabilität von O/W-Emulsionen ist der Untersuchungszeitraum von ca. 3 Monaten nicht ausreichend, um einen Zusammenhang zwischen Entmischungsgeschwindigkeit und Lagerzeit zu ermitteln.

Ergebnisse aus dem Frequenztest

Mittels Frequenztest konnte eine Veränderung der Emulsion im Laufe der Lagerung festgestellt werden. Bei der untersuchten Emulsion kommt es zu einer Verschiebung des elastischen Anteils G' und des viskosen Anteils G'' (Abb. 11.4) zu niedrigeren Werten, d.h. die Viskosität nimmt ab. Auch der $\tan\delta$ (Abb. 11.5) sinkt. Das bedeutet, dass der viskose Anteil stärker beeinflusst wird als der elastische Anteil. Das heißt, dass die in der Emulsion vorhandenen Tropfen wahrscheinlich eine größere Veränderung als das Emulgatornetzwerk erfahren.

Charge 2 bestätigt qualitativ diese Ergebnisse.

Ergebnisse aus dem Zyklentest

In den Zyklentests zeigen die Muster keine signifikanten Veränderungen. Eine geringe Abnahme des $\tan\delta$ ist im Laufe der Zeit auch hier sichtbar (Abb. 11.6). Über den gesamten Untersuchungszeitraum werden die Muster als stabil beurteilt.

11.1 Detektion von Strukturveränderungen in Emulsionen

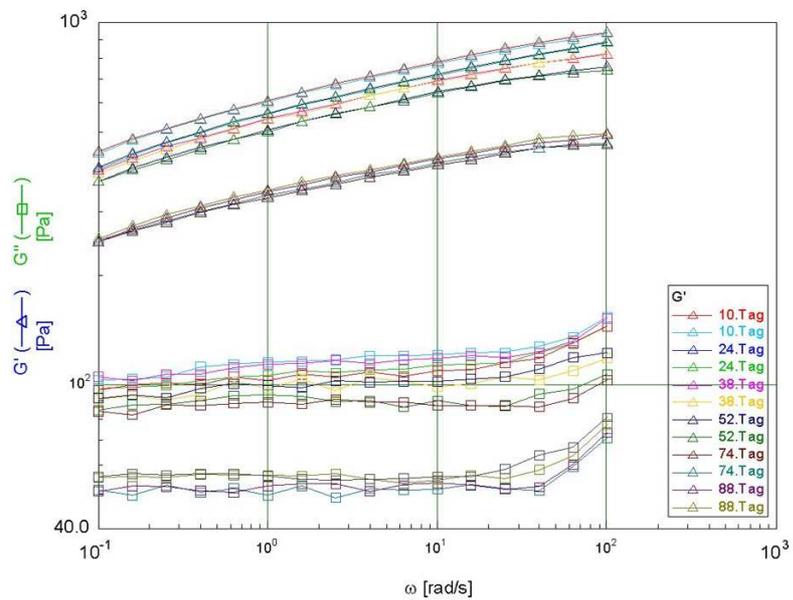


Abbildung 11.4: O/W 5, Charge 1, 40 °C. Im Laufe der Lagerung bei 40 °C ist die Abnahme des elastischen und des viskosen Anteils sichtbar.

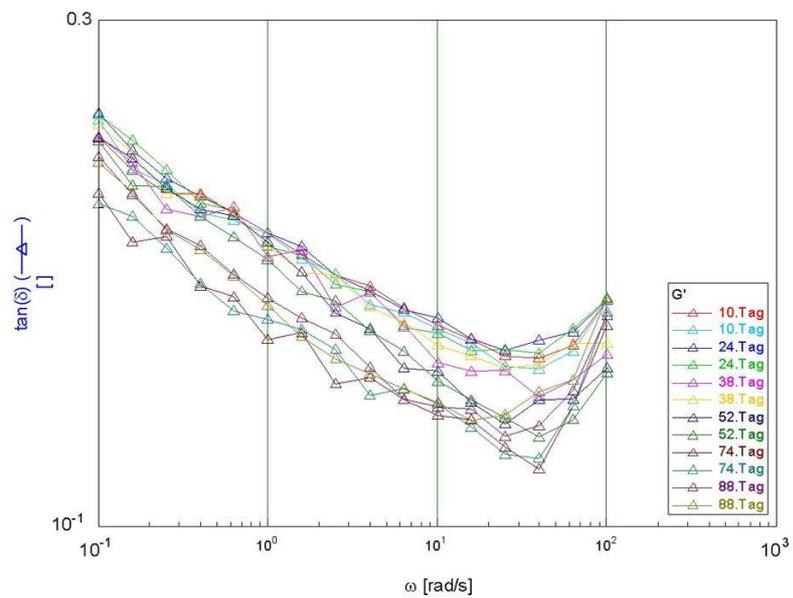


Abbildung 11.5: O/W 5, Charge 1, 40 °C. Mit zunehmendem Alter ist eine Abnahme des $\tan\delta$ zu verzeichnen.

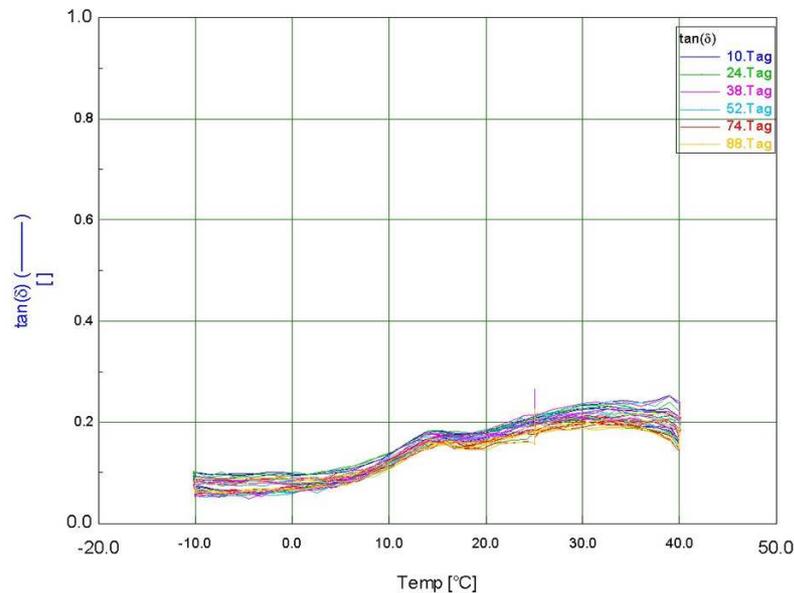


Abbildung 11.6: O/W 5, Charge 2, 40 °C. Im Laufe der Lagerung bei 40 °C ist keine signifikante Veränderung der Probe in den Zyklentests zu erkennen. Eine geringe Abnahme des $\tan\delta$ wird jedoch beobachtet.

11.1.3 Zusammenfassung

Mit der analytischen Zentrifuge können Strukturveränderungen in Emulsionen aufgezeigt werden. Zum einen wurden an W/O-Emulsionen die Beeinflussungen der Struktur durch Veränderungen in den Produktionsparametern nachgewiesen. Zum anderen wurde mit diesen Messungen bestätigt, dass sowohl für W/O- als auch O/W-Emulsionen die Alterung einer Emulsion mittels Zentrifuge detektiert werden kann. Bei W/O-Emulsionen konnte ein linearer, nicht durch den Ursprung verlaufender, Zusammenhang zwischen Entmischungsgeschwindigkeit und Lagerdauer aufgezeigt werden. Bei O/W-Emulsionen war der Untersuchungszeitraum zu kurz, um Zusammenhänge zwischen der konstanten Entmischungsgeschwindigkeit und der Dauer der Lagerung aufzuzeigen.

Deutliche Veränderungen am Meniskus bei langen Messzeiten und niedriger z -Zahl deuten auf eine Verdunstung hin. Eine genauere Betrachtung wird in Kap. 11.5 durchgeführt.

11.2 Zusammenhang zwischen der Messdauer und der Zentrifugalkraft

Bei ersten Versuchen wurde angenommen, dass eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Messdauer und der Zentrifugalkraft besteht. Das würde bedeuten, dass eine Verdopplung der Messzeit bei Halbierung der Zentrifugalkraft die selbe Entmischung aufzeigt.

Die Ergebnisse der Messungen zeigten, dass dieser Zusammenhang nicht besteht (siehe Anhang A.4.1).

11.3 Kommerzielle Produktpalette

Um einen Einblick in das Entmischungsverhalten von W/O- und O/W-Emulsionen zu erhalten, wurde eine repräsentative Probenauswahl aus verschiedenen kosmetischen Anwendungsbereichen (z.B. Gesichts-, Körper- und Handcremes, sowie Deodorantien) überprüft.

Die Messungen wurden bei 600 g und einer Messzeit von 23 h 10 min, soweit nicht anders erwähnt, durchgeführt. Ein Tag vor der Messung erfolgte die Abfüllung in die Küvetten und eine Lagerung bei 40 °C. Weitere Messparameter sind im Anhang A.4.3 aufgelistet.

11.3.1 Ort und Stärke der Entmischungen

Bei allen untersuchten Proben wurden jeweils Entmischungen am Küvettenboden und/ oder am Meniskus detektiert. Es traten keine Veränderungen innerhalb der Probe, sondern nur in den Randgebieten auf.

Folgende vier Entmischungsschemen wurden beobachtet:

1. leichte Aufklärung am Meniskus
2. starke Aufklärung am Meniskus
3. leichte Aufklärung am Meniskus und (starke) Aufklärung am Küvettenboden
4. 100 % Transmission

1. Leichte Aufklärung am Meniskus

Nachfolgendes Beispiel zeigt im Transmissionsprofil eine leichte Wanderung der Phasengrenze im Bereich des Meniskus. Mit dem Auge konnte kein Flüssigkeitsfilm bestätigt werden. Eine Begradigung des Meniskus nach der Messung ist jedoch sichtbar.

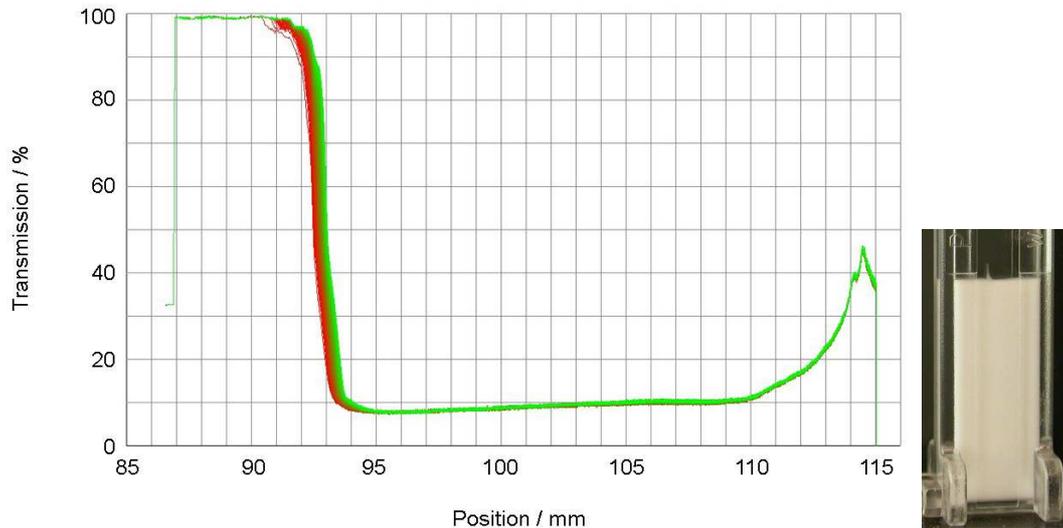


Abbildung 11.7: Transmissionsprofil und Foto einer O/W-Creme nach 23 h und 10 min.

2. Starke Aufklärung am Meniskus

Im folgenden Beispiel wurde eine starke Veränderung am Meniskus sichtbar, die eine deutliche Phasenabscheidung charakterisiert.

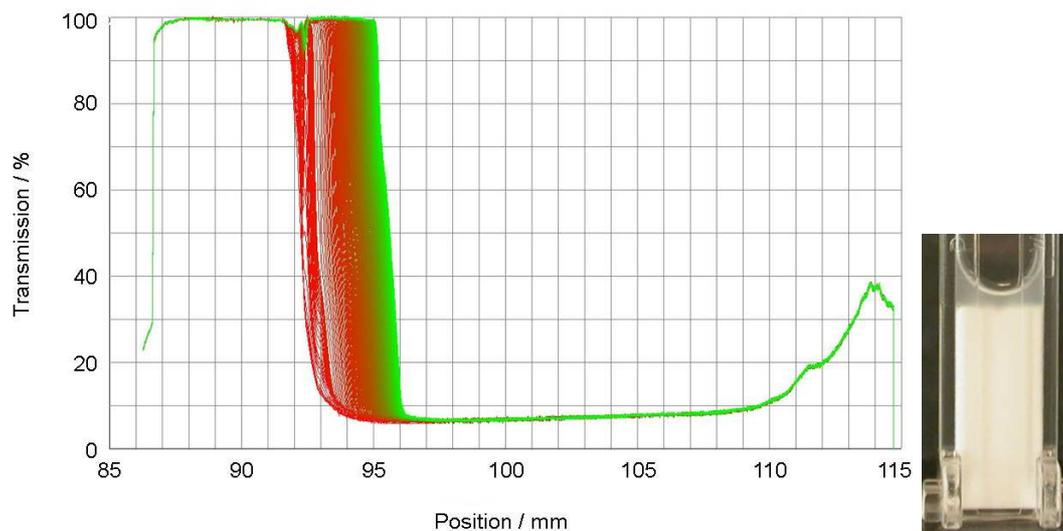


Abbildung 11.8: Transmissionsprofil und Foto einer W/O-Creme nach 23 h und 10 min. Es fand eine rasche Entmischung zu Beginn statt, die gegen Ende langsamer wird, sich aber konstant fortsetzt.

3. Leichte Aufklärung am Meniskus und (starke) Aufklärung am Küvettenboden

In den nachfolgenden Beispielen sind Transmissionsprofile von Emulsionen dargestellt, die eine Wasserabscheidung in verschiedenen Stärken und Geschwindigkeiten am Küvettenboden aufzeigen. Alle Abscheidungen konnten visuell bestätigt werden. Veränderungen am Meniskus wurden ebenfalls bei allen Proben im Transmissionsprofil registriert. Mit dem Auge konnten diese nicht festgestellt werden.

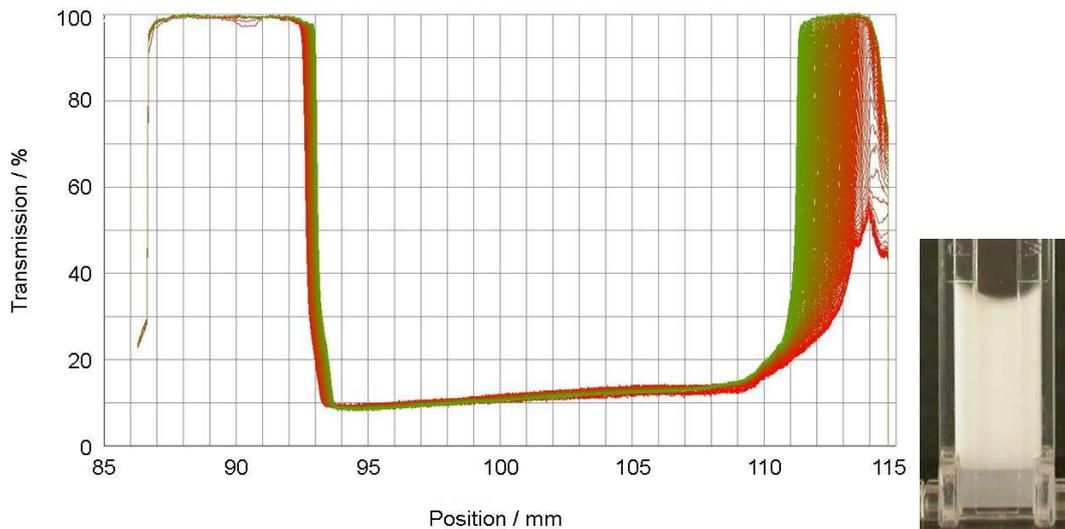


Abbildung 11.9: Transmissionsprofil einer O/W-Emulsion nach 23 h und 10 min, Foto nach Ablauf der Messdauer von 38 h und 22 min. Es fand eine rasche Entmischung zu Beginn statt, die gegen Ende langsamer wird, sich aber konstant fortsetzt.

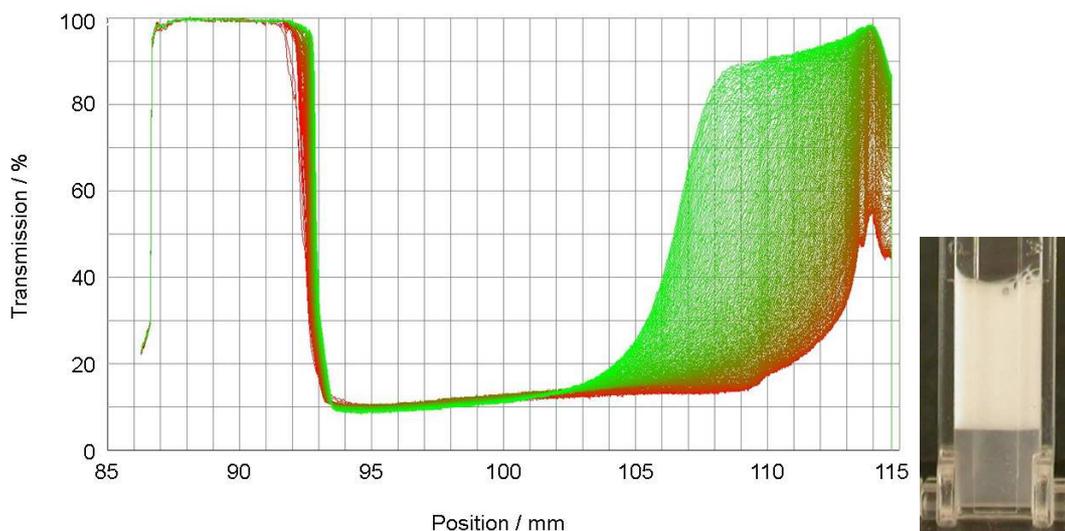


Abbildung 11.10: Transmissionsprofil und Foto einer O/W-Emulsion nach 23 h und 10 min. Es fand eine kontinuierliche Entmischung statt.

4. 100 % Transmission

Da die Zentrifuge auf einem photometrischen Messprinzip basiert, können transparente und halbtransparente Systeme nicht untersucht werden.

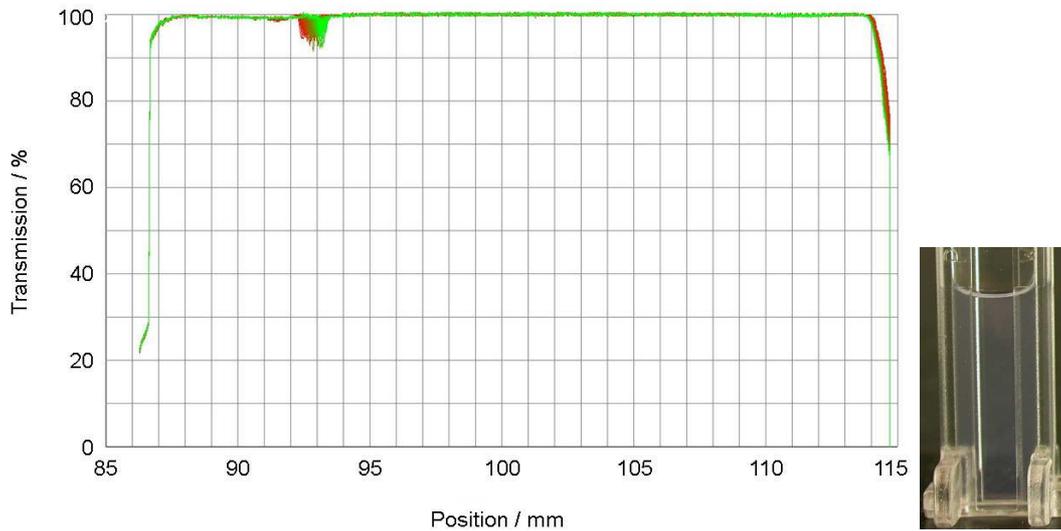


Abbildung 11.11: Transmissionsprofil und Foto eines transparenten Deodorants nach 23 h und 10 min.

Die Untersuchung sehr niedrig konzentrierter Emulsionen ist nicht uneingeschränkt möglich. Sobald sich eine Klarphase bildet, führt diese zu einer Übersättigung des Detektors. Auch bei Messungen mit dem minimal möglichen Lichtfaktor von 0,25. Als Tendenzen können die Messwerte jedoch genutzt werden.

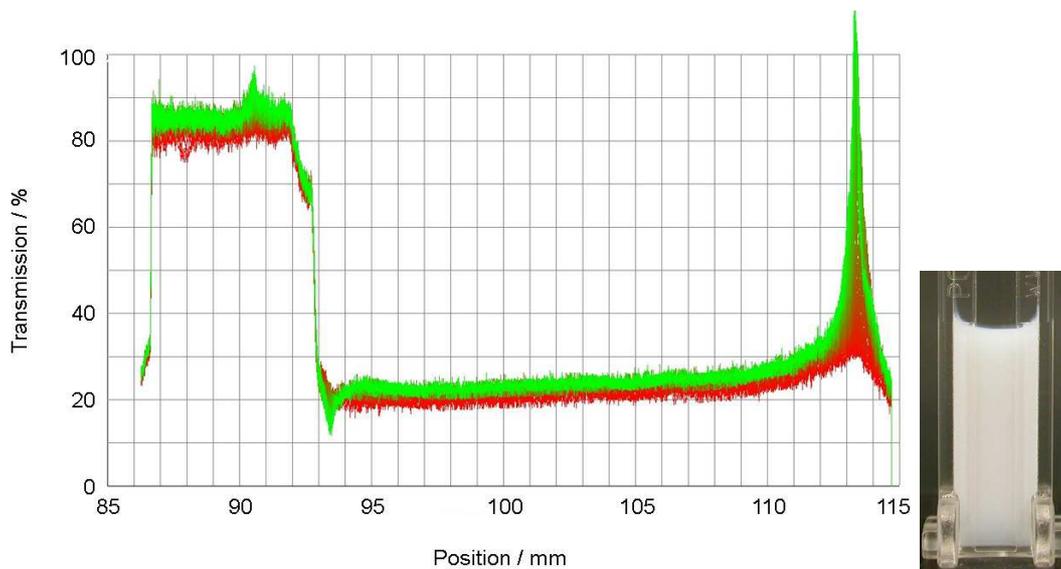


Abbildung 11.12: Transmissionsprofil und Foto eines halbtransparenten Deodorants nach 44 min.

11.3.2 Entmischungsverhalten von W/O- und O/W-Emulsionen

Bei Betrachtung der gezeigten Beispiele wird deutlich, dass:

- bei W/O-Emulsionen die abgeschiedene Phase in der Regel Öl ist
- bei O/W-Emulsionen die abgeschiedene Phase in der Regel Wasser ist
- immer eine leichte Aufrahmung am Meniskus registriert wird, die nicht mit dem Auge bestätigt werden kann

Diese Aussagen gelten für alle untersuchten Emulsionen außer Formulierungen mit Lichtschutzfiltern in größeren Mengen (Sonnenschutzformulierungen).

Die Abscheidung der kontinuierlichen Phase

Aus der Literatur (Kap. 2) ist allgemein bekannt, dass eine instabile Emulsion durch Tropfenkoaleszenz mit anschließender Separation der dispersen Phase gekennzeichnet ist. D.h. die visuell sichtbare Phasenseparation besteht aus disperser Phase; in Abhängigkeit vom Trennungsgrad liegt weiterhin disperse Phase in der kontinuierlichen Phase vor.

Bei den durchgeführten Messungen wurde festgestellt, dass in der Regel die separierte Klarphase aus reiner kontinuierlicher Phase bestand. Auch die Entwickler aus den Laboren bestätigen diesen Trennvorgang für die routinemäßig durchgeführten B40-Lagerungen. Eine Ausnahme tritt bei Sonnenschutzformulierungen auf. Eine Analyse der separierten kontinuierlichen Phase mittels IR-ATR-Spektroskopie (Infrarotspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion) bestätigte, dass diese in reiner Form ohne Bestandteile der Wasserphase vorliegt (Anhang B.2).

Diese Erscheinung wird in der Literatur bevorzugt für Lebensmittel beschrieben. Dieser Vorgang wird als Synärese bezeichnet (Kap. 6) und ist definiert als die während der Lagerung stattfindende Entmischung, bei der sich die Flüssigkeit an der Oberfläche oder am Rand der Verpackung absondert.

Bei den Emulsionen im Rahmen dieser Arbeit tritt eine so genannte Schrumpfsynärese auf, d.h. die Absonderung von Flüssigkeit findet ohne das Vorliegen einer geneigten Ebene statt.

Weitere Details zum Auftreten von Schrumpfsynärese in kosmetischen Emulsionen siehe Kap. 11.4.

Permanente leichte Aufrahmung am Meniskus

Es war zu überprüfen, ob die detektierte leichte Wanderung der Phasengrenze am Meniskus auf Grund von Verdunstung und/oder anderen Effekten hervorgerufen wird.

Bei ersten Versuchsreihen (siehe Kapitel 11.1.2 und Anhang A.4.1 bzw. A.4.2) wurde festgestellt, dass bei niedrigen Zentrifugalkräften und hoher Messdauer eine starke Veränderung am Meniskus auftritt. Nach der Messung konnte diese Veränderung jedoch nicht durch Vorhandensein einer Abscheidung bestätigt werden.

Bei der Untersuchung der kommerziellen Produktpalette sind Effekte am Meniskus bei O/W-Emulsionen beobachtet worden, obwohl O/W-Emulsionen bei einer Phasenseparation stets Wasser am Küvettenboden abscheiden. Die Änderungen am Meniskus wurden in diesem Fall nicht durch Entmischungserscheinungen der Proben ausgelöst. Am Meniskus auftretende Effekte werden in Kap. 11.5 näher betrachtet.

Ausprägung des Meniskus

Bei der Untersuchung der kommerziellen Produkte bei einer einheitlichen Zentrifugalkraft von 630 g ist eine unterschiedliche Ausprägung der Menisken zwischen den verschiedenen Mustern deutlich geworden. Daher wurde überprüft, ob die Ausbildung der Menisken von der Zentrifugalkraft abhängig ist.

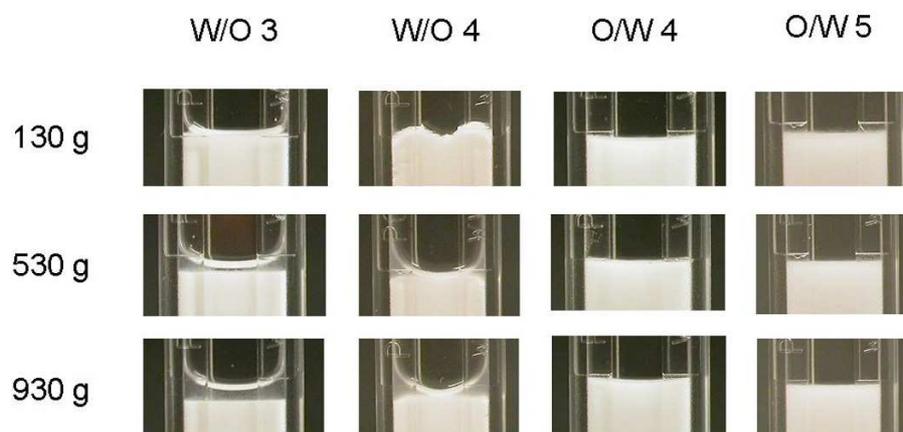


Abbildung 11.13: Betrachtung der Menisken für eine Auswahl an Emulsionen und Zentrifugalkräften. Bei O/W-Emulsionen werden keine Unterschiede in der Ausprägung des Meniskus in Abhängigkeit von der Zentrifugalkraft festgestellt. Bei W/O-Emulsionen wird, abhängig von der Stärke einer ausgebildeten Klarphase (W/O 3) und bei nicht Überwinden der Fließgrenze (W/O 4), eine Abhängigkeit festgestellt.

In Abb. 11.13 sind Menisken von je zwei W/O- und O/W-Emulsionen bei verschiedenen Zentrifugalkräften beispielhaft dargestellt.

Bei O/W-Emulsionen wird die Ausprägung des Meniskus nicht von der Zentrifugalkraft beeinflusst. Eine Überwindung der Fließgrenze fand bei jeder gewählten Zentrifugalkraft statt; Beeinflussungen durch eine separierte Phase traten nicht auf. Bei W/O-Emulsionen wird hingegen die Ausprägung zum einen von der Menge der separierten Phase (W/O 3) und zum anderen durch die Überwindung der Fließgrenze (W/O 4) bestimmt. Der Meniskus bleibt unbeeinflusst, wenn entweder die Fließgrenze überwunden wurde und keine Phasenseparation stattfand oder die abgeschiedene Phase ein bestimmtes Minimum überschreitet.

11.4 Synärese in kosmetischen Emulsionen

11.4.1 Begründung für das Auftreten von Schrumpfsynärese

Für das Auftreten von Schrumpfsynärese in kosmetischen Emulsionen sprechen folgende Details:

Austritt von kontinuierlicher Phase ohne Vorhandensein einer geneigten Oberfläche

Der Austritt von kontinuierlicher Phase ohne Vorhandensein einer geneigten Oberfläche während der Zentrifugation und bei der B40-Lagerung deuten auf das Auftreten von Schrumpfsynärese hin. Die disperse Phase wurde nie abgetrennt.

Wiedereinarbeitung der separierten Phase bei Proben transport

Es wurde eine Wiedereinarbeitung der separierten Phase bei Transport der Probe wie bei Gerhards (1994) beobachtet.

Keine Veränderung der dispersen Phase während der Zentrifugation

Die disperse Phase liegt nach der Messung nahezu unverändert in Tropfenform vor; es werden kaum Koaleszenzprozesse beobachtet. Mit Hilfe von Aufnahmen der Kryo-Rasterelektronenmikroskopie (Kryo-REM) bzw. konfokaler Laserrasterelektronenmikroskopie (CLSM) wurden eine W/O-Emulsion (W/O 3) und eine O/W-Emulsion (O/W 4) vor und nach der Messung mit der Zentrifuge in verschiedenen Bereichen der Küvette (Meniskus, Küvettenmitte und Küvettenboden) untersucht. Es wurde davon ausgegangen, dass sich ein Konzentrationsgefälle in der Emulsion während der Messung ausbildet. Die Aufnahmen zeigen, dass die Emulsionen sich über den gesamten Küvettenquerschnitt kaum verändern (Abb. 11.14 und 11.15).

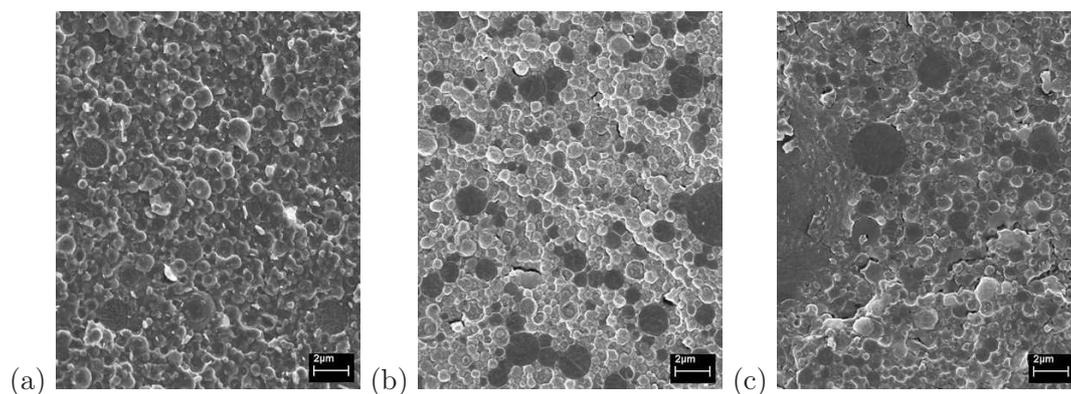


Abbildung 11.14: Kryo-REM-Aufnahme von W/O 3. Die disperse Phase ändert sich kaum während der Messung. Sie liegt weiterhin in Tropfenform im gesamten Küvettenquerschnitt vor.

- (a) vor der Messung (Aufnahme in der Küvettenmitte)
- (b) nach der Messung (Aufnahme in der Küvettenmitte)
- (c) nach der Messung (Aufnahme am Meniskus, unterhalb der separierten kontinuierlichen Phase)

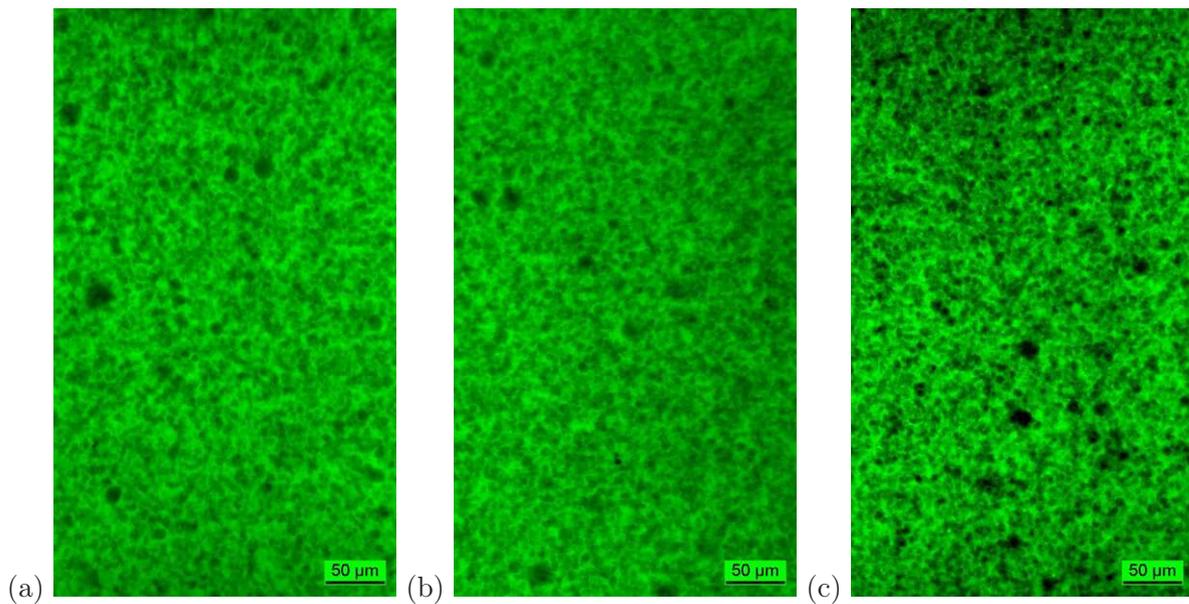


Abbildung 11.15: CLSM-Aufnahme von O/W 4. Die disperse Phase ändert sich kaum während der Messung. Sie liegt weiterhin in Tropfenform im gesamten Küvettenquerschnitt vor. Die Wasserphase besitzt eine grüne Färbung; die Öltropfen sind schwarz.
 (a) vor der Messung (Aufnahme in der Küvettenmitte)
 (b) vor der Messung (Aufnahme am Meniskus)
 (c) nach der Messung (Aufnahme am Meniskus)

Umlagerung der Fettphase in W/O-Emulsionen während der Messung

In W/O-Emulsionen liegen lamellare Lipidareale, die aus der kontinuierlichen Phase bestehen, in Blättchenform vor. Durch unterschiedliche Ausrichtungen dieser sind verschiedene Geometrien zu erkennen (Abb. 11.16).

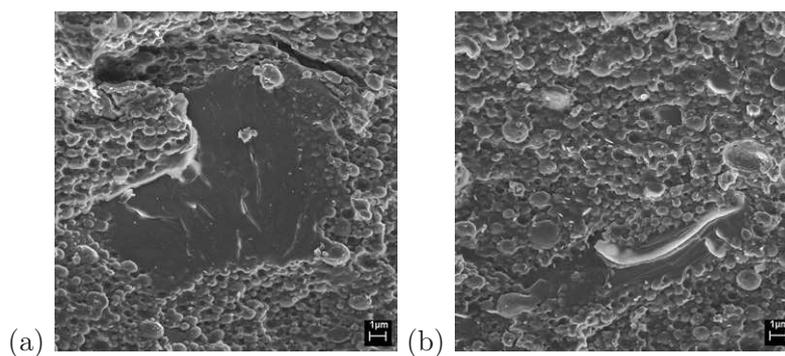


Abbildung 11.16: Lamellare Lipidareale in der W/O 3. (a) Draufsicht, (b) Seitenansicht (angeschnitten).

CLSM-Aufnahmen zeigen (Abb. 11.17) die Wanderung der lamellaren Lipidareale zum Meniskus nach dem Einwirken von Zentrifugalkräften (b). Sie sind horizontal ausgerichtet; die separierte Ölphase befindet sich darüber. In der Emulsion sind keine Lipidareale nach der Zentrifugation sichtbar (c).

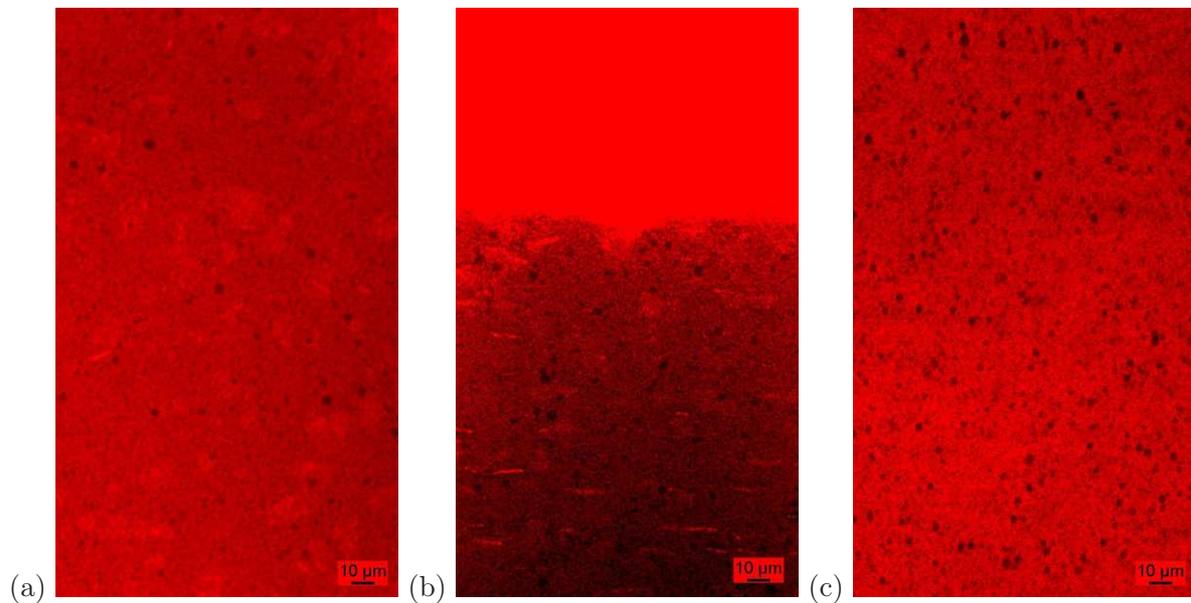


Abbildung 11.17: CLSM-Aufnahmen von W/O 3. Die Fettphase wird durch eine rote Färbung dargestellt; Wassertropfen sind schwarz.
 (a) vor der Messung: lamellare Lipidareale sind homogen in der Emulsion verteilt (Aufnahme in der Küvettenmitte)
 (b) nach der Messung: lamellare Lipidareale befinden sich im Bereich des Meniskus
 (c) nach der Messung: keine lamellaren Lipidareale in der restlichen Emulsion vorhanden (Aufnahme in der Küvettenmitte)

Schrumpfen der Emulsion unter Austrag der kontinuierlichen Phase während der Messung (bei konstantem Gesamtvolumen)

Wie in Kap. 6 beschrieben, schrumpft die Emulsion bei gleichzeitigem Austrag an kontinuierlicher Phase. In Abb. 11.18 ist das Schrumpfen der W/O 3 und O/W 4 nach einer Messdauer von ca. 115 h bei 930 g deutlich zu sehen.

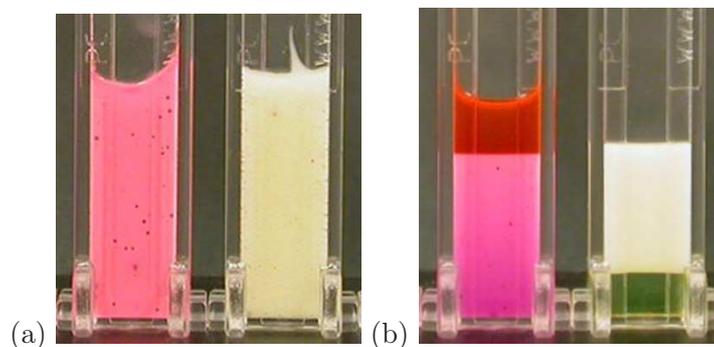


Abbildung 11.18: Fotos der W/O 3 (rot) und O/W 4 (weiß). (a) vor der Messung, (b) nach der Messung (ca. 115 h, 930 g), beide Emulsionen sind deutlich geschrumpft.

Die starke Reduktion des gesamten Probevolumens der O/W 4 (Abb. 11.18 (b), weiße Emulsion) nach der Messung ist auf einen Austrag von Luftblasen sofort nach dem Start der Messung zurückzuführen. Die Aufnahme des ersten Messsignals bestätigt diesen Vorgang. Während der gesamten Messdauer von 115 h wurde eine Verschiebung des Meniskus um 2,27 mm registriert, die von der stetig stattfindenden Verdunstung und der Permeation von Wasserdampf durch Polycarbonat verursacht wird (Kap. 11.5.2). Das Gesamtvolumen der Probe nach dem Luftblasenaustrag ist, abgesehen vom Masseverlust, konstant. Im selben Maße, wie die Emulsion schrumpft steigt das Volumen der kontinuierlichen Phase an. Bei der W/O 4 wird während der Messung nur eine geringe Verschiebung des Meniskus registriert, durch eine rasche Abscheidung von kontinuierlicher Phase im Bereich des Meniskus findet kaum eine Verdunstung der Probe statt.

Tropfen liegen nahezu einphasig (dicht gepackt) vor, was einen Anstieg in der Transmission verursacht

Am Beispiel der W/O 3 wird eine Verdichtung der Wassertropfen mit gleichzeitiger Verarmung an kontinuierlicher Phase deutlich. Das Transmissionsprofil nach ca. 115 h zeigt eine Zunahme der Transmission am Küvettenboden (Abb. 11.19), das durch die nahezu einphasig vorliegenden Wassertropfen ausgelöst wird. Mit dem Auge ist noch keine Phasenseparation sichtbar (Abb. 11.20 (a)). Gegenlichtaufnahmen bestätigen ebenfalls die Zunahme der Transmission in unteren Küvettenbereich (Abb. 11.20 (b)).

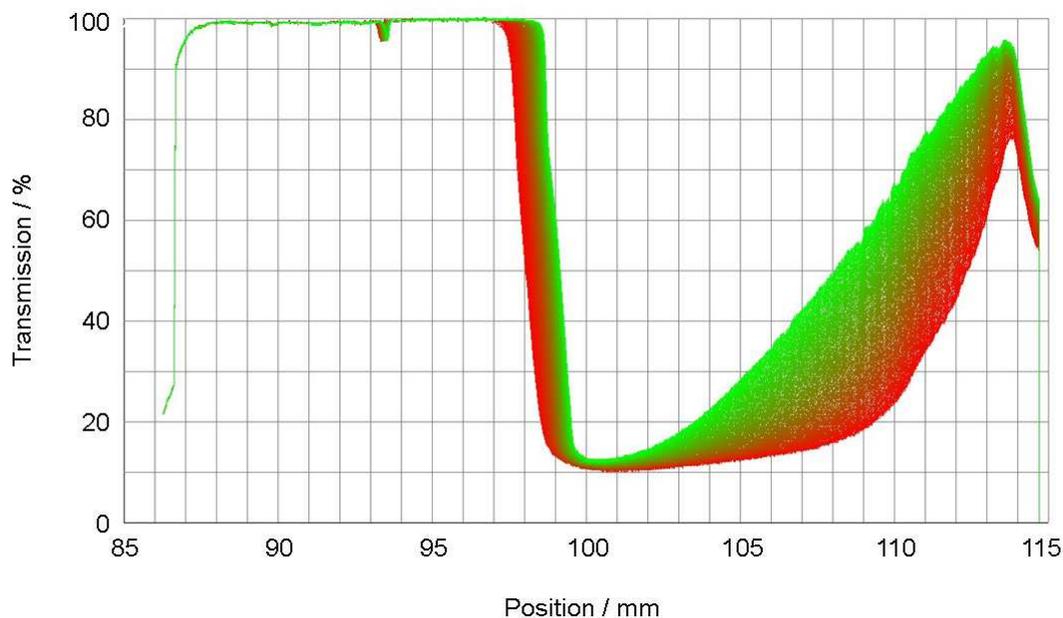


Abbildung 11.19: W/O 3. Transmissionsprofil nach ca. 115 h bei 930 g. Die Ölphase ist auf Grund mehrerer aufeinander folgender Messungen zur Verlängerung der Messzeit nicht vollständig abgebildet.

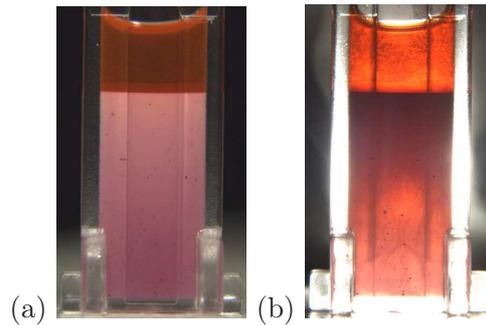


Abbildung 11.20: W/O 3. (a) Die dicht gepackten Wassertropfen und die verarmte kontinuierliche Phase werden visuell als Emulsion wahrgenommen, (b) bei Gegenlicht wird sichtbar, dass die untere Emulsionsphase transparenter ist.

Nach langer Messzeit kommt es zur Ausbildung einer Wasserphase (Abb. 11.21).



Abbildung 11.21: W/O 3. Am Küvettenboden ist die Ausbildung einer Wasserphase zu erkennen. Der Schleier in der Ölphase wurde durch nicht sofortiges Fotografieren nach dem Ende der Messung hervorgerufen.

Der Emulgator ist in den untersuchten Emulsionen sehr wirksam. Das Auftreten von Schrumpfsynärese ist für die Phasenseparationen verantwortlich.

11.4.2 Theorie der Entmischung

Wird eine kosmetische Emulsion einem Zentrifugalkraftfeld ausgesetzt, wirkt die aufgebene Kraft als Porenüberdruck in der kontinuierlichen Phase. Die Geschwindigkeit der Freisetzung dieser ist abhängig von der Durchlässigkeit der Matrix, den geometrischen Abmessungen der Probe und der Viskosität der kontinuierlichen Phase.

Die kontinuierliche Phase beginnt sich zum Meniskus bzw. Küvettenboden (je nach Dichte) zu bewegen und wird als reine Phase abgeschieden. Dabei verengen sich die Porenzwischenräume und die Matrix schrumpft. Das Netzwerk erfährt eine Relativbewegung auf Grund des Phasenaustritts.

Mit Fortschreiten der Separation ändern sich die Druckverhältnisse in der Emulsion. Der Porenüberdruck in der kontinuierlichen Phase sinkt im Gegenzug steigt der Tropfendruck, der die

Tropfen verformt. Durch diese Deformation wird ebenfalls kontinuierliche Phase aus den Poren gepresst.

Eine Phasenseparation findet so lange statt, bis die Kräfte nicht mehr ausreichen, um die kontinuierliche Phase aus den Kapillaren zu pressen.

11.5 Verdunstung

11.5.1 Am Meniskus auftretende Effekte

Die registrierte Wanderung des Meniskus, ohne erkennbare Abscheidung von Öl, setzt sich aus verschiedenen Effekten zusammen:

1. Begradigung des Meniskus
2. „Setzen“ der Emulsion durch Austrag von Luftblasen
3. Masseverlust während der Messung
 - Wasserdampfpermeation durch Polycarbonat
 - Verdunstung auf Grund undichter Stopfen
4. Wasseraufnahme von Polycarbonat
5. Längenänderung der Küvette

Die Größe der einzelnen Effekte werden bevorzugt an Messdaten einer O/W-Emulsion abgeschätzt. Eine O/W-Emulsion ist geeignet, da eintretende Entmischungseffekte am Küvettenboden und nicht am Meniskus auftreten.

1. Begradigung des Meniskus

Die Begradigung des Meniskus findet innerhalb der ersten Minuten während einer Messung statt und ist abhängig von der Viskosität der Probe, der Fließgrenze, sowie der Zentrifugalkraft. Bei hoher zeitlicher Auflösung kann diese Änderung sichtbar werden.

In folgendem Beispiel wurden in Zeitintervallen von 10 s die Veränderungen am Meniskus detektiert. Eine Begradigung ist visuell (Abb. 11.22) und in den Messdaten der Zentrifuge (Abb. 11.23) ersichtlich.

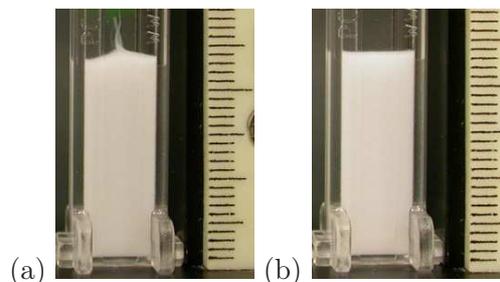


Abbildung 11.22: O/W 4. Begradigung des Meniskus. (a) Meniskus vor der Messung, (b) Meniskus nach der Messung (10 min bei 930 g).

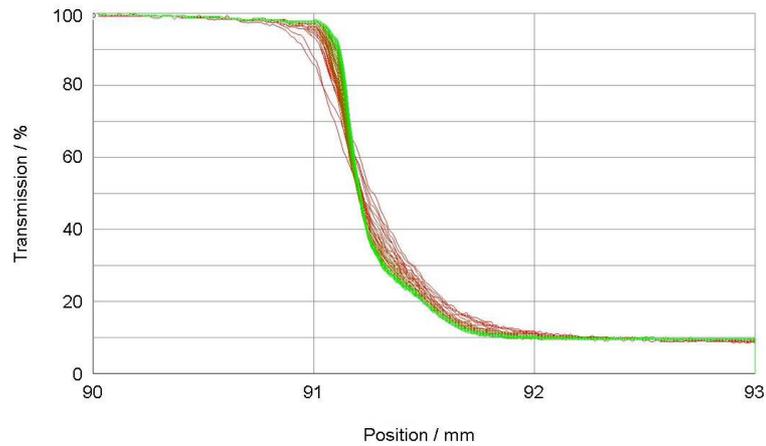


Abbildung 11.23: O/W 4. Die Begradigung des Meniskus ist nach 8 min bei 930 g für die im Beispiel gezeigte O/W-Emulsion abgeschlossen.

Die Emulsion wird über den gesamten Küvettenquerschnitt gleichmäßig verteilt. Nach ca. 8 min ist der Vorgang abgeschlossen; die Begradigung verursacht eine Verschiebung des Meniskus um ca. 0,025 mm bei 50 % Transmission.

2. „Setzen“ der Emulsion durch Austrag von Luftblasen

Eine weitere Verschiebung des Meniskus wird durch den Austrag vorhandener Luftblasen verursacht. Der Luftblaseneintrag während der Befüllung ist nicht erwünscht; lässt sich mit steigender Viskosität oder vorhandener Fließgrenze der Emulsion jedoch nicht gänzlich vermeiden. Die Austragsgeschwindigkeit hängt von der Viskosität, der Fließgrenze und der Zentrifugalkraft ab. In Abb. 11.24 und 11.25 wird dieser Effekt verdeutlicht.

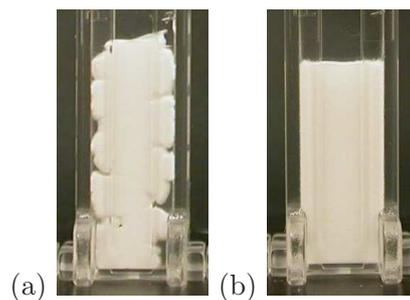


Abbildung 11.24: W/O 4. Vor (a) und nach (b) der Messung bei 930 g, 44 min.

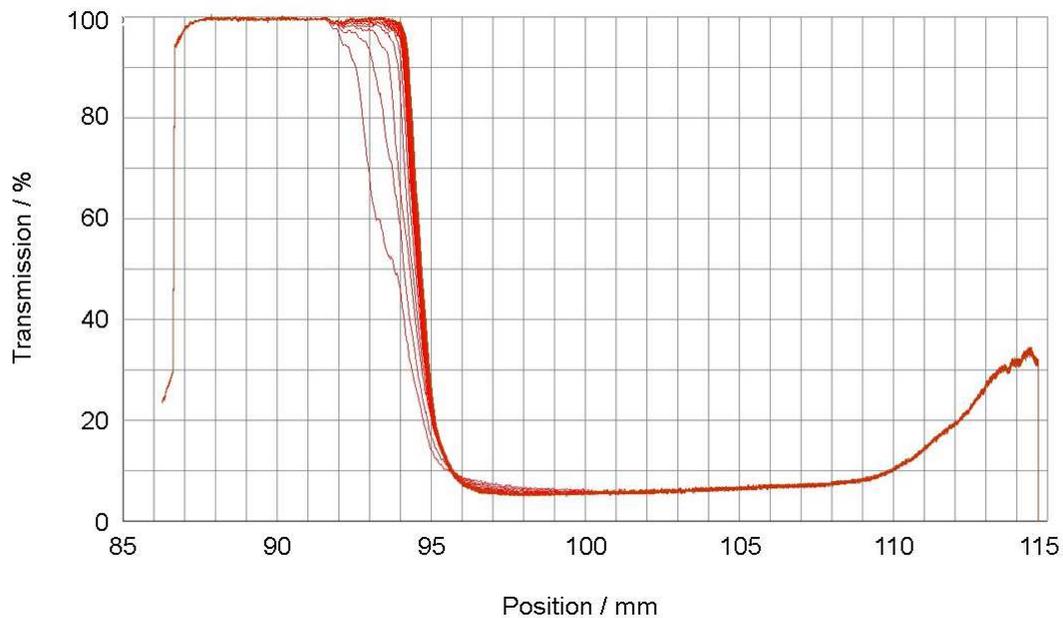


Abbildung 11.25: W/O 4. In dieser Abbildung sind die aufgezeichneten Transmissionsprofile bis 600 s bei 930 g dargestellt. An der Überlagerung der Signale ist zu erkennen, dass der Austrag der Luftblasen für die im Beispiel gezeigte W/O-Emulsion abgeschlossen ist.

Der Austrag der Luftblasen ist nach 600 s bei 930 g abgeschlossen. Bei niedrigen Zentrifugalkräften findet kein vollständiger Austrag der Luftblasen in Folge einer vorhandenen Fließgrenze statt (Abb. 11.26). Eine Entmischung trat bereits auf, verdeutlicht durch Zwickelflüssigkeit am Küvettenrand.

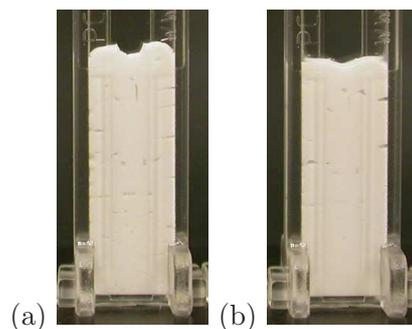


Abbildung 11.26: W/O 4. Vor (a) und nach (b) der Messung bei 230 g, 21 h und 12 min. Die Zentrifugalkräfte waren zu gering um alle Luftblasen auszutragen. Ein „Setzen“ der Emulsion, sowie eine Begradigung des Meniskus fanden nicht vollständig statt. Eine Entmischung der Emulsion fand bereits statt, erkennbar an der vorhandenen Zwickelflüssigkeit.

3. Masseverlust während der Messung

Der auftretende Masseverlust während einer Messung von 21 h und 12 min beträgt ca. 5,5 mg für die untersuchten Muster der O/W 4. Er wurde durch Wägung bestimmt.

Dieser Verlust setzt sich aus zwei Effekten zusammen:

- Wasserdampfpermeation durch Polycarbonat
- Verdunstung auf Grund undichter Stopfen

Wasserdampfpermeation durch Polycarbonat

Die Menge des Wasserdampfes, die während der Messung durch die Küvette entweicht, kann mit Gl. 11.1 (Franck (1996)) berechnet werden.

$$V = P \cdot \frac{A \cdot t \cdot \Delta p_w}{d} \quad (11.1)$$

Dabei ist P der Permeationskoeffizient in $\frac{g \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot bar}$ gekennzeichnet durch die unter Normbedingungen gemessene Wasserdampfmenge V in g, die bei einer Küvettendicke d in cm je Probenfläche A in cm^2 , je Zeit t in s und einer Wasserdampfpartialdruckdifferenz Δp_w in bar durch die Küvette im stationären Zustand hindurch tritt.

Zur Bestimmung des Permeationskoeffizienten wird nach DIN 53122 an der Feuchtseite meist Luft unter 296 K (23 °C) und 1 bar mit einer relativen Feuchte von 85 % eingestellt, das bedeutet einen Wasserdampfpartialdruck $p_w, 23^\circ C, \varphi^* = 0,85 = 0,0197 \text{ bar}$ (Franck (1996)); die Gegenseite ist praktisch trocken (Franck (1996)), d.h. $p_{w, \text{außen}} = 0$.

Für Polycarbonat ist eine Wasserdampfdurchlässigkeit WDD_{PC} von $4 \frac{g}{m^2 \cdot d}$ bei 23 °C und 25 μm Foliendicke (Franck (1996)) gegeben. Aus Umformung der Gl. 11.1 ergibt sich der Permeationskoeffizient $P_{23^\circ C}$ nach Gl. 11.2 mit $\Delta p_w = p_w, 23^\circ C, \varphi^* = 0,85 - p_{w, \text{außen}} = p_w, 23^\circ C, \varphi^* = 0,85$ und $d = 0,13 \text{ cm}$ zu $5,9 \cdot 10^{-10} \frac{g \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot bar}$.

$$P_{23^\circ C} = \frac{V \cdot d}{A \cdot t \cdot \Delta p_w} = WDD_{PC} \cdot \frac{d}{\Delta p_w} \quad (11.2)$$

$$P_{23^\circ C} = 4 \frac{g}{10^4 cm^2 \cdot (24 \cdot 3600 s)} \cdot \frac{25 \cdot 10^{-4}}{0,0197 bar} = 5,9 \cdot 10^{-10} \frac{g \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot bar}$$

Zur Berechnung der permeierten Wasserdampfmenge nach Gl. 11.1 ist mit Δp_w die Differenz der Wasserdampfpartialdrücke zwischen dem Inneren und dem Äußeren der PC-Küvette erforderlich.

Es wird angenommen, dass in der Temperierkammer der Zentrifuge (außen) ein Druck von 1 bar und eine Temperatur von 40 °C herrschen. Im Inneren der Küvette herrschen ebenfalls 40 °C; auf Grund der Zentrifugalkraft jedoch ein erhöhter Druck. Der Einfluss der Temperaturerhöhung kann nach Ahlhaus (1997), siehe Gl. 11.8, abgeschätzt werden.

Durch die Erhöhung des Gesamtdrucks durch die Zentrifugalkraft steigt der Wasserdampfpartialdruck im Inneren. Zur Abschätzung dieses Einflusses wird zunächst der maximal in der Küvette (am Boden) bei den Messungen auftretende Druck abgeschätzt:

$$p_{max} = \rho_e \cdot z \cdot g \cdot (r_B - r_M) \quad (11.3)$$

$$p_{max} = 10^3 \frac{kg}{m^3} \cdot 1140 \cdot 10 \frac{m^2}{s} \cdot (0,1135 - 0,0925)m = 2,39 \text{ bar}$$

Mit $\rho_e = 1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $z = 1140 \text{ g}$, $g = 10 \text{ m/s}^2$, $r_B = 0,1135 \text{ m}$ und $r_M = 0,0925 \text{ m}$ erhält man aus Gl. 11.3 $p_{max} = 2,39 \text{ bar}$.

Nach Schmidt (1977) oder Baehr (1984) ist der Einfluss des Gesamtdrucks auf den Wasserdampfpartialdruck bis zu moderaten Drücken ($\leq 10 \text{ bar}$) vernachlässigbar.

Will man den Einfluss (in guter Näherung) berechnen, kann Gl. 11.4 (Schmidt (1977)), die das Gas-/ Flüssigkeitsgleichgewicht beschreibt, herangezogen werden.

$$f_{oi}^L = p_{ois} \cdot \varphi_{ois} \cdot \exp \int_{p_{ois}}^p \frac{V_{oi}^L}{RT} dp \quad (11.4)$$

Darin kennzeichnen die Indices „oi“ einen Reinstoff, „i“ die Komponente i im Gemisch, „s“ bedeutet Satttdampfzustand, „L“ steht für flüssige und „G“ für Gasphase. Weiterhin beschreiben „f“ die Fugazität und „ φ “ den Fugazitätskoeffizienten (φ gibt die Abweichung vom Idealverhalten wider). V_{oi}^L ist das Molvolumen in der flüssigen Phase. Die Exponentialfunktion in Gl. 11.4 ist die so genannte Poynting Korrektur. Sie beschreibt den Druckeinfluss und spielt nur bei höheren Drücken eine Rolle. Mit $f_{oi}^L = f_i^G = p_i \cdot \varphi_i$ folgt aus Gl. 11.4:

$$p_i = \frac{\varphi_{ois}}{\varphi_i} \cdot p_{ois} \cdot \exp \int_{p_{ois}}^p \frac{V_{oi}^L}{RT} dp \quad (11.5)$$

Gl. 11.5 lässt sich vereinfachen. Setzt man das Verhältnis $\varphi_{ois}/\varphi_i = 1$, d.h. nimmt man an, dass die Abweichung vom idealen Verhalten des Wasserdampfes im Gemisch ähnlich des reinen Wasserdampfes beim Sättigungszustand ist und lässt die geringe Druckabhängigkeit des Molvolumens des flüssigen Wassers ($\ll 1 \%$ bei den betrachteten Drücken (Baehr (1984))) außer Acht, erhält man:

$$p_i = p_{ois} \cdot \exp \left[V_{oi}^L \int_{p_{ois}}^p \frac{1}{RT} dp \right] \quad (11.6)$$

Für Wasser bei 23 °C ergibt sich laut Gl. 11.6 mit

$p_{w, s, 23^\circ\text{C}} = 2809 \text{ Pa}$ (Berber *et al.* (1981)), $T = 296 \text{ K}$, $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$, $M_w = 18 \text{ g/mol}$,
 $\rho_w, 23^\circ\text{C} = 997,5 \text{ kg/m}^3$ (siehe Fußnote⁶) und $V_{w, 23^\circ\text{C}}^L = \frac{M_w}{\rho_w, 23^\circ\text{C}} = 1,805 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$:

$$p_{w, 23^\circ\text{C}, 2,39 \text{ bar}} = p_{w, s, 23^\circ\text{C}} \cdot \exp \left[\frac{V_{w, 23^\circ\text{C}}^L \cdot (p_{max} - p_{w, s, 23^\circ\text{C}})}{R \cdot T} \right] \quad (11.7)$$

$$p_{w, 23^\circ\text{C}, 2,39 \text{ bar}} = 2809 \text{ Pa} \cdot 1,0017$$

Die Poynting-Korrektur (Einfluss des Drucks) ist 1,0017 und somit bedeutungslos.

Für die eingesetzten PC-Küvetten mit $A = 5,1 \text{ cm}^2$, $d = 0,13 \text{ cm}$, einer Messdauer von $t = 21 \text{ h}$ und $12 \text{ min} = 76320 \text{ s}$, $\Delta p_w = p_{w, 23^\circ\text{C}, 2,39 \text{ bar}} = 0,028 \text{ bar}$ und $P_{23^\circ\text{C}} = 5,9 \cdot 10^{-10} \frac{\text{g}\cdot\text{cm}}{\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{bar}}$ (aus Gl. 11.2) permeiert nach Gl. 11.1 eine Wasserdampfmenge von:

$$V_{23^\circ\text{C}, 2,39 \text{ bar}} = 0,050 \text{ mg}$$

Mit der Annahme, dass die Permeation der Arrhenius-Beziehung gehorcht (Ahlhaus (1997)), ist die Permeation bei 40 °C und 2,39 bar abschätzbar (Gl. 11.8). Sie beträgt:

$$V_{40^\circ\text{C}, 2,39 \text{ bar}} = V_{23^\circ\text{C}, 2,39 \text{ bar}} \cdot e^{\frac{313\text{K}}{296\text{K}}} \quad (11.8)$$

$$V_{40^\circ\text{C}, 2,39 \text{ bar}} = \underline{0,144 \text{ mg}}$$

Verdunstung auf Grund undichter Stopfen

Die Verdunstung von Wasserdampf aus der Küvette, ohne Vorhandensein eines Stopfens, kann mit Hilfe des Fick'schen Gesetzes (Gl. 11.9) berechnet werden. Folgende Umformungen und Nebenrechnungen (NR) sind dazu notwendig:

$$\dot{N} = -\delta_{12} \cdot \rho_m \cdot A_I(s) \cdot \frac{dy}{ds} + \dot{N} \cdot y \quad (11.9)$$

$$\dot{N} \cdot (1 - y) = -\delta_{12} \cdot \rho_m \cdot A_I(s) \cdot \frac{dy}{ds} \quad (11.10)$$

$$\frac{ds}{A_I(s)} = \frac{-\delta_{12} \cdot \rho_m}{\dot{N}} \cdot \frac{dy}{1 - y} \quad (11.11)$$

$$\int_0^L \frac{ds}{A_I(s)} = \frac{-\delta_{12} \cdot \rho_m}{\dot{N}} \cdot \int_{y^*}^{y^\infty} \frac{dy}{1 - y} \quad (11.12)$$

⁶ www.wissenschaft-technik-ethik.de

NR 1: Lösung des Integrales.

$$\int_0^L \frac{ds}{A_I(s)} = \int_0^L \frac{ds}{l \cdot b} = \frac{1}{l \cdot b} \int_0^L ds = \frac{1}{l \cdot b} [s]_0^L = \frac{L}{l \cdot b} \quad (11.13)$$

NR 2: Lösung des Integrales.

$$\int_{y^*}^{y^\infty} \frac{dy}{1-y} = [\ln(1-y)]_*^\infty = \ln(1-y^\infty) - \ln(1-y^*) = \ln\left(\frac{1-y^\infty}{1-y^*}\right) \quad (11.14)$$

Einsetzen der Ergebnisse aus den Nebenrechnungen 1 und 2 in Gl. 11.12 und Umformung:

$$\dot{N} = -\delta_{12} \cdot \rho_m \cdot \frac{l \cdot b}{L} \cdot \ln\left(\frac{1-y^\infty}{1-y^*}\right) \quad (11.15)$$

Weiterhin sind folgende Nebenrechnungen notwendig:

NR 3: Ermittlung der molaren Dichte aus dem idealen Gasgesetz.

$$p_u = \rho_m \cdot R \cdot T \quad \rightarrow \quad \rho_m = \frac{p_u}{R \cdot T} \quad (11.16)$$

NR 4: Ermittlung der Molenbrüche von Wasserdampf in der Emulsion und in der Umgebung.

$$p_i = y \cdot p_u \quad \rightarrow \quad y = \frac{p_i}{p_u} \quad (11.17)$$

Einsetzen der Ergebnisse aus den Nebenrechnungen 3 und 4 in 11.15:

$$\dot{N} = -\delta_{12} \cdot \frac{p_u}{R \cdot T} \cdot \frac{l \cdot b}{L} \cdot \ln\left(\frac{1 - \frac{p_{w,\infty}}{p_u}}{1 - \frac{p_{w,*}}{p_u}}\right) \quad (11.18)$$

Während der Messung gelten folgende Bedingungen:

$b = 2,3 \text{ mm}$, $l = 8,5 \text{ mm}$, $L = 52,5 \text{ mm}$, $T_u = T_w = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{w,*} = p_{w,40^\circ\text{C}} = 0,0737 \text{ bar}$ (Baehr (1984)), $p_{w,\infty} = 0 \text{ bar}$, $p_{u,40^\circ\text{C}} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $\delta_{12;40^\circ\text{C}} = 28 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (Landolt & Börnstein (1988)) und $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

Nach Gl. 11.18 ergibt sich ein molarer Stoffstrom von:

$$\dot{N} = 3,07 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

Die Anzahl der Mole, die während einer Messung von 21 h und 12 min verdunsten ergibt sich aus Gl. 11.19 zu:

$$n = \dot{N} \cdot t = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (11.19)$$

Das entspricht einer Masse, bei $M_w = 18 \text{ g/mol}$, von:

$$m = n \cdot M_w = \underline{42 \text{ mg}} \quad (11.20)$$

Der Masseverlust an Wasserdampf, ohne Berücksichtigung der Querschnittsveränderung (siehe technische Zeichnung, Anhang B.3, Abb. B.4) und Abdeckung durch einen Stopfen, beträgt 42 mg. Die Nutzung eines Stopfens verringert die Verdunstung. Wie eingangs erwähnt, beträgt der Gesamtmasseverlust (bestimmt durch Wägung) 5,5 mg. Nach Abzug der Wasserdampfpermeation von 0,144 mg beträgt die Verdunstung durch einen undichten Stopfen ca. 5,356 mg.

Für Glas-Küvetten wurde ebenfalls der Masseverlust durch Wägung bestimmt. Er beträgt durchschnittlich 1 mg (0,5 % der Probe) gegenüber 5,5 mg (1,4 % der Probe) bei PC-Küvetten. Für beide Küvettentypen werden die selben Stopfen verwendet. Ein Vergleich der Küvettenquerschnitte im Bereich der Verschließung zeigt, dass Glas-Küvetten mit 10,3 mm einen geringeren Querschnitt aufweisen als PC-Küvetten (10,6 mm). Zudem wird die Verdunstung bei PC-Küvetten durch eine höhere Rauigkeit und dadurch verminderte Dichtwirkung des Stopfens gefördert (Tab. 11.6).

Tabelle 11.6: Vergleich der Küvettenquerschnitte und der Rauigkeit im Bereich des Stopfens.

	<i>PC</i>	<i>Glas</i>
Durchmesser	10,55 mm	10,30 mm
Rauigkeit	0,19 μm	0,01 μm

Der Masseverlust ist bei PC-Küvetten auf die Undichtigkeit des Stopfens zurückzuführen. Versuche, die Dichtigkeit des Stopfens zu erhöhen scheiterten (Anhang A.1).

Durch Masseverlust bedingte Höhenänderung in der Küvette

Die durch den Masseverlust an Wasserdampf bedingte Reduktion der Füllhöhe beträgt 0,281 mm laut Gl. 11.21.

$$V_m = \frac{m}{\rho_w} = b \cdot l \cdot h \quad (11.21)$$

4. Wasseraufnahmefähigkeit von Polycarbonat

Die Wasseraufnahmefähigkeit von Polycarbonat beträgt 0,35 % in vier Tagen (Carlowitz (1995)). Da die Küvette nicht vollständig mit Emulsion befüllt ist und nicht zu 100 % Wasser in der Emulsion enthalten ist, ist dieser Effekt nicht eindeutig abzuschätzen. Zudem würde das entzogene Wasser nicht das Gewicht der Küvette, sondern nur die Einfüllhöhe ändern.

Das durchschnittliche Leergewicht des Küvettenabschnitts, in dem sich die Emulsion befindet, beträgt ca. 1150 mg. Dieser Abschnitt nimmt in vier Tagen ca. 4 mg Wasser auf. Nach einem Tag, in dem die Probe in der Küvette temperiert wird und relaxiert, findet die Messung mit einer Dauer von 21 h und 12 min statt. Es wird angenommen, dass die Wasseraufnahme von PC

eine Sättigungsfunktion ist und daher der Großteil (ca. 1/2) der Wasseraufnahme am ersten Tag erfolgt. Am zweiten, den Messungen beeinflussende, Tag werden ca. 1/4 der ursprünglich vorliegenden Wassermenge aufgenommen. Dies bedeutet eine Einlagerung von 1 mg bzw. entspricht einer Höhenänderung von 0,051 mm.

5. Längenänderung der Küvette

In der Zentrifuge wirkt während der Messung im Küvettenquerschnitt lt. Gleichung 11.22

$$\sigma_K = \frac{F}{A_Q} = \frac{m_{ges} \cdot z \cdot g}{A_Q} \quad (11.22)$$

näherungsweise eine Spannung von ca. 1,5 MPa bei 1140 g am Küvettenboden, $m_{ges} = 0,0045 \text{ kg}$ und $A_Q = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$.

Im Gültigkeitsbereich des Hookeschen Gesetzes (Gl. 11.23) mit $E_{PC} = 2,2 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$

$$\sigma_K = \epsilon_K \cdot E_{PC} \quad (11.23)$$

beträgt die Deformation der Küvette ca. 0,07 %, die bei Einwirken der Kraft auftritt (Abb. 11.27).

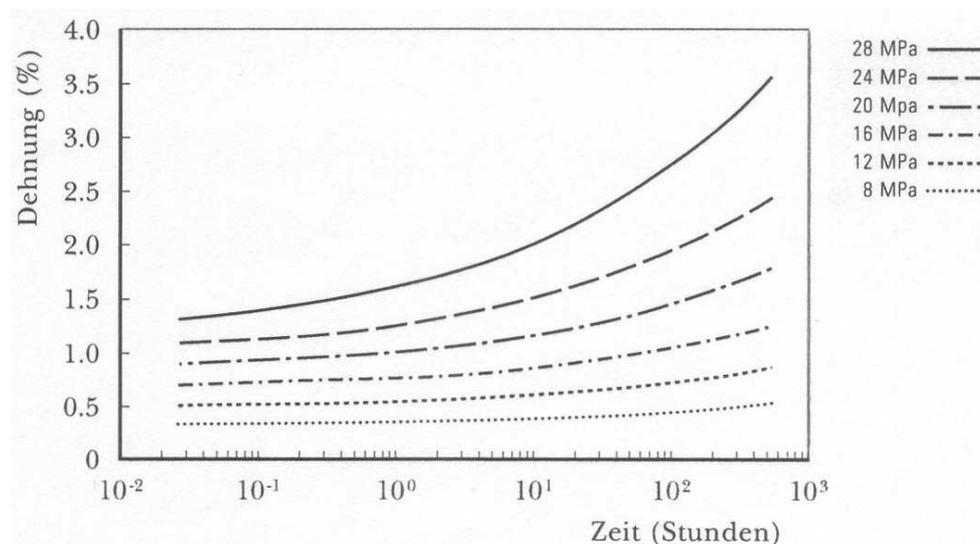


Abbildung 11.27: Kriechverhalten von Polycarbonat bei 23°C⁷.

Eine Beeinflussung der Messwerte ist nicht gegeben, da die Spannung mit 1,5 MPa gering und die Messdauer von 21 h und 12 min relativ kurz (Vergleich Abb. 11.27) ist. Ein Fließen bei längeren Messzeiten würde Auswirkungen auf die Ergebnisse haben. Untersuchungen bei einer

⁷ Gelyo[®] Profil, GE Plastics

Langzeitmessung von 63,5 h (O/W 3) zeigen in der detektierten Verdunstungsgeschwindigkeit keine Veränderungen im gesamten Messbereich auf (Tab. 11.7). Ein Fließen der Küvetten würde sich in einer Erhöhung der Verdunstungsgeschwindigkeit zeigen.

Tabelle 11.7: Verdunstungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Messdauer bei 40 °C.

Bereich in s	\bar{w}_{sed} in $\mu m/s$
40.000 - 80.000	49,4
80.000 - 120.000	52,0
120.000 - 160.000	50,9

Ein Fließen auf Grund erhöhter Temperatur von 40 °C ist nicht zu erwarten. Die Deformation der Küvette nach dem Start der Messung hat keinen Einfluss auf die Messergebnisse.

Zusammenfassung

Bei einer Messung nach Methode Kap. 9.6 mit 930 g und einer Messzeit von 21 h und 12 min wurde eine mittlere Verschiebung des Meniskus von ca. 0,370 mm bei den untersuchten Mustern festgestellt.

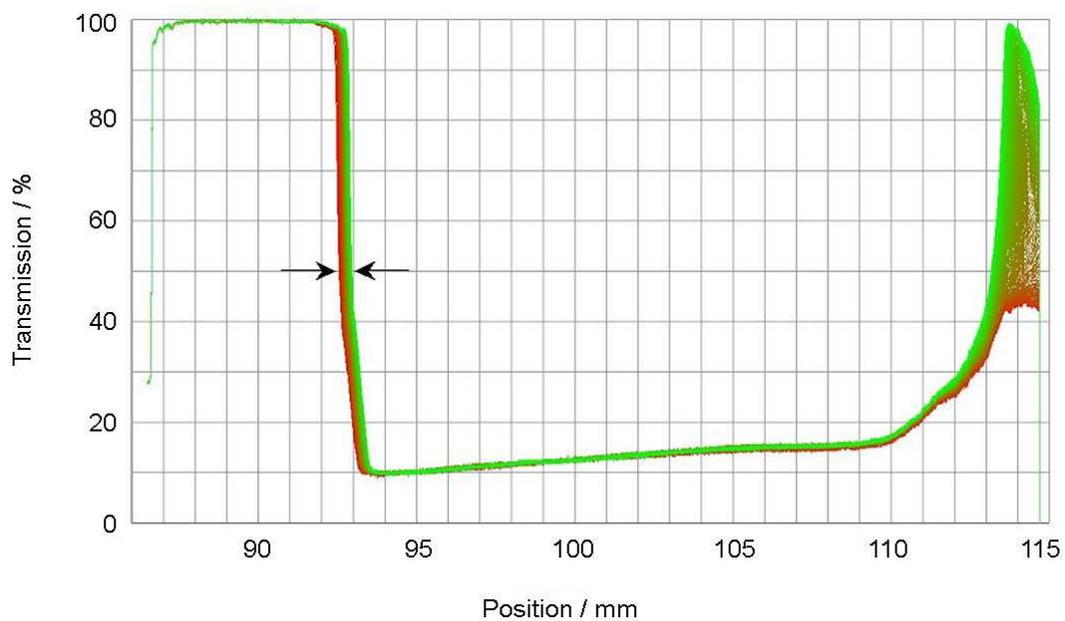


Abbildung 11.28: O/W 4. In dieser Abbildung sind die aufgezeichneten Transmissionsprofile nach 21 h und 12 min bei 930 g dargestellt. Am Meniskus ist eine deutliche Wanderung der Phasengrenze auf Grund des Masseverlusts zu erkennen. Sie beträgt 0,370 mm.

Die am Meniskus wirkenden Effekte und deren Auswirkung werden nachfolgend zusammenfassend dargestellt:

Tabelle 11.8: Zur Positionsänderung des Meniskus beitragende Effekte bei einer Messdauer von 21 h und 12 min.

<i>Ereignis</i>	<i>Höhenänderung d / mm</i>
Verschiebung des Meniskus in 21 h, 12 min	$0,370 \pm 0,017$ ⁸
Begradigung des Meniskus	0,000
„Setzen“ der Emulsion	0,000
Masseverlust, gesamt	0,281
Wasseraufnahmefähigkeit von PC	0,051
Längenänderung der PC-Küvette	0,000
Summe der Effekte am Meniskus	0,332

Die Abschätzung der auftretenden Effekte am Meniskus ergibt eine geringere Höhenänderung als die während der Messung tatsächlich registrierte Wanderung der Phasengrenze. Diese Differenz (ca. 10 %) ergibt sich auf Grund der groben Abschätzung der Wasseraufnahmefähigkeit von Polycarbonat.

Die Begradigung des Meniskus, ein „Setzen“ der Emulsion durch Austrag von Luftblasen und das Kriechen der Küvette beeinflussen das Messergebnis nicht, da diese Vorgänge sofort nach dem Start der Messung stattfinden und innerhalb weniger Minuten abgeschlossen sind. Die erste Messwertaufnahme erfolgt 5 min nach dem Start der Zentrifuge.

Diese Abschätzung bestätigt, dass eine parallele Verschiebung des Meniskus nicht durch Entmischung, sondern durch eine Verdunstung verursacht wird.

11.5.2 O/W-Emulsionen

Bei O/W-Emulsionen zeigen sich stabilitätsbeeinflussende Prozesse immer am Küvettenboden. Am Meniskus auftretende Effekte werden überwiegend durch Verdunstungseffekte ausgelöst. Zur näheren Charakterisierung werden beispielhaft drei Emulsionen über den zur Verfügung stehenden Zentrifugalkraftbereich untersucht.

Eine Auswertung findet für alle Emulsionen im Bereich von 30.000 - 70.000 s bei 50 % Transmission statt.

⁸ Die Unschärfe der Positionsbestimmung des Meniskus resultiert aus der Auswertegenauigkeit des Diagramms von $\pm 0,01$ mm und der örtlichen Auflösung des Messgerätes von $\pm 0,007$ mm.

Tabelle 11.9: O/W 3. Auswirkung der Verdunstung auf die Entmischungsgeschwindigkeit.

<i>z-Zahl</i>	<i>Probe 1</i> \bar{w}_{sed} in $\mu\text{m/s}$	<i>Probe 2</i> \bar{w}_{sed} in $\mu\text{m/s}$
930	0,0050	0,0050
880	0,0052	0,0049
780	0,0053	0,0047
730	0,0051	0,0050
680	0,0048	0,0048
630	0,0049	0,0045
580	0,0050	0,0052
530	0,0051	0,0052
480	0,0047	0,0047
430	0,0045	0,0045
380	0,0044	0,0051
330	0,0045	0,0047
280	0,0047	0,0049
230	0,0041	0,0043
180	0,0044	0,0041
\emptyset	0,0048	0,0048
σ	0,0003	0,0003

Tabelle 11.10: O/W 4. Auswirkung der Verdunstung auf die Entmischungsgeschwindigkeit.

<i>z-Zahl</i>	<i>Probe 1</i> \bar{w}_{sed} in $\mu\text{m/s}$	<i>Probe 2</i> \bar{w}_{sed} in $\mu\text{m/s}$
930	0,0051	0,0053
830	0,0056	0,0053
730	0,0051	0,0051
630	0,0054	0,0062
530	0,0056	0,0051
430	0,0055	0,0058
330	0,0047	0,0050
230	0,0047	0,0050
130	0,0051	0,0051
30	0,0052	0,0050
\emptyset	0,0052	0,0053
σ	0,0003	0,0004

Tabelle 11.11: O/W 5. Auswirkung der Verdunstung auf die Entmischungsgeschwindigkeit.

z -Zahl	Probe 1 \bar{w}_{sed} in $\mu\text{m}/\text{s}$	Probe 2 \bar{w}_{sed} in $\mu\text{m}/\text{s}$
930	0,0057	0,0071
830	0,0063	0,0066
730	0,0056	0,0059
630	0,0054	0,0061
530	0,0059	0,0065
430	0,0063	0,0066
330	0,0083	0,0055
230	0,0058	0,0054
130	0,0063	0,0056
30	n.a.	n.a.
$\bar{\varnothing}$	0,0062	0,0061
σ	0,0009	0,0006

In Abb. 11.29 sind die resultierenden Entmischungsgeschwindigkeiten auf Grund der Verdunstung zusammenfassend dargestellt.

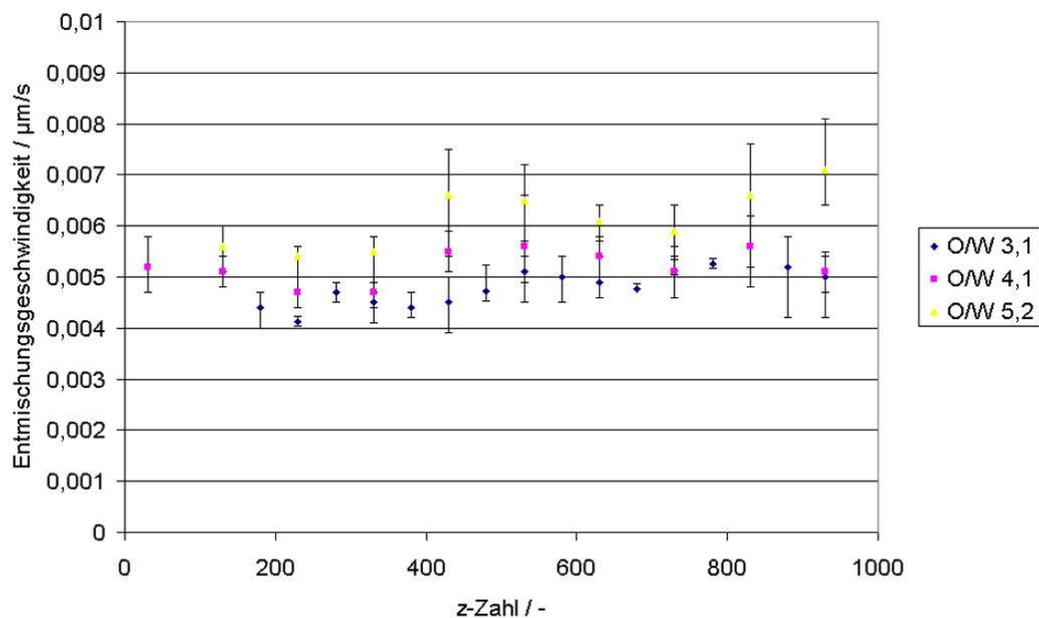


Abbildung 11.29: Verdunstung von O/W-Emulsionen.

Alle Versuche wurden bei einer konstanten Temperatur von 40 °C durchgeführt. Die Verdunstung ist, wie erwartet, von der Zentrifugalkraft unabhängig. Es gibt leichte Abweichungen zwischen den untersuchten Emulsionen, die auf unterschiedliche Anteile an flüchtigen Bestandteilen schließen lassen (Tab. 11.12).

Tabelle 11.12: Gegenüberstellung der leicht flüchtigen Bestandteile und der Verdunstungsgeschwindigkeiten der untersuchten Emulsionen.

<i>Emulsion</i>	<i>flüchtige Bestandteile in %</i>	<i>mittlere Verdunstungsgeschwindigkeit in $\mu\text{m}/\text{s}$</i>
O/W 3	73	0,0048
O/W 4	74	0,0052
O/W 5	83	0,0061

Die Verdunstungsgeschwindigkeit (zusammengesetzt aus den einzelnen Effekten siehe Tab. 11.8) beträgt im Mittel $0,0054 \mu\text{m}/\text{s}$. Bei einer Messung von 21 h und 12 min würde eine Verschiebung des Meniskus um $412 \mu\text{m}$ stattfinden. Dies stimmt mit der theoretisch ermittelten Verschiebung des Meniskus (Tab. 11.8) in etwa überein.

11.5.3 W/O-Emulsionen

Die Ermittlung der Verdunstung von W/O-Emulsionen ist nicht eindeutig, da die für W/O-Emulsionen charakteristische Entmischung im Bereich des Meniskus stattfindet und diese die Verdunstung überlagert. Eine Übersichtung mit Rizinusöl lieferte auf Grund auftretender Wechselwirkungen zwischen Ölfilm und Emulsion keine auswertbaren Ergebnisse.

Durch Analogieschlüsse soll die auftretende Verdunstung abgeschätzt werden.

Die Messung einer O/W-Emulsion (O/W 4) in einer Glas-Küvette zeigt keine Verdunstung (Abb. 11.30).

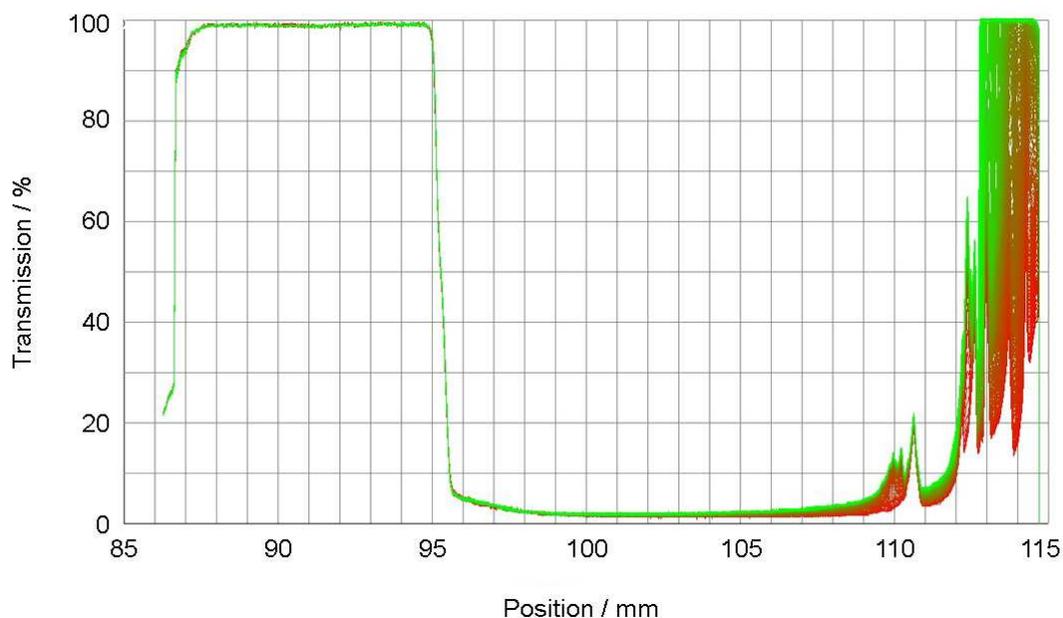


Abbildung 11.30: O/W 4. Keine Veränderung am Meniskus während einer Messdauer von 21 h und 12 min bei 930g.

Für PC-Küvetten ist die Verdunstung des getesteten Musters hinreichend bekannt; die Verdunstungsrate beträgt $0,0054 \mu\text{m}/\text{s}$. Mit Hilfe thermogravimetrischer Messungen wird die Verdunstung von O/W- und W/O-Emulsionen verglichen.

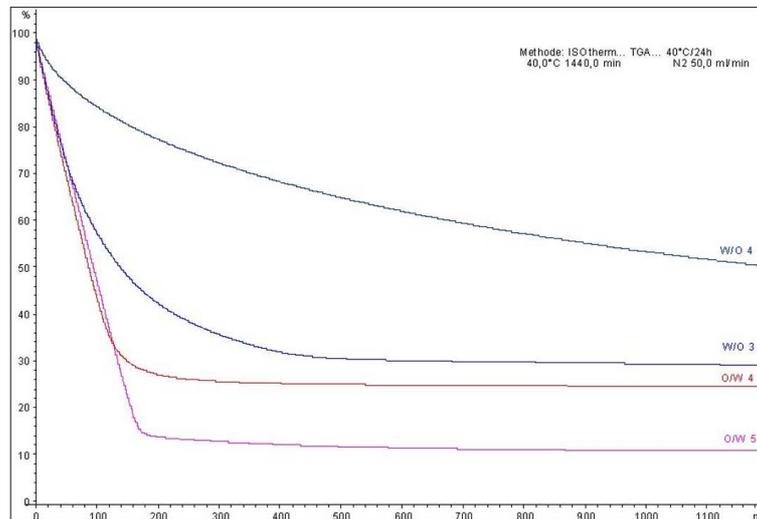


Abbildung 11.31: Verdunstungsgeschwindigkeit ausgewählter Emulsionen (W/O 3, W/O 4, O/W 4, O/W 5).

Wie in Abb. 11.31 ersichtlich, verdunsteten O/W-Emulsionen stärker als W/O-Emulsionen auf Grund der aus Wasser bestehenden äußeren Phase. Der Beginn der Verdunstungen bei den TGA-Messungen, der die Stärke der Verdunstung bei Messungen mit der Zentrifuge mit Stopfen widerspiegelt, sind vergleichbar. Eine Ausnahme bildet die W/O 4, die eine deutlich höhere Viskosität im Vergleich zu allen anderen getesteten Emulsionen aufweist.

Für W/O-Emulsionen kann ebenfalls eine Wanderungsgeschwindigkeit infolge der Verdunstung von $0,0054 \mu\text{m}/\text{s}$ zu Grunde gelegt werden. Die auftretende Verdunstung überlagert die detektierten Entmischungsgeschwindigkeiten einer separierenden Phase. Sobald ein separierter Ölfilm vorliegt, verschwindet der Einfluss gänzlich, da dann die Verschiebung der Phasengrenze zwischen der separierten Ölphase und der aufkonzentrierten Emulsion und nicht mehr die Effekte direkt am Meniskus betrachtet werden.

11.5.4 Zusammenfassung

Es muss nicht immer ein Flüssigkeitsabsatz sein, der für die Verschiebung der Phasengrenze am Meniskus verantwortlich ist. Auch Luft kann eine Verschiebung auslösen!

11.6 Variation der Zentrifugalkraft

Wie in Kap. 11.3 beschrieben, wurde die Abscheidung der kontinuierlichen Phase bei W/O- und O/W-Emulsionen beobachtet. Je nach Emulsionstyp wird die Ölphase am Meniskus aufgerahmt bzw. die Wasserphase am Küvettenboden abgeschieden.

In diesem Abschnitt wird das Verhalten von W/O- bzw. O/W-Emulsionen im Zentrifugalkraftfeld im zur Verfügung stehenden, messtechnischen Rahmen diskutiert (30 bis 930 g, Bezug auf Meniskus).

Mit Hilfe der Untersuchungen sollten folgende Fragen beantwortet werden:

- Wie läuft die Entmischung ab?
- Kann der Ablauf der Entmischung je Emulsionstyp verallgemeinert werden?
- Wie sind die Ergebnisse der Messungen auszuwerten bzw. zu interpretieren?
- Existiert ein zentrifugalkraftabhängiges Entmischungsverhalten und wie ist dieses Verhalten charakterisiert? Wird bei hohen Zentrifugalkräften die Emulsion abrupt zerstört oder entmischt sie gleichmäßig?
- Ist ein Zusammenhang zwischen der Entmischungsgeschwindigkeit und der Stabilität einer Emulsion erkennbar?
- Gibt es eine geeignete Zentrifugalkraft, die eine Durchführung von Routinemessungen erlaubt?

Die Daten wurden, so weit nicht anders angegeben, mit der Methode siehe Kap. 9 aufgenommen. Die Variation der Zentrifugalkraft erfolgte in der Regel über den zur Verfügung stehenden Bereich in 100-er Schritten zwischen 30 und 930 g.

11.6.1 W/O-Emulsionen

W/O-Emulsionen zeigen einen klassischen Emulsionsaufbau. Wassertropfen verschiedener Größen liegen, umhüllt von der Fettphase, dicht gepackt nebeneinander (Abb. 11.32).

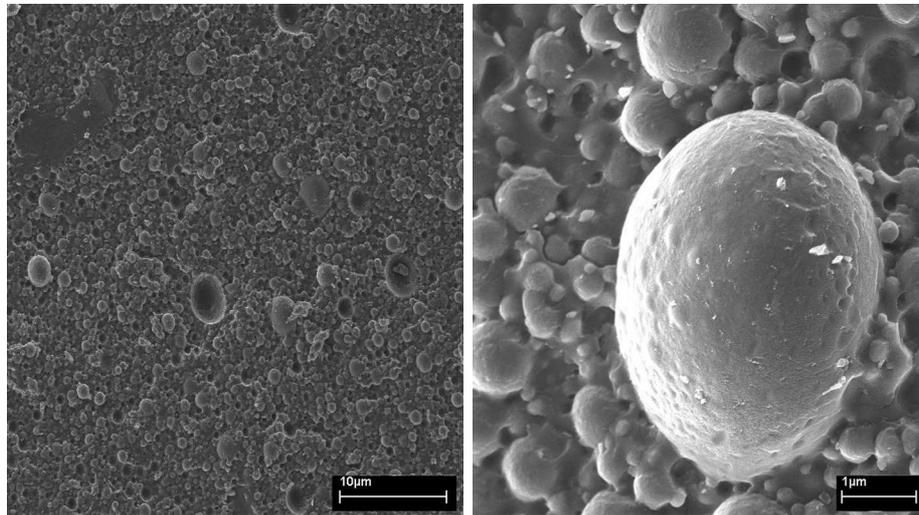


Abbildung 11.32: Klassischer Aufbau von W/O-Emulsionen am Beispiel der W/O 3. Wassertropfen verschiedener Größen liegen umhüllt von der Fettphase nebeneinander vor (Mikroskopie, Beiersdorf AG, Hamburg).

Zur Stabilisierung von W/O-Emulsionen werden Emulgatoren und Salze verwendet. Die Emulgatoren stabilisieren die gebildeten Tropfen. Die Salze haben die Aufgabe, die Dichten von Fett- und Wasserphase aneinander anzugleichen. Zusätzlich verdicken sie die Fettphase.

11.6.1.1 Entmischungsschema von W/O-Emulsionen

Für alle W/O-Emulsionen wurde ein charakteristisches Entmischungsschema festgestellt. Es besteht aus folgenden Schritten:

1. Auflösungsvermögen des Messgerätes (Abb. 11.33)
2. Verdunstung der Probe während der Messung (Abb. 11.34)
3. Ausbildung zweier Peaks (Abb. 11.35)
4. Vollständige Ausbildung des ersten Peaks, zweiter Peak entwickelt sich sehr langsam (Abb. 11.36)
5. Ausbreitung des ersten Peaks in Abszissen-Richtung und Ausbreitung des zweiten Peaks in Ordinaten-Richtung (Abb. 11.37)
6. Verschmelzung beider Peaks (Abb. 11.38)
7. Ausbreitung der zwei Peaks in Abszissen-Richtung, dabei Ausbildung des zweiten Peaks zu 100 % Transmission (Abb. 11.39)

Die auftretende Abscheidung wird auf Grund von Schrumpfsynärese (Ablauf siehe Kap. 11.4) hervorgerufen. Diese Schritte sind in den folgenden Darstellungen der Transmission in Abhängigkeit von der Position sowie der Position des Meniskus in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt (am Beispiel der W/O 1, Messparameter: 930 g, 63 h und 30 min soweit nicht anders angegeben):

Darstellung der Transmission in Abhängigkeit der Position

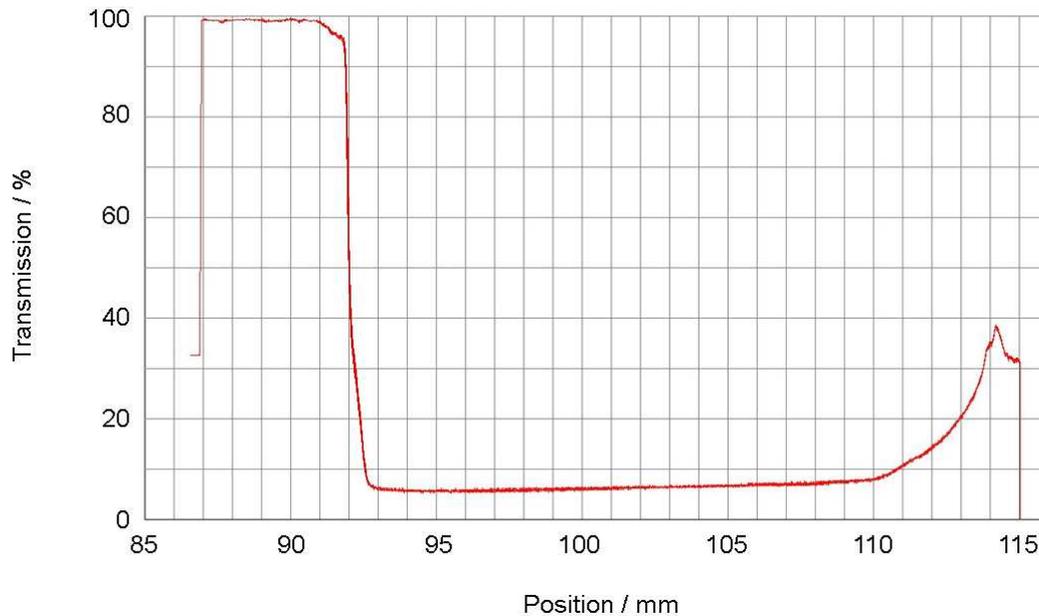


Abbildung 11.33: *Auflösungsvermögen des Messgerätes.* Bei W/O-Emulsionen sind Effekte am Meniskus zu erwarten (Kap. 11.3). Nach einer Dauer von zwei Stunden wurde noch keine Veränderung am Meniskus detektiert. Das bedeutet, dass sich die Emulsion zu diesem Zeitpunkt noch nicht verändert hat. Zum anderen wurde in Kap. 11.5 eine stetige Verdunstung der Emulsion festgestellt. Sie tritt unabhängig von der Messzeit auf. In dieser Abbildung wird daher die Auflösungsgrenze des Messgerätes widerspiegelt.

Ist die Emulsion sehr stabil, wird keine Entmischung, sondern nur die stattfindende Verdunstung detektiert. Das Auflösungsvermögen des Messgerätes zwischen zwei Punkten liegt bei $14 \mu\text{m}$. D.h. eine Verschiebung des Meniskus, hervorgerufen durch eine stattfindende Verdunstung mit ca. $0,0054 \mu\text{m}/\text{s}$, wird nach 43 min erfasst. Der Hersteller garantiert ab einer entmischten Phase von $100 \mu\text{m}$ Stärke die Messwerte.

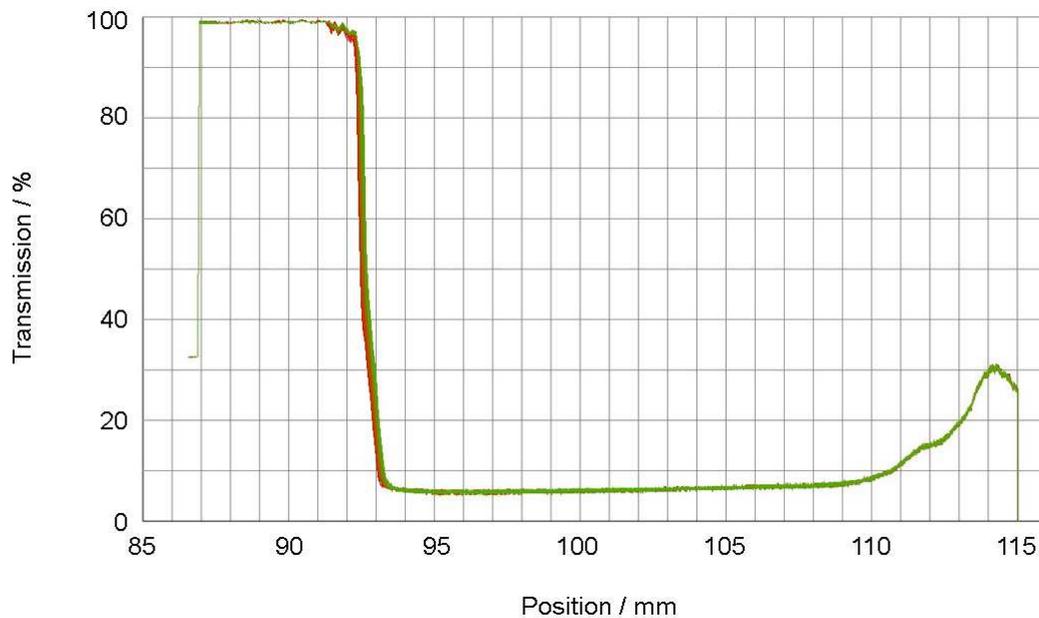


Abbildung 11.34: *Verdunstung der Probe während der Messung.* Nach Überschreitung der Auflösungsgrenze wird die stetig stattfindende Verdunstung vom Messgerät erfasst. Sie äußert sich durch eine Parallelverschiebung des Meniskus. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit liegt bei ca. $0,0054 \mu\text{m/s}$. Die untersuchte Probe ist zu diesem Zeitpunkt der Messung stabil (veranschaulicht an W/O 1, 430 g).

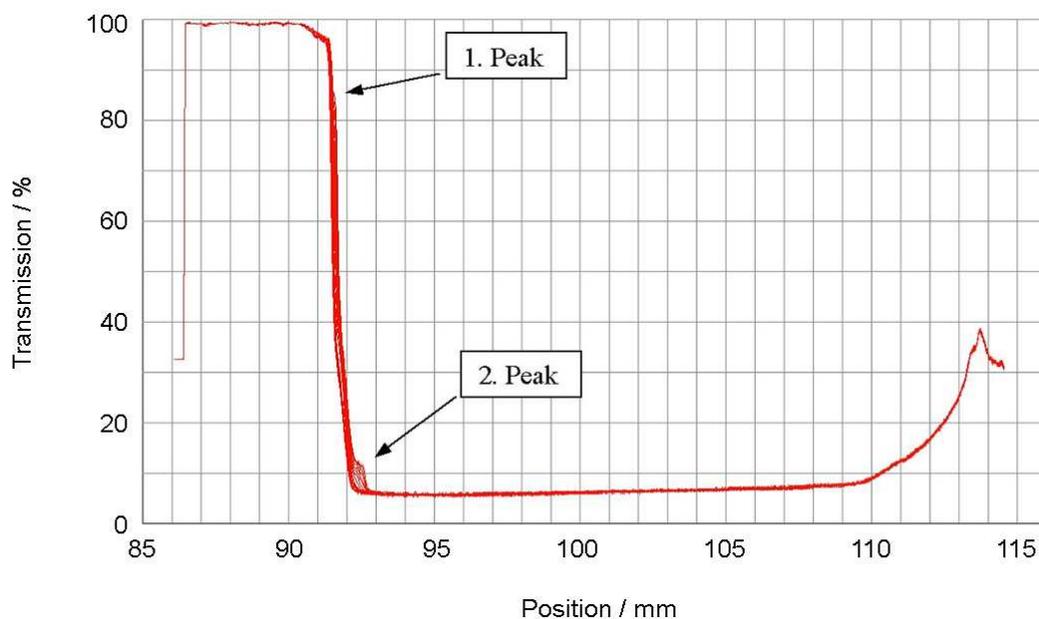


Abbildung 11.35: *Ausbildung zweier Peaks.* Eine beginnende Entmischung ist durch die Ausbildung zweier Peaks gekennzeichnet. Sie entstehen auf Grund einer bimodalen Tropfengrößenverteilung (Anhang B.4). Der erste Peak entsteht durch die Separation von Öl aus kleinen und großen Poren. Er verdeutlicht eine zügig entstehende Klarphase durch schnelles Anwachsen zu 100 % Transmission. Der zweite Peak wird durch den Ölaustrag aus kleinen Poren hervorgerufen.

11.6 Variation der Zentrifugalkraft

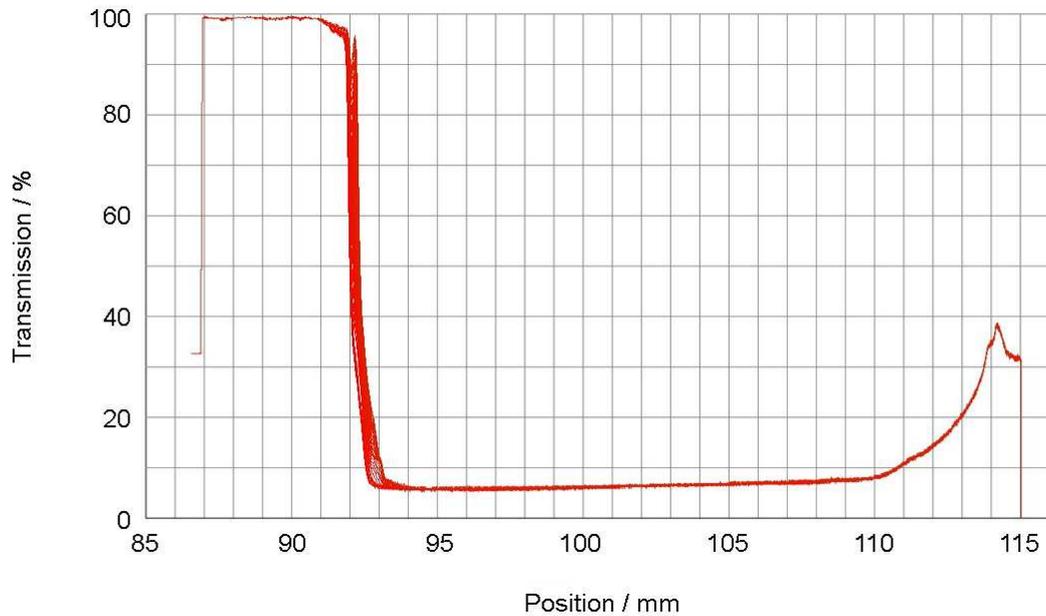


Abbildung 11.36: *Vollständige Ausbildung des ersten Peaks; zweiter Peak entwickelt sich langsam.* Die Abscheidung von Öl aus großen Poren schreitet voran. Es bildet sich ein vollständiger Ölfilm am Meniskus aus (verdeutlicht durch 100 % Transmission). Bei kleineren Poren sind höhere Kräfte notwendig, um die Porenflüssigkeit herauszupresen. Die Freisetzung von Öl ist daher bei kleinen Poren langsamer, gekennzeichnet durch einen kleinen Peak bei niedriger Transmission.

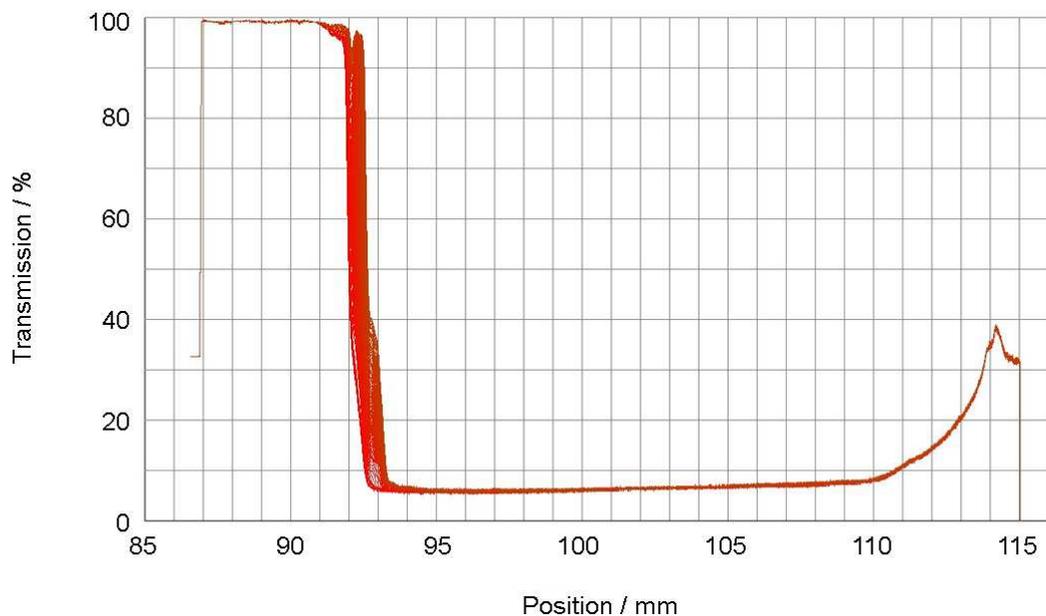


Abbildung 11.37: *Ausbreitung des ersten Peaks in Abszissen-Richtung und Ausbreitung des zweiten Peaks in Ordinaten-Richtung.* Die Abscheidung von Öl aus großen und kleinen Poren schreitet weiter voran, gekennzeichnet durch die Ausbreitung des ersten Peaks in Abszissen-Richtung. In dieser Abbildung wird deutlich, dass der Anteil des Austrags aus kleineren Poren den der größeren überwiegt, verdeutlicht durch ein schnelleres Anwachsen des zweiten Peaks in Ordinaten-Richtung. Der Austrag aus großen Poren ist nahezu abgeschlossen.

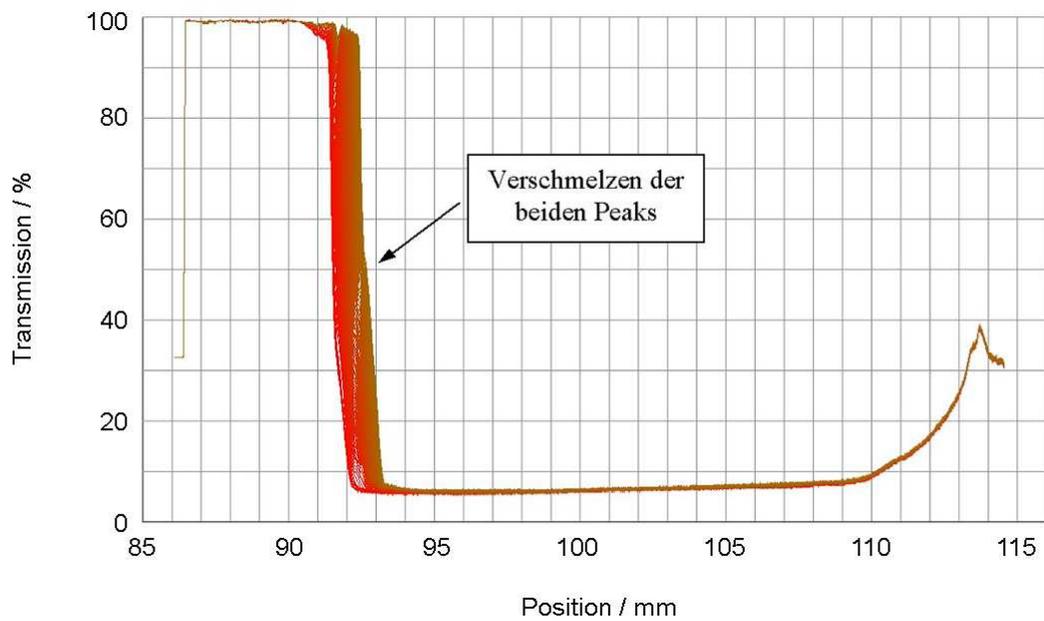


Abbildung 11.38: *Verschmelzung beider Peaks.* Bei der Abscheidung von Öl verkleinern sich die Poren. Es sind nur noch kleine Poren vorhanden, die Öl freisetzen. Dies führt zu einer Verschmelzung der beiden Peaks. Das Anwachsen der Ölschicht wird nur noch durch Austrag aus kleinen Poren bewirkt.

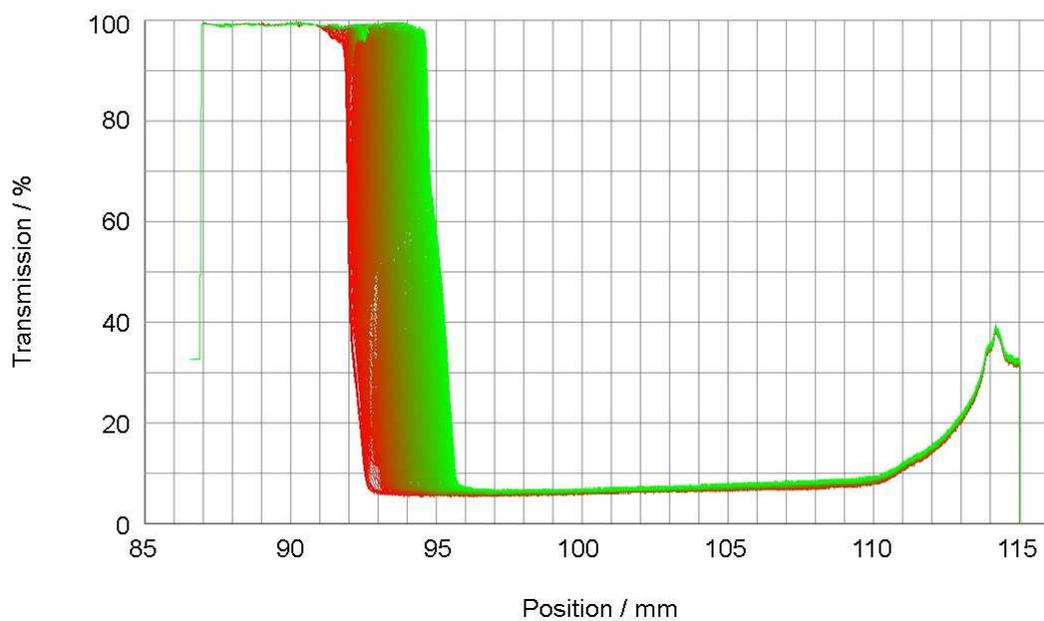


Abbildung 11.39: *Ausbreitung der zwei Peaks in Abszissen-Richtung, dabei Ausbildung des zweiten Peaks zu 100 % Transmission.* Nach und nach wird die gesamte kontinuierliche Phase abgeschieden.

Darstellung der Position des Meniskus in Abhängigkeit von der Zeit

Die Änderung der Position der Phasengrenze kann ebenfalls in Abhängigkeit von der Zeit betrachtet werden. Dabei können, je nach Dichte der Messpunkte und der Geschwindigkeit der stattfindenden Prozesse, die einzelnen Entmischungsschritte charakterisiert werden.

Am Beispiel von W/O 1 sind bei Messzeiten von 20 h bzw. 63 h und 30 min die in den Abb. 11.40 und 11.41 dargestellten Schritte sichtbar. Die unterschiedlichen Anfangspositionen der Menisken sind durch eine unterschiedliche Einfüllhöhe der entsprechenden Muster bedingt. Die maximale Messdauer wird von der Messpunktdichte bestimmt. Es können maximal 255 Datenpunkte aufgenommen werden.

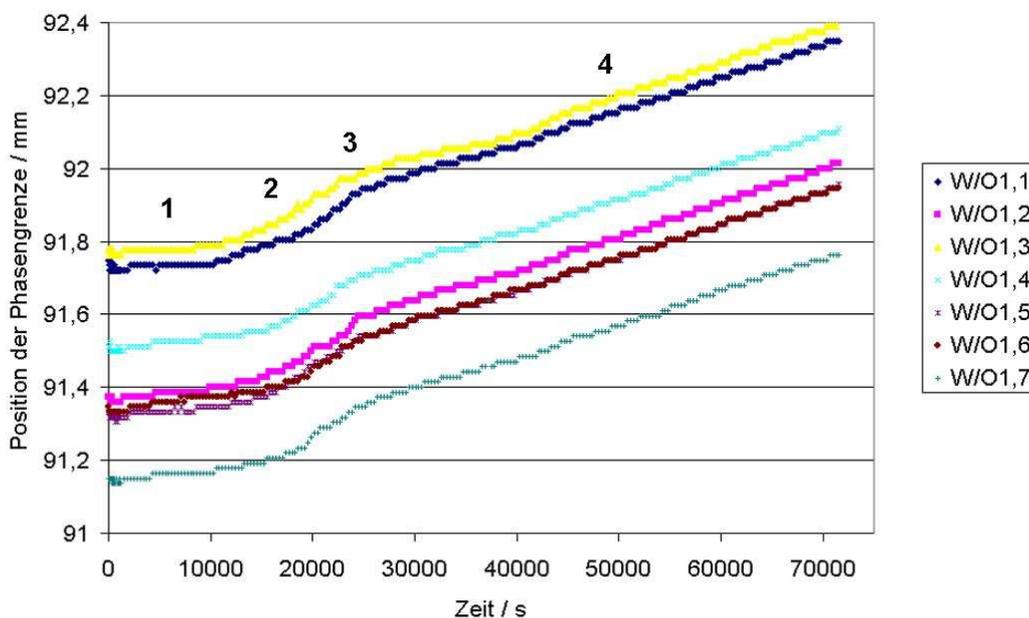


Abbildung 11.40: W/O 1. Entmischungsschritte bei 930 g, 50 % Tr., Messdauer: 20 h, Messpunktaufnahme alle 310 s. 1: Auflösungsgrenze, 2: Verdunstung, 3: Ausbildung des 1. Peaks, 4: Ausbreitung des ersten Peaks.

Bei einer Messdauer von 20 h (die Messpunktaufnahme erfolgte alle 310 s) und 930 g werden zu Beginn der Messung die Auflösungsgrenze des Messgerätes (1) und die stattfindende Verdunstung (2) erfasst. Im Bereich von 20.000 s wird eine beginnende Entmischung detektiert (3). Sie äußert sich in einem steileren Anstieg der Entmischungsgeschwindigkeit, dieser wird durch die sich bildende Klarphase des ersten Peaks bei 50 % Tr. verursacht. Diese Klarphase breitet sich mit einer konstanten Geschwindigkeit aus (4). Der zweite Peak wird bei 50 % Tr. noch nicht registriert.

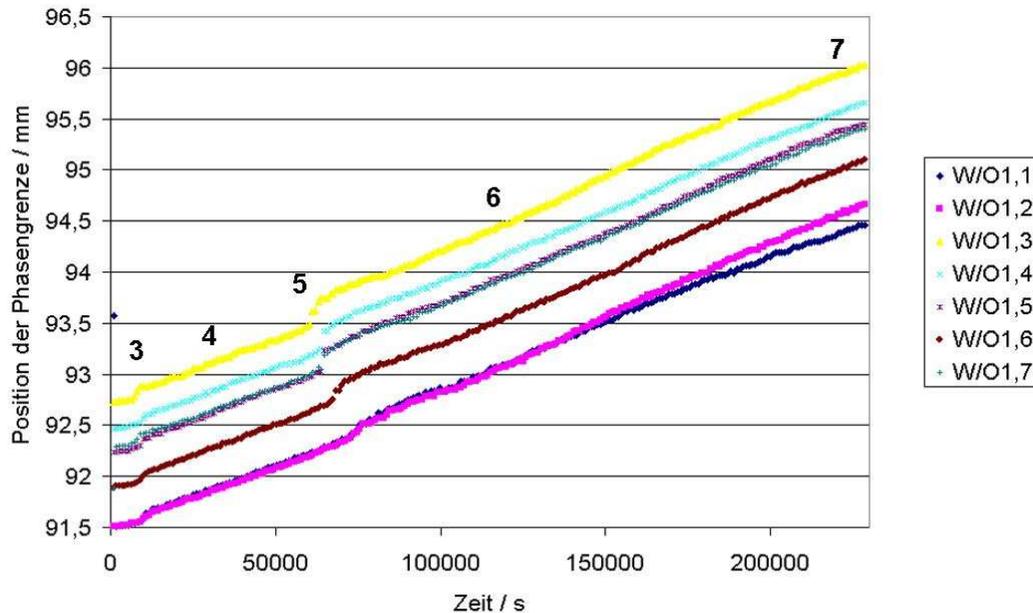


Abbildung 11.41: W/O 1. Entmischungsschritte bei 930 g, 50 % Tr., Messdauer: 63 h 30 min, Messpunktaufnahme alle 900 s.

- 3: Ausbildung des 1. Peaks
- 4: Ausbreitung des 1. Peaks
- 5: Ausbildung des 2. Peaks, gekennzeichnet durch einen Sprung in der Entmischungsgeschwindigkeit (wenn eine Verschmelzung bereits unterhalb einer Transmission von 50 % stattgefunden hat, dann wird die Ausbildung des 2. Peaks in einem geringeren Anstieg mit fließenderem Übergang, siehe Muster 1 und 2, dargestellt)
- 6: Ausbreitung der beiden Peaks (werden bei 50 % Transmission jetzt als gemeinsame Verschiebung gesehen, unabhängig ob Verschmelzung stattfand oder nicht)
- 7: Abnahme der Ausbreitungsgeschwindigkeit

Bei einer Messdauer von 63 h und 30 min (die Messpunktaufnahme erfolgte alle 900 s) und 930 g können die Anfangseffekte (Auflösungsgrenze des Messgerätes und Verdunstung) auf Grund der großen Abstände zwischen den einzelnen Messpunkten nicht eindeutig charakterisiert werden. Bei ca. 10.000 s wird die Klarphase detektiert (3). Sie wird durch einen starken Anstieg der Entmischungsgeschwindigkeit verdeutlicht.⁹ Der erste Peak, d.h. die Ausbreitung der Klarphase auf Grund der Separation von Öl, setzt sich mit einer konstanten Geschwindigkeit fort (4). Bei Detektion des zweiten Peaks steigt die Entmischungsgeschwindigkeit ebenfalls stark an (5). Die Ausbreitung der Klarphase nach dem Verschmelzen beider Peaks ist konstant (6). Gegen Ende der Messung (ca. 220.000 s) ist eine Abnahme in den Entmischungsgeschwindigkeiten zu beobachten (7). Dieser Abfall des Anstiegs ist auf eine Abnahme der kontinuierlichen Phase zwischen den Tropfen zurückzuführen; dadurch nimmt das pro Zeiteinheit abgeschiedene Volumen an kontinuierlicher Phase an.

⁹ Sie tritt früher als bei einer Messdauer von 20 h ein, da zwischen den Aufnahmen ein Zeitraum von sieben Tagen lag. Es wurde das gleiche Muster genutzt, das eine Stabilität von 55 Tagen bei 40 °C besitzt. Die Probe wurde bei 40 °C aufbewahrt und ist in diesem Zeitraum gealtert.

Je nach Durchlässigkeit der Matrix, geometrischen Abmessungen der Probe und der Viskosität der kontinuierlichen Phase kann die Abscheidung der kontinuierlichen Phase unterschiedlich schnell ablaufen.

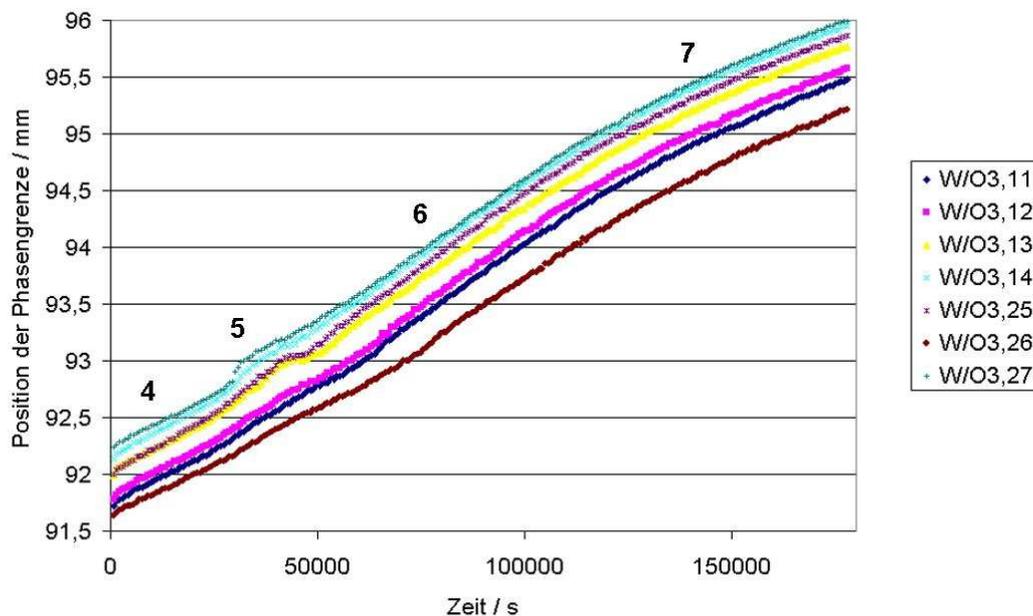


Abbildung 11.42: W/O 3. Entmischungsschritte bei 930 g, 50 % Tr., Messdauer: 49 h 30 min, Messpunktaufnahme alle 700 s. 4: Ausbreitung des 1. Peaks, 5: Detektion der verschmolzenen Peaks, 6: Ausbreitung der beiden Peaks, 7: Abnahme der Ausbreitungsgeschwindigkeit.

Bei W/O 3 (Abb. 11.42) findet ein schnellerer Austrag der kontinuierlichen Phase als bei W/O 1 statt. Es wird bereits zu Beginn der Messung der Entmischungsschritt 4 (Ausbreitung des 1. Peaks) registriert. Eine Abnahme der Entmischungsgeschwindigkeit gegen Ende der Messung ist ebenfalls deutlich zu erkennen (7).

Die einzelnen Entmischungsschritte wurden bei jeder Emulsion festgestellt, die Ausprägung der einzelnen Effekte variierte.

Die Detektion ist abhängig von der:

- Messpunktdichte bzw. Messdauer
- Eigenschaften der Probe (Durchlässigkeit, geometrischen Abmessungen, Viskosität der kontinuierlichen Phase, Tropfengrößenverteilung)
- Zentrifugalkraft

Entmischungsgeschwindigkeiten

Bei der Betrachtung der einzelnen Entmischungsschritte wurde eine Zunahme der Entmischungsgeschwindigkeiten nach Verschmelzung der beiden Peaks registriert (Tab. 11.13).

Tabelle 11.13: Entmischungsgeschwindigkeiten bei Phasenausbreitung für W/O 1 und W/O 3, 50 % Tr.

Abbildung	W/O 1 11.41	W/O 3 11.42
Ausbreitung 1. Peak	0,0121 $\mu\text{m}/\text{s}$	0,0192 $\mu\text{m}/\text{s}$
Ausbreitung 2. Peak	0,0141 $\mu\text{m}/\text{s}$	0,0253 $\mu\text{m}/\text{s}$
Abnahme	n. a.	0,0163 $\mu\text{m}/\text{s}$

Die Zunahme der Entmischungsgeschwindigkeit nach der Verschmelzung der beiden Peaks wird durch eine bimodale Tropfengrößenverteilung hervorgerufen. Zuerst werden die großen Poren um einen bestimmten Teil an kontinuierlicher Phase entleert. Die Poren verkleinern sich dabei und nähern sich dem Volumen der kleinen Poren an. Der Anteil an kleinen Poren steigt. Das Volumen aller kleinen Poren ist in Summe größer als das Volumen der ursprünglich großen Poren und verursacht eine höhere Entmischungsgeschwindigkeit. Sind alle Poren weitgehend entleert bzw. ist die Kraft zu gering, um die Poren weiter zu entleeren, sinkt die Entmischungsgeschwindigkeit.

11.6.1.2 Auswertemethode

Die Auswertungen erfolgten bei einer Transmission von 50 %. Diese wurde gewählt, da ein Einfluss durch Störeffekte (z.B. durch Lichtreflexionen am Mensesiskus) in diesem Bereich relativ gering ist.

Auf Grund unterschiedlicher bi- bzw. trimodaler Tropfengrößenverteilungen und Stabilitäten der Emulsionen sind die einzelnen Schritte der Entmischung verschieden stark ausgeprägt. Je nach Stabilität der Emulsion findet die Ausbildung des ersten Peaks bei stabileren Proben, die des zweiten Peaks bei instabileren Proben innerhalb der Messdauer von 21 h und 12 min statt. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des ersten Peaks wurde bei allen Messungen erfasst.

Die Ausbildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Peaks zeigen untereinander und bei verschiedenen Proben der selben Emulsion keine Zusammenhänge. Am Beispiel der Ausbildung des ersten Peaks fand eine Überprüfung statt. Die Ausbildung des ersten Peaks wurde für W/O 1 (nur eine Charge gemessen) und W/O 3 ausgewertet und sind in Tab. 11.14 und 11.15 dargestellt. Daher wird die Ausbildungsgeschwindigkeit nicht zur Auswertung herangezogen.

Tabelle 11.14: W/O 1. Ausbildung des ersten Peaks.

<i>z</i> -Zahl	Auswertebereich in s	\bar{w}_{sed}^* in $\mu\text{m/s}$
330	individuell	0,0218
430	individuell	0,0208
530	individuell	0,0208
630	individuell	0,0225
730	individuell	0,0191
830	individuell	0,0231
930	individuell	0,0216

Tabelle 11.15: W/O 3. Ausbildung des ersten Peaks.

<i>z</i> -Zahl	Auswertebereich in s	Charge 1 \bar{w}_{sed}^* in $\mu\text{m/s}$	Charge 2 \bar{w}_{sed}^* in $\mu\text{m/s}$
330	individuell	0,0711	0,0678
430	individuell	0,0695	0,0578
530	individuell	n. a.	0,0807
630	individuell	0,0662	0,0491
730	individuell	0,0682	0,0664
830	individuell	0,0707	0,0830
930	individuell	0,0787	0,0997

Die zeitliche Entstehung des ersten Peaks ist, bei gleicher Emulsion, nicht reproduzierbar. Alle Anstiege mussten individuell, d.h. in verschiedenen Zeitintervallen, ausgewertet werden. Weiterhin ist die Entstehung des ersten Peaks nicht bei jeder Messung auswertbar, da sie teilweise durch einen Sprung in der Entmischungsgeschwindigkeit dargestellt wird. Dies wird durch eine schnelle Bildung einer Klarphase hervorgerufen. Die Messpunktdichte ist in diesem Fall nicht hoch genug, um einen fließenden Übergang darzustellen.

Unabhängig von den Messparametern ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit (nicht zu verwechseln mit der Ausbildungsgeschwindigkeit) des ersten Peaks bei jeder Messung ausreichend detektiert und dient als Auswertekriterium. Die Auswertung erfolgt bei einer Transmission von 50 %.

11.6.1.3 Ergebnisse

Tabelle 11.16: W/O 1. Ausbreitung des ersten Peaks.

<i>z-Zahl</i>	<i>Auswertebereich</i> in s	\bar{w}_{sed} in $\mu m/s$
330	75.000 - 85.000	0,0071
430	60.000 - 70.000	0,0062
530	55.000 - 70.000	0,0063
630	45.000 - 65.000	0,0075
730	40.000 - 70.000	0,0080
830	30.000 - 70.000	0,0082
930	30.000 - 70.000	0,0089

Bei niedrigen Zentrifugalkräften < 330 g war die Messdauer bzw. die Zentrifugalkraft zu gering, um eine Entmischung zu bewirken. Nur eine Verdunstung der Emulsion konnte in diesem Zeitraum detektiert werden. Aus diesem Grunde erfolgte keine Auswertung bei Zentrifugalkräften < 330 g.

Tabelle 11.17: W/O 3. Ausbreitung des ersten Peaks.

<i>z-Zahl</i>	<i>Auswertebereich</i> in s	Charge 1 \bar{w}_{sed} in $\mu m/s$	Charge 2 \bar{w}_{sed} in $\mu m/s$
130	50.000 - 75.000	0,0056	0,0055
230	25.000 - 60.000	0,0068	0,0073
330	25.000 - 60.000	0,0091	0,0096
430	20.000 - 40.000	0,0116	0,0123
530	15.000 - 30.000	0,0131	0,0139
630	10.000 - 30.000	0,0148	0,0154
730	10.000 - 25.000	0,0169	0,0176
830	10.000 - 25.000	0,0185	0,0192
930	10.000 - 25.000	0,0199	0,0198

Messungen bei 30 g konnten auf Grund von Messwertschwankungen nicht ausgewertet werden.

Tabelle 11.18: W/O 4. Ausbreitung des ersten Peaks.

z -Zahl	Auswertebereich in s	Charge 1 \bar{w}_{sed} in $\mu\text{m}/\text{s}$	Charge 2 \bar{w}_{sed} in $\mu\text{m}/\text{s}$
330	40.000 - 65.000	0,0083	0,0083
430	40.000 - 65.000	0,0101	0,0098
530	40.000 - 65.000	0,0106	0,0103
630	40.000 - 65.000	0,0120	0,0118
730	40.000 - 65.000	0,0130	0,0129
830	40.000 - 65.000	0,0140	0,0143
930	40.000 - 65.000	0,0142	0,0134

Unterhalb von 330 g fand kein vollständiger Austrag der Luftblasen auf Grund einer hohen Fließgrenze statt. Eine Entmischung wurde visuell festgestellt, konnte aber auf Grund von starken Messwertschwankungen durch den diskontinuierlichen Austrag von Luftblasen nicht ausgewertet werden.

Alle Ergebnisse zeigen, dass mit steigenden Zentrifugalkräften die Entmischung früher einsetzt und mit größerer Geschwindigkeit voranschreitet.

Eine Betrachtung der Entmischungsgeschwindigkeit, in Abhängigkeit von der Zentrifugalkraft, liefert folgende Graphik:

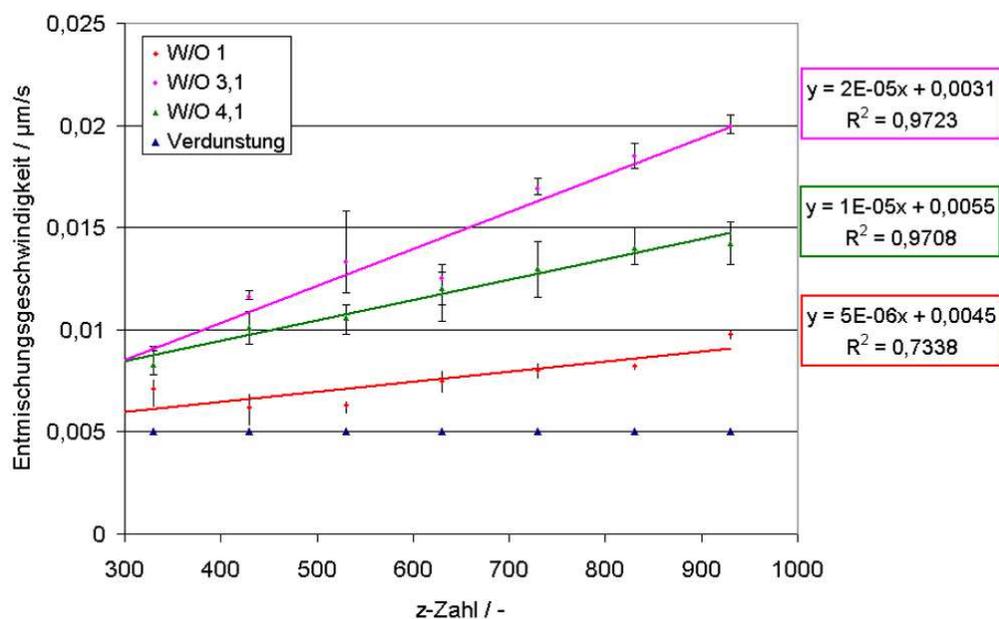


Abbildung 11.43: Vergleich der Entmischungsgeschwindigkeiten von W/O 1, W/O 3 und W/O 4 in Abhängigkeit von der Zentrifugalkraft. Zur Verdeutlichung der fortschreitenden Entmischung ist die gleichzeitig stattfindende Verdunstung aufgetragen.

Es wird ersichtlich, dass die Entmischungsgeschwindigkeit mit der Erhöhung der Zentrifugalkraft linear ansteigt. Jede Emulsion weist eine andere Steigung der Geraden auf (Abb. 11.43). Die stabileren Muster W/O 3 und W/O 4 (30 Monate stabil) zeigen eine stärkere Entmischung als W/O 1 (55 Tage stabil). Mit den untersuchten Emulsionen konnte keine zu verallgemeinernde Stabilitätsaussage getroffen werden. Im Gegenteil, die Messwerte zeigten ein in Bezug auf die Stabilität entgegengesetztes Ranking. Zusätzlich ist keine Emulsion während der gesamten Messdauer stabil.

Erklärung des Entmischungsverhaltens

Um das entgegengesetzte Ranking bei der Zentrifugation besser zu verstehen, ist eine Betrachtung der Emulsionen im Erdschwerefeld und im Zentrifugalkraftfeld notwendig. Sie werden exemplarisch an W/O 1 und W/O 3 durchgeführt.

Es liegen folgende Daten zu Grunde:

Tabelle 11.19: Daten zur Charakterisierung von W/O 1 und W/O 3 bei 25 °C.

	<i>W/O 1</i>	<i>W/O 3</i>
ρ_{kont} in g/cm^3	0,94	0,84
ρ_{disp} in g/cm^3	1,02	1,02
$\Delta\rho$ in g/cm^3	0,08	0,18
d in μm	1,5 - 20,0	0,2 - 2,0
\varnothing d in μm	2,2	1,0
Bemerkung:	Haupttropfengröße: 1 - 3 μm	gleichmäßig verteilt
η_{kont} in $Pa \cdot s$ bei 3 1/s, 25 °C	0,067	0,082
Bemerkung:	newtonisch	scherverdünnend
B40-Lagerung	55 Tage	6 Monate

Die Schrumpfsynärese ist abhängig von der Schrumpfspannung und dem Strömungswiderstand, der durch die Durchlässigkeit der Matrix, von geometrischen Abmessungen der Probe und der Viskosität der Fettphase näher charakterisiert wird.

Zusätzlich ist bekannt, dass ein Eintritt von Schrumpfsynärese mit steigender Temperatur und Behältergröße und -form beschleunigt wird. Das Auftreten sehr feiner Tropfen beschleunigt die Schrumpfsynärese ebenfalls.

Lagerung im Erdschwerefeld

Die Durchlässigkeit der Matrix ist von der Tropfengröße abhängig. Sehr kleine Tropfen neigen zur Agglomeration, wobei die gebildeten Agglomerate wie große Tropfen fungieren und die Durchlässigkeit erhöhen. Wo die Grenze bei Emulsionen zwischen kleinen Tropfen, die die Durchlässigkeit gering halten und sehr kleinen Tropfen ist, ist nicht bekannt.

Wie in Tab. 11.19 ersichtlich, besitzt W/O 3 die kleineren Tropfen. Für diese Emulsion liegen Kryo-REM-Aufnahmen nach deren Herstellung und nach einer Lagerdauer von 30 Tagen bei

25 °C vor. Bei diesen Aufnahmen ist keine Veränderung der Tropfengröße zu erkennen. Es kann davon ausgegangen werden, dass keine Veränderung in der Durchlässigkeit auftritt. Die Tropfengrößenverteilungen beider Emulsionen sind im Anhang B.4 abgebildet. Die Durchlässigkeit ist bei W/O 3 auf Grund der geringeren Tropfengröße geringer als bei W/O 1.

Die geometrischen Abmessungen der Probe bzw. Behältergröße und -form sind für beide Proben gleich. Bei der Routinekontrolle (B40-Lagerung) gelangen 30 ml-Gläschen zum Einsatz. Es besteht kein erhöhter Einfluss auf die Schrumpfsynärese auf Grund des Eigengewichts der Probe. Bei einer Sedimentation von Partikeln herrschen Scherraten von ca. $\dot{\gamma} \leq 0,001 \dots 0,01$ 1/s (Mezger (2000)). Für die Viskosität der Fettphasen von W/O 1 und W/O 3 liegen Daten bei 3 1/s vor. Da die Fettphase von W/O 3 scherverdünnend ist, kann eine noch höhere Viskosität bei den tatsächlich herrschenden Bedingungen vorliegen. Die Viskosität der kontinuierlichen Phase von W/O 3 ist höher als die von W/O 1.

Mit Zunahme der Temperatur wird die Schrumpfsynärese beschleunigt. Die B-40 Lagerungen zeigen eine deutlich längere Stabilität für W/O 3 als W/O 1.

Eine geringere Durchlässigkeit der Matrix auf Grund von kleineren Tropfen und eine höhere Viskosität der kontinuierlichen Phase verringern bei W/O 3 den Eintritt von Schrumpfsynärese. Daher ist W/O 3 bei Raumtemperatur und bei 40 °C stabiler als W/O 1.

Messung im Zentrifugalkraftfeld bei 40 °C

Das Verhalten der Emulsionen im Zentrifugalkraftfeld unterscheidet sich deutlich zum Verhalten im Erdschwerefeld. Eine treibende Kraft der Schrumpfsynärese ist die Erhöhung der äußeren Kraft (Zentrifugalkraft).

Bei W/O 1 wird eine beginnende Entmischung nach 2 h detektiert, bei W/O 3 hingegen schon nach 30 min.

Die Netzwerke der Emulsionen werden im Zentrifugalkraftfeld deutlich stärker belastet als im Erdschwerefeld. Das Netzwerk von W/O 3 scheint instabiler zu sein als das von W/O 1. Es reißt schneller als das Netzwerk von W/O 1. Dadurch tritt ein zeitlich früherer und schnellerer Austrag der kontinuierlichen Phase bei W/O 3 auf.

11.6.2 O/W-Emulsionen

O/W-Emulsionen zeigen ein stark verflochtenes Emulgatornetzwerk (Abb. 11.44).

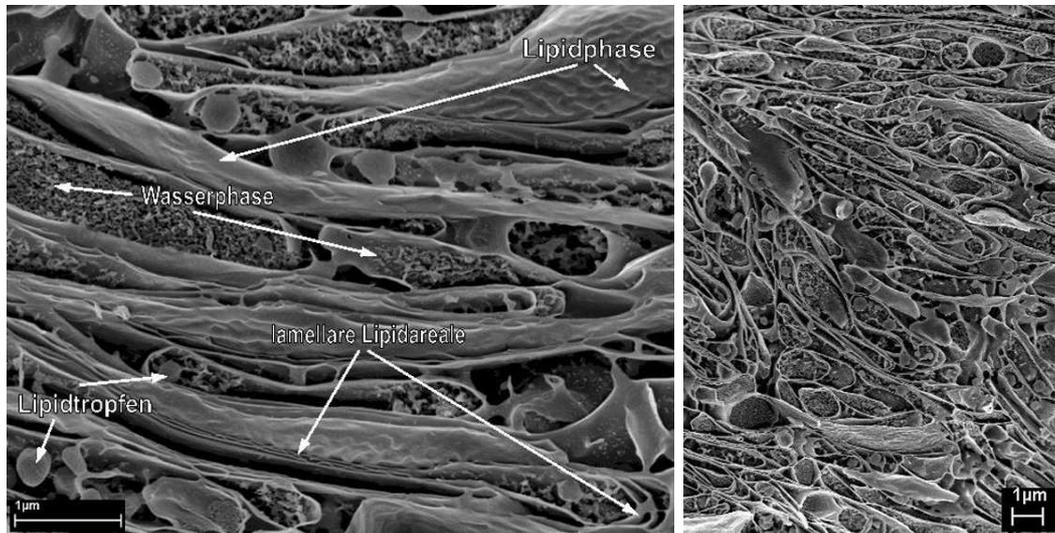


Abbildung 11.44: Bestandteile des Emulgatornetzwerkes einer O/W-Emulsion (Mikroskopie, Beiersdorf AG, Hamburg).

Zur Stabilisierung von O/W-Emulsionen werden Emulgatoren und Verdicker eingesetzt. Die Emulgatoren stabilisieren die Öltropfen durch Ausbildung eines Netzwerkes (lamellare Strukturen). Die Verdicker erhöhen die Viskosität der kontinuierlichen Phase und binden freies Wasser.

11.6.2.1 Entmischungsschema von O/W-Emulsionen

Wie in Kap. 11.3 festgestellt, zeichnen sich instabile O/W-Emulsionen durch eine Wasserabscheidung am Küvettenboden aus. Das Entmischungsschema unterscheidet sich daher vollständig im Vergleich zu W/O-Emulsionen. Es besteht aus 2 Schritten:

1. Ausbildung einer Wasserphase = Signalwanderung in Ordinaten-Richtung (Abb. 11.45)
2. Ausbreitung der Wasserphase = Signalwanderung in Abszissen-Richtung (Abb. 11.46)

In den Darstellungen der Transmission in Abhängigkeit von der Position sowie der Position des Meniskus in Abhängigkeit von der Zeit spiegeln sich die Schritte wie folgt wider (am Beispiel der O/W 4):

Darstellung der Transmission in Abhängigkeit der Position

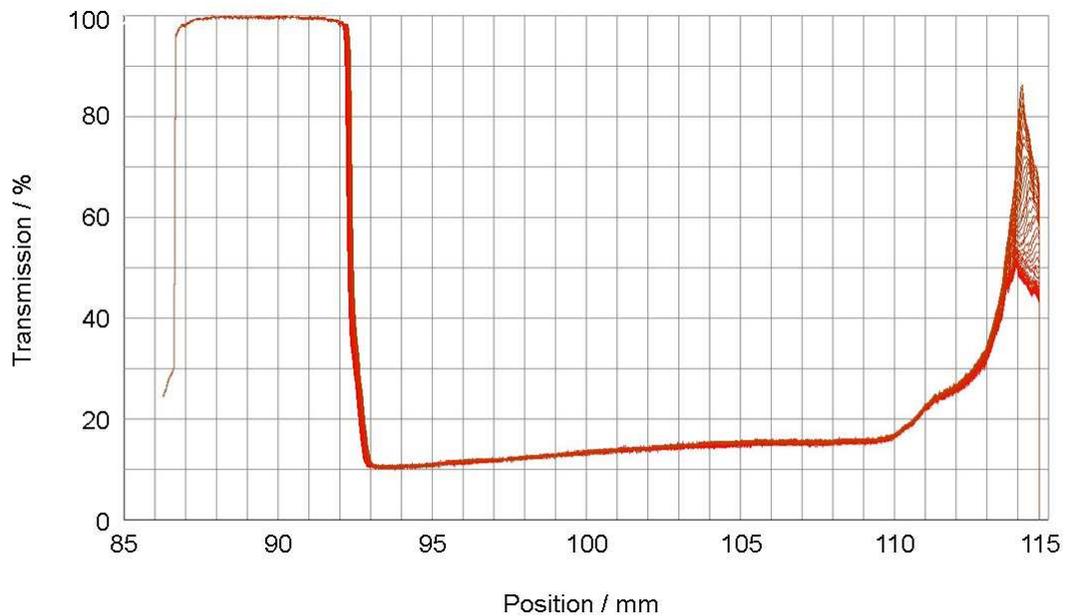


Abbildung 11.45: *Ausbildung der Wasserphase.* Die eintretende Entmischung ist durch die Ausbildung einer Wasserphase gekennzeichnet. Die ausbildende Wasserphase äußert sich in einer zunehmenden Transmission am Küvettenboden. Am Meniskus tritt Verdunstung auf.

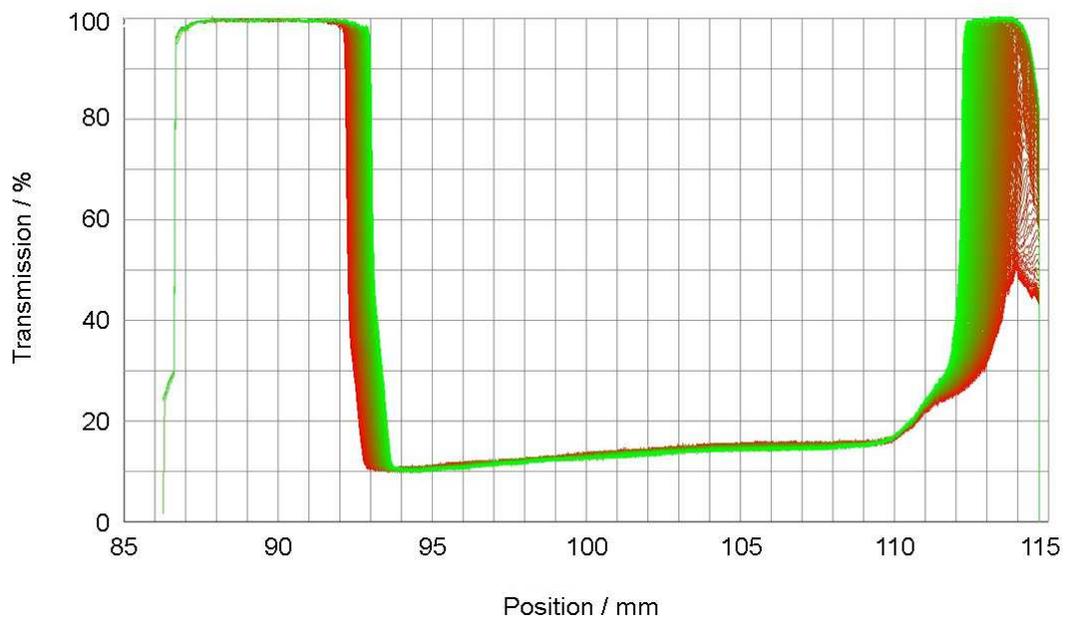


Abbildung 11.46: *Ausbreitung der Wasserphase.* Nach Ausbildung einer vollständigen Klarphase wird die wachsende Wasserphase durch eine Ausbreitung in Abszissen-Richtung verdeutlicht. Am Meniskus tritt Verdunstung auf.

Darstellung der Position des Meniskus in Abhängigkeit von der Zeit

Der Ablauf der Entmischung spiegelt sich in der Entmischungsgeschwindigkeit wie folgt wider (Abb. 11.47):

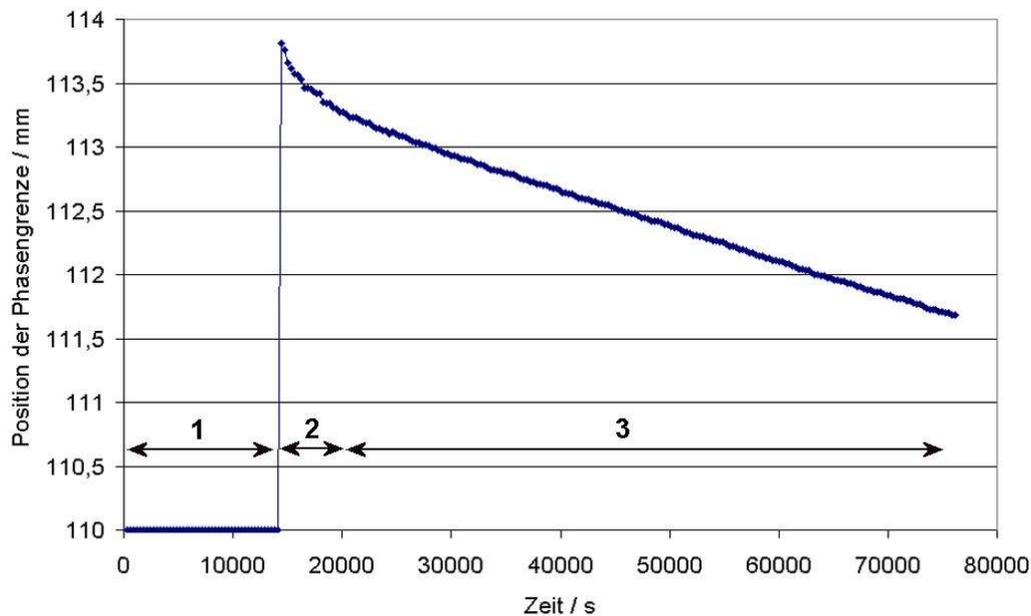


Abbildung 11.47: O/W 4. Entmischungsschritte bei 930 g, 70 % Tr., Messdauer: 48 h, Messpunktaufnahme alle 680 s.
 1: keine Veränderung der Emulsion im Bereich des Küvettenbodens, die Emulsion ist zu diesem Zeitpunkt stabil
 2: beginnende Aufklärung durch Entstehen einer Wasserphase (Aufklärung in Ordinaten-Richtung)
 3: Ausbreitung der Klarphase (in Abszissen-Richtung)

Die Entmischungsgeschwindigkeiten sind auf Grund einer stattfindenden Sedimentation der Wasserphase negativ. Die Ausbildung der Wasserphase ist durch eine hohe Entmischungsgeschwindigkeit gekennzeichnet (2). Sie wird durch eine rasche Zunahme der Transmission (siehe Abb. 11.45) hervorgerufen. Sobald das Signal in Abszissen-Richtung anwächst (siehe Abb. 11.46), beginnt sich eine konstante Entmischungsgeschwindigkeit einzustellen (3). Eine Ausbreitung in Abszissen-Richtung ist mit einer Ausbreitung der Wasserphase gleichzusetzen. D.h. eine Klarphase ist bereits vollständig ausgebildet.

Die einzelnen Schritte der Entmischung lassen sich in den Messwerten der Zentrifuge nicht vollständig getrennt voneinander betrachten. Ab einer Transmission von ca. 70 % überlagern sich die Ausbreitung in Ordinaten- und Abszissen-Richtung. Dies wird durch eine ausgebildete Klarphase hervorgerufen, die sich beginnt auszubreiten. Eine ausgebildete Klarphase kann auch das menschliche Auge ab ca. 70 % Transmission der Zentrifuge bestätigen (Abb. 11.48).

Von den auftretenden Lichtstreuereffekten am Küvettenboden werden tatsächlich stattfindende Prozesse überlagert und verzerrt wiedergegeben.

Eine Auswertung der Messungen ist daher bei 70 % Transmission sinnvoll.

11.6 Variation der Zentrifugalkraft

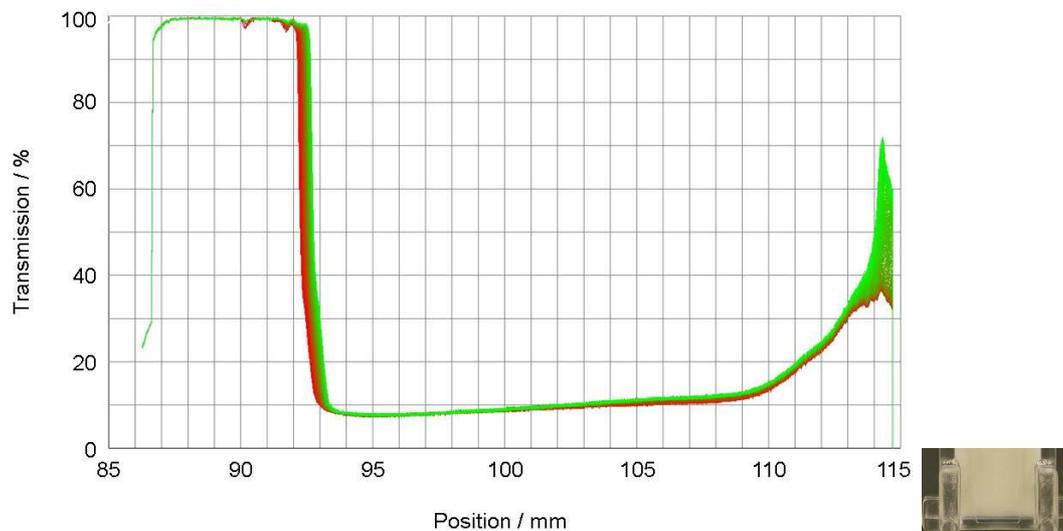


Abbildung 11.48: Ab einer Transmission von ca. 70 % kann das menschliche Auge eine Entmischung am Küvettenboden wahrnehmen.

Dass eine bei 70 % Transmission ausgebildet Klarphase auch visuell sichtbar ist, kann nur als Richtwert gelten. Die messtechnisch erfasste Basistransmission (Transmission, die detektiert wird, wenn eine Emulsion noch keine Entmischungerscheinungen aufzeigt) variiert trotz identischer Versuchsbedingungen und Emulsion leicht zwischen den gemessenen Mustern. Grund dafür sind die Lichtstreuungseffekte am Küvettenboden. Die Basistransmissionen betragen für Probe (a) 42 %, für Probe (b) 47 % (Abb. 11.49) am Küvettenboden. Die messtechnisch erfasste Transmission am Boden, ausgelöst durch eine Wasserphase, unterliegt ebenfalls diesen Einflüssen. Die Wasserphase in der Küvette (a) wurde mit 88 % Transmission, die in Küvette (b) mit 91 % Transmission am Ende der Messung detektiert. Die Ausbildungsgeschwindigkeit der Klarphase ist nicht reproduzierbar.

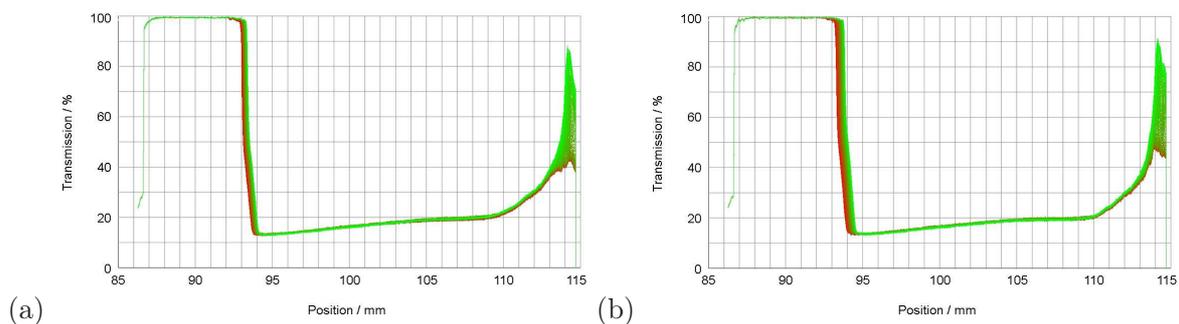


Abbildung 11.49: O/W 5. Am Küvettenboden werden die Basistransmission und die Transmission der entstehenden Wasserphase durch auftretende Lichtstreuungseffekte beeinflusst. Trotz identischer Messbedingungen und eingesetzter Emulsion sind die Ausbildungsgeschwindigkeiten der Klarphase nicht reproduzierbar.

Von diesen Faktoren wird auch der zeitliche Eintritt der Entmischung beeinflusst. Die Beeinflussung durch Reflexionen ist bei Probe Q1,4 (blau) zu sehen (Abb. 11.50).

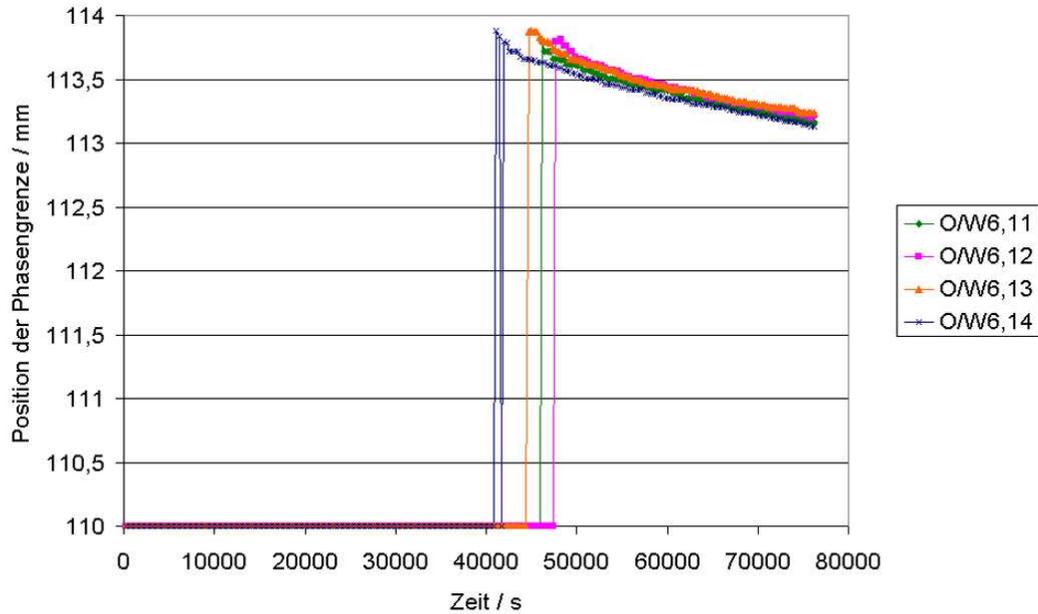


Abbildung 11.50: O/W 6. Auf Grund von Lichtstreuungseffekten kann der zeitliche Eintritt der Entmischung nicht scharf detektiert werden (Probe 4, blau).

Zur besseren Charakterisierung der Entmischung wurde eine O/W-Emulsion mit Wasser unterschichtet. Dadurch sollten die Reflexionen am Küvettenboden unterbunden und die reine Entmischung durch Ausbreitung der Wasserphase in Abszissen-Richtung detektiert werden (Abb. 11.51).

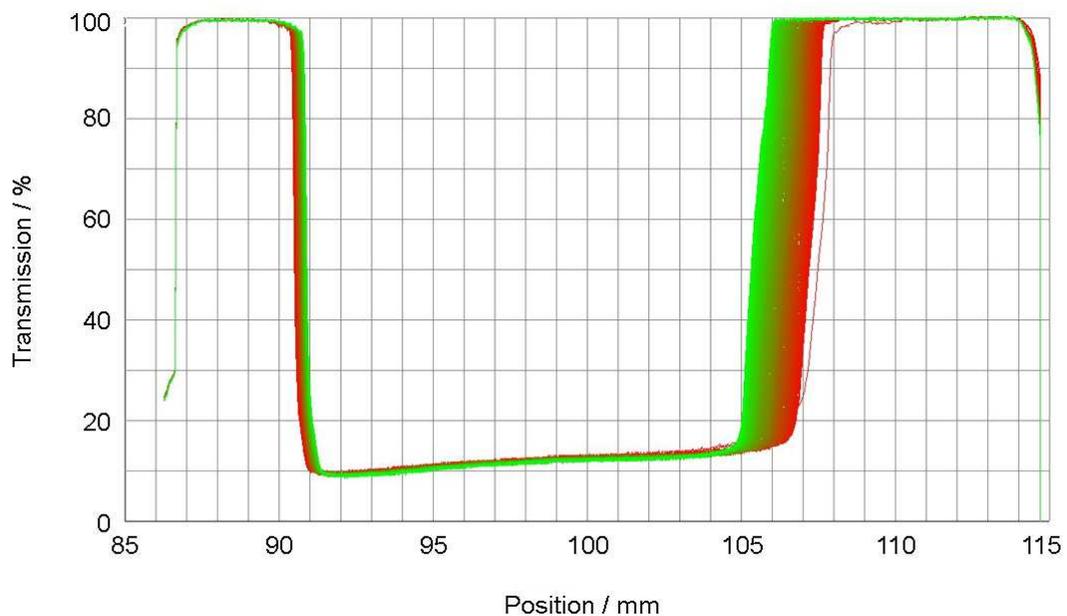


Abbildung 11.51: O/W 4. Unterschichtung einer O/W mit Wasser zur reproduzierbaren Charakterisierung der Entmischung.

Auf Grund von Interaktionen zwischen Emulsion und Wasserphase konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden. Die Versuche, den Küvettenboden mit schwarzem Isolierband zu bekleben oder eine schwarze Pappe einzulegen, verbesserten die Messwertaufnahme ebenfalls nicht ausreichend. Das Bekleben des Küvettenbodens bewirkte eine Senkung der Basislinie.

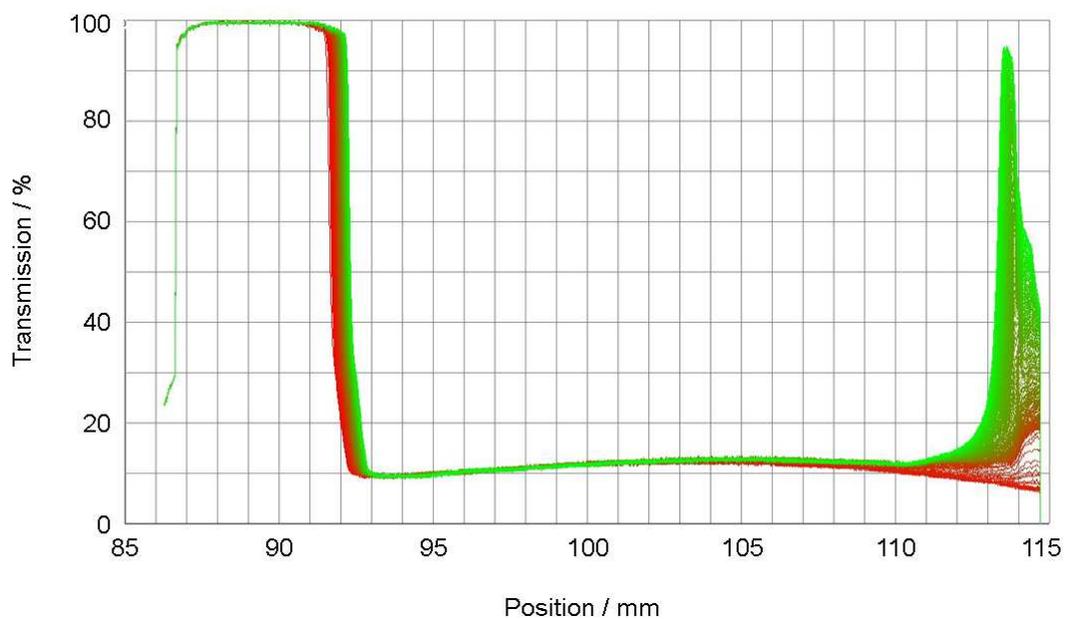


Abbildung 11.52: O/W 4. Das Bekleben des Bodens mit schwarzem Isolierband senkte die Höhe der Basislinie.

11.6.2.2 Auswertemethode

Da bereits bei 70 % Transmission eine Entmischung visuell erkennbar ist, erfolgt eine Auswertung an diesem Punkt. Der Zeitpunkt des Entmischungseintrittes, sowie die Geschwindigkeit der Peakenstehung werden auf Grund der Beeinflussungen durch Reflexionen nicht zur Auswertung herangezogen.

Als Auswertekriterium dient die konstante Entmischungsgeschwindigkeit. Sie wird nach der Bildung einer bestimmten Schichtdicke der Wasserphase aufgezeichnet und spiegelt die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wasserphase wider. Fand eine Entmischung statt, bei der noch keine konstante Entmischungsgeschwindigkeit ausgewertet werden konnte, wurde die Höhe der Transmission am Ende der Messung, die durch eine sich ausbildende Wasserphase hervorgerufen wurde, angegeben.

11.6.2.3 Ergebnisse

In den Tabellen 11.20 - 11.22 sind die Entmischungsgeschwindigkeiten der untersuchten O/W-Emulsionen aufgelistet.

Bei Emulsion O/W 3 wurde im gesamten Zentrifugalkraftbereich keine Entmischung detektiert.

Tabelle 11.20: O/W 4. Detektierte Entmischungen.

z-Zahl	Auswertebereich in s	Charge 1		Charge 2	
		Tr. in %	\bar{w}_{sed} in $\mu m/s$	Tr. in %	\bar{w}_{sed} in $\mu m/s$
30	gesamter Messbereich	-	-	-	-
130	gesamter Messbereich	-	-	-	-
230	gesamter Messbereich	-	-	-	-
330	gesamter Messbereich	-	-	-	-
430	-	< 70 % Tr.	-	< 70 % Tr.	-
530	-	ca. 90 % Tr.	-	ca. 90 % Tr.	-
630	70.000 - 75.000	-	-0,0165 ¹⁰	-	-0,0121
730	65.000 - 75.000	-	-0,0136	-	-0,0132
830	60.000 - 75.000	-	-0,0126	-	-0,0130
930	55.000 - 75.000	-	-0,0140	-	-0,0140

Diese Emulsion zeigt eine detektierbare Entmischung ab 430 g. Eine auswertbare konstante Entmischungsgeschwindigkeit ist bei den gegebenen Messbedingungen erst ab 630 g möglich.

¹⁰ Starke Abweichungen eines Messwertes. Bei Ausschluss dieses Wertes beträgt $w_{sed} = -0,0144 \mu m/s$.

Tabelle 11.21: O/W 5. Detektierte Entmischungen.

z-Zahl	Auswertebereich in s	Charge 1		Charge 2	
		Tr. in %	\bar{w}_{sed} in $\mu m/s$	Tr. in %	\bar{w}_{sed} in $\mu m/s$
30	gesamter Messbereich	-	-	-	-
130	gesamter Messbereich	-	-	-	-
230	gesamter Messbereich	-	-	-	-
330	gesamter Messbereich	-	-	-	-
430	gesamter Messbereich	-	-	-	-
530	gesamter Messbereich	-	-	-	-
630	-	< 55 % Tr.	-	-	-
730	-	≤ 50 % Tr.	-	< 75 % Tr.	-
830	-	≤ 95 % Tr.	-	< 95 % Tr.	-
930	-	< 100 % Tr	-	< 100 % Tr	-

Die beiden Chargen der O/W 5 verhalten sich leicht unterschiedlich. Für Charge 1 wird der Eintritt der Entmischung bei 730 g, für Charge 2 bei 630 g detektiert.

Tabelle 11.22: O/W 6. Detektierte Entmischungen.

z-Zahl	Auswertebereich in s	Charge 1		Charge 2	
		Tr. in %	\bar{w}_{sed} in $\mu m/s$	Tr. in %	\bar{w}_{sed} in $\mu m/s$
530	-	≤ 60 % Tr.	-	ca. 80 % Tr.	-
630	-	ca. 70 % Tr.	-	ca. 90 % Tr.	-
930	65.000 - 75.000	-	-0,0134	-	-0,0125

Für O/W 3 konnte im gesamten Messbereich keine Entmischung detektiert werden. O/W 5 zeigte eine beginnende Entmischung, die nicht auswertbar ist. O/W 4 und O/W 6 zeigten teilweise eine auswertbare Entmischung.

Eine Aussage zur Abhängigkeit der Entmischungsgeschwindigkeit von der Zentrifugalkraft ist mit diesen Ergebnissen nicht möglich. Es kann nur ein früherer Eintritt einer Entmischung bei höherer Zentrifugalkraft aufgezeigt werden.

Die untersuchten O/W-Emulsionen sind stabiler als alle untersuchten W/O-Emulsionen.

O/W-Emulsionen aus Wasser, Öl und Emulgator sind sehr stabil (O/W 3 und O/W 5). Werden Lichtfilter in eine O/W-Emulsion eingearbeitet, kann dadurch eine Destabilisierung eintreten (O/W 6). Eine starke Stabilitätsbeeinflussung wird durch die Zugabe von Salzen bewirkt, dadurch ist O/W 4 die instabilste der untersuchten O/W-Emulsionen (Tab. 8.3).

11.6.3 Zusammenfassung

Sowohl für W/O- als auch für O/W-Emulsionen wurde ein charakteristisches Entmischungsschema gefunden. Je nach Emulsionseigenschaften sind die einzelnen Schritte dieses Schemas bei jeder Emulsion verschieden stark ausgeprägt.

Methoden zur Auswertung der Messungen wurden für beide Emulsionstypen entwickelt.

Bei den Messungen wurde festgestellt, dass O/W-Emulsionen deutlich stabiler sind als W/O-Emulsionen. Auch wenn beide Emulsionstypen nach ähnlichen Mechanismen stabilisiert werden, ist die Stabilisierung bei O/W-Emulsionen effektiver. Durch die Ausbildung eines stabilen Netzwerkes wird die Durchlässigkeit der Emulsion verringert und das System ist effektiver gegen Schrumpfsynärese geschützt (Abb. 11.53).

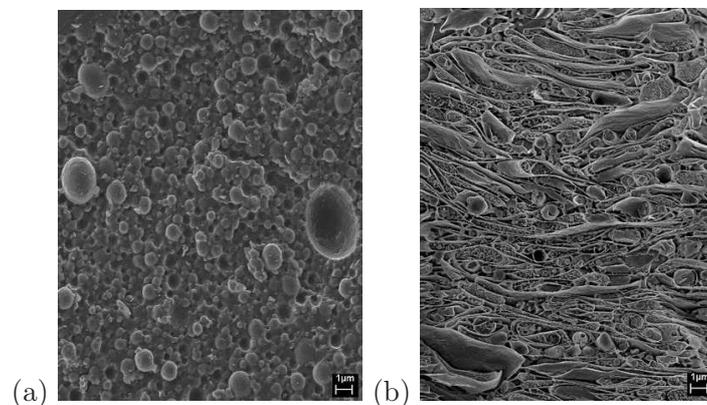


Abbildung 11.53: Vergleich der Netzwerke zwischen (a) W/O- und (b) O/W-Emulsionen (Mikroskopie, Beiersdorf AG, Hamburg).

Alle Emulsionen weisen ein zentrifugalkraftabhängiges Verhalten auf. W/O-Emulsionen zeigen einen linear abhängigen, nicht durch den Nullpunkt führenden, Zusammenhang zwischen Zentrifugalkraft und Entmischungsgeschwindigkeit (Abb. 11.43). Für O/W-Emulsionen konnte auf Grund deren hoher Stabilität die Abhängigkeit zwischen Zentrifugalkraft und Entmischungsgeschwindigkeit nicht genauer untersucht werden. Es konnte jedoch bestätigt werden, dass auch bei O/W-Emulsionen der Zeitpunkt des Entmischungseintritts mit steigender Zentrifugalkraft beschleunigt wird. Eine abrupte, übermäßig starke Zerstörung wird durch die Erhöhung der Zentrifugalkraft nicht ausgeübt.

Bei W/O-Emulsionen konnte keine verallgemeinernde Aussage bezüglich der Stabilität getroffen werden. Im Gegenteil, die Messwerte lieferten ein entgegengesetztes Ranking. Für O/W-Emulsionen hingegen ist ein Einsatz der Zentrifuge zur Stabilitätsvorhersage möglich. Dafür ist eine Untersuchung weiterer 30 Monate stabiler Emulsionen unter Berücksichtigung der Inhaltsstoffe zu empfehlen. Eine Verkürzung der Messdauer, sowie das Messen bei einer mittleren, zur Verfügung stehenden Zentrifugalkraft (430 - 630 g) für eine Routinemethode sind denkbar, müssen jedoch ebenfalls überprüft werden.

Kapitel 12

Zusammenfassung und Ausblick

12.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Grundlagen zum Einsatz einer optischen Zentrifuge zur Vorhersage der Langzeitstabilität von kosmetischen Emulsionen erarbeitet.

Bisher waren Anwendungen nur für Suspensionen bekannt. Suspensionen zeichnen sich durch große Dichteunterschiede zwischen disperser und kontinuierlicher Phase aus, was zu einer relativ schnellen Entmischung führen kann. Stabilitätsanforderungen an Suspensionen betragen wenige Tage bis Wochen. Der Entmischungsprozess ist in der Regel reversibel.

Emulsionen besitzen hingegen geringe Dichteunterschiede zwischen disperser und kontinuierlicher Phase. Diese sind vorteilhaft, um langzeitstabile Emulsionen herzustellen. Von ihnen werden Stabilitäten von mehreren Monaten bzw. Jahren gefordert. Um sie zu zerstören werden daher höhere Zentrifugalkräfte oder längere Messzeiten als bei Suspensionen benötigt.

Zur Erlangung von Grundlagen zum Verhalten von Emulsionen im Zentrifugalkraftfeld wurden W/O- und O/W-Emulsionen mit möglichst einfacher Zusammensetzung eingesetzt.

1. Die grundlegende Voraussetzung für die Anwendung der Zentrifuge ist die Detektion von kleinsten Strukturveränderungen in Emulsionen. Sie sollten sich in den detektierten Entmischungsgeschwindigkeiten der Zentrifuge widerspiegeln. Sowohl Änderungen verursacht durch eine Variation der Herstellparameter (Kap. 11.1.1) als auch der auftretende Alterungsprozess (Kap. 11.1.2), hervorgerufen durch ein Streben nach einem energieärmeren Zustand, konnten aufgezeigt werden. Für W/O-Emulsionen existiert ein linearer, nicht durch den Ursprung führender, Zusammenhang zwischen dem Alter und der Entmischungsgeschwindigkeit einer Probe. Bei O/W-Emulsionen konnte auf Grund der vielfach höheren Stabilität im untersuchten Zeitraum kein derartiger Zusammenhang aufgezeigt werden.

2. Um eine Messmethode zu etablieren, mussten auftretende Effekte untersucht und charakterisiert werden. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, dass bei W/O- und O/W-Emulsionen (ausgenommen Sonnenschutzformulierungen) in der Regel bei Eintreten einer Instabilität eine Abscheidung der kontinuierlichen Phase auftritt. D.h. W/O-Emulsionen weisen Effekte am Meniskus (Ölabscheidungen), O/W-Emulsionen am Küvettenboden (Wasserabscheidungen) auf (Kap. 11.3). Diese Entmischungerscheinungen werden durch das Wirken von Schrumpfsynärese hervorgerufen (Kap. 6.2).
3. O/W-Emulsionen zeigten neben eindeutigen Entmischungseffekten am Küvettenboden stetige Veränderungen am Meniskus. Untersuchungen bestätigten, dass eine Wanderung des Meniskus nicht immer mit der Ausbildung einer Klarphase zu erklären ist. Ein Austrag von Luftblasen oder eine Begradigung des Meniskus bedingen eine Wanderung des selben. In diesem Fall wird Luft als Klarphase detektiert.

Weiterhin wurde festgestellt, dass eine stetige Verdunstung zur Meniskuswanderung führt. Sie beträgt ca. $0,0054 \mu\text{m}/\text{s}$ (Kap. 11.5).

4. Untersuchungen bei verschiedenen Zentrifugalkräften bestätigen, dass eine Erhöhung der Zentrifugalkräfte nicht zu einer Probenzerstörung führt, sondern nur eine beschleunigte Entmischung stattfindet (Kap. 11.6).
5. Erste Versuche zeigten, dass keine umgekehrte Proportionalität zwischen der Messdauer und der Zentrifugalkraft besteht (Kap. 11.2).
6. Beide Emulsionstypen weisen ein für sie spezifisches Entmischungsverhalten auf. Je nach Eigenschaften der Emulsion sind die einzelnen Schritte verschieden stark ausgeprägt (Kap. 11.6.1.1 und 11.6.2.1).
7. Eine Auswertemethode konnte für die Messergebnisse von W/O- und O/W-Emulsionen etabliert werden (Kap. 11.6.1.2 und 11.6.2.2).
8. Die durchgeführten beispielhaften Untersuchungen an 3 W/O-Emulsionen unterschiedlichster Zusammensetzung zeigten, dass bei jeder Messung Instabilitäten eingetreten sind. Ein Zusammenhang zwischen der Stabilität der Emulsion und der Entmischungsgeschwindigkeit wurde nicht festgestellt (Kap. 11.6.1.3).
9. Die untersuchten O/W-Emulsionen zeigten im Zentrifugalkraftfeld teilweise Veränderungen. Sie waren deutlich stabiler als W/O-Emulsionen (Kap. 11.6.2.3).
10. Nach derzeitigem Kenntnisstand ist ein Einsatz der analytischen Zentrifuge zur Vorhersage einer Stabilitätsdauer von 30 Monaten mit einer empirisch ermittelten Methode möglich.

12.2 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit ergaben sich einige Fragen und Zusammenhänge, die an weiteren Emulsionen überprüft werden sollten:

1. Die empirisch gefundene Methode zur Vorhersage der Stabilität von 30 Monaten ist an weiteren O/W-Emulsionen zu prüfen. Dabei ist ein systematischer Versuchsaufbau bezüglich der Inhaltsstoffe zu empfehlen. Eine Verkürzung der Messdauer und Messungen bei mittleren zur Verfügung stehenden Zentrifugalkräften (430 - 630 g) sind zu überprüfen.
2. Um die Probenvorbereitung zu verkürzen, d.h. die Dauer zwischen Abfüllung der Probe und der Messung zu minimieren, muss das Probeverhalten in diesem Zeitraum genauer untersucht werden. D.h. es ist zu klären, wie lange die Emulsionen benötigen, um die Struktur vollständig aufzubauen und in welcher Weise die auftretende Verdunstung die Emulsionen verändert (Kap. 9.2).
3. Im Querschnitt reduzierte Glasküvetten sollen klären, ob die am Meniskus detektierten Vorgänge im vollen Umfang auf die Verdunstung der Probe und die Einlagerung von Wasser in Polycarbonat zurückzuführen sind (Kap. 11.5).
4. Eine Übertragung der Messmethode auf andere Emulsionstypen (W/O/W, O/W/O, Gele, Pickering-Emulsionen und Shampoos) wäre zu prüfen.
5. Da Sonnenschutzprodukte eine große Bandbreite in der kosmetischen Industrie darstellen, wäre eine nähere Charakterisierung dieser Produkte sinnvoll. Für Sonnenschutzprodukte kann das Entmischungsverhalten nicht verallgemeinert werden. Z.B. wird durch Beinhalt von UV-Filtern und Titandioxid das Verhalten der Emulsionen im Zentrifugalkraftfeld stark beeinflusst.

Anhang A

Versuchsparameter

A.1 Untersuchung des Verdunstungsverlustes bei PC-Küvetten

Bei längerem Aufbewahren befüllter Küvetten bei 40 °C wurde eine Abnahme der Füllmenge beobachtet. Nicht nur die Emulsion könnte sich durch Verdunstung von Wasser und Parfüm ändern, sondern die mit der Zentrifuge detektierten Vorgänge am Meniskus würden beeinflusst werden.

In der nachfolgenden Tabelle A.1 sind die Versuche zusammengefasst, die die auftretende Verdunstung minimieren sollten.

Die Einlagerung der Proben erfolgte immer ca. 63 h bei 40 °C.

Tabelle A.1: Versuche zur Minimierung des Verdunstungsverlustes.

<i>Nr.</i>	<i>Versuch/ Ergebnis</i>	<i>Gewichtsverlust</i>
1	PC-Küvetten mit frischer und einer Woche alten Emulsion sowie Wasser befüllt; Glas-Küvette mit Wasser befüllt; mit Stopfen verschlossen; ⇒ große Unterschiede zwischen PC und Glas	◇ PC: 4,7 %; 5,5 %; 5,1 % ◇ Glas: 0,23 %
2	PC/ Glas; mit Stopfen verschlossen + zusätzlich Parafilm (Abdeckfolie für Laboransätze); ⇒ keine Verbesserung	◇ PC: 5,2 % ◇ Glas: 0,28 %
3	Ausdunsten einer ungefüllten PC-Küvette, verschlossen mit Stopfen; ⇒ kein Einfluss auf die Verdunstung	◇ 0,06 %
4	TGA von PC-Küvetten und Stopfen in Abhängigkeit der Temperatur (25 - 250 °C) und isotherm von der Zeit (40 °C, 24 h) ⇒ keine nennenswerten Gewichtsverluste	◇ PC(T,25-250°C): 0,2 % ◇ Stopfen(T,25-250°C): 0,2 % ◇ PC(t,40°C): ca. 0,4 % ◇ Stopfen(t,40°C): ca. 0,45 %

Fortsetzung siehe nächstes Seite ...

A.1 Untersuchung des Verdunstungsverlustes bei PC-Küvetten

Nr.	Versuch/ Ergebnis	Gewichtsverlust
5	PC getaucht in Kunststoffkleber (UHU); Stopfen unbehandelt; Medium Wasser; ⇒ keine Verbesserung	◇ PC: 5,4 %
6	PC getaucht in Kunststoffkleber (UHU); Stopfen mit UHU behandelt; Medium Wasser; ⇒ leichte Verbesserung	◇ PC: 3,2 %
7	Glas; Stopfen mit UHU behandelt; Medium Wasser; ⇒ leichte Verbesserung	◇ Glas: 0,17 %
8	PC mit: Silikonstopfen Gummi-Stopfen 1 Gummi-Stopfen 2 Medium Wasser; ⇒ leichte Verbesserung, besonders beim Silikonstopfen	◇ 3,6 % ◇ 4,4 % ◇ 4,5 %
9	Glas mit Gummi-Stopfen 2; Medium Wasser; ⇒ Verbesserung der Dichtigkeit	◇ Glas: 0,14 %
10	PC mit Stopfen; Medium Wasser; Lagerung bei gesättigter Umgebung; ⇒ Gewichtszunahme	◇ -1,4 %
11	Verdunstungsverlust bei 25 °C	◇ PC: 1,5 %
12	Schichtung von Öl auf die Emulsion; mit Stopfen verschlossen Medien: O/W 3; Rizinusöl bzw. Mineralöl ⇒ starke Verbesserung	◇ O/W 3 + Rizinusöl: 1,06 % ◇ O/W 3 + Mineralöl: 1,00 % ◇ Rizinusöl, pur: 0,49% ◇ Mineralöl, pur: 0,38%

Die Verdunstung konnte nicht vollständig verhindert werden. Da die Verdunstung bei allen Küvetten eines Typs gleichmäßig auftritt, werden alle Messungen in gleicher Weise beeinflusst. Die Verdunstung wird bei den Messungen akzeptiert.

Der Einsatz von Glas-Küvetten ist auf Grund einer geringeren Sensibilität und zu starken Beeinflussungen durch Reflexionen am Küvettenboden nicht vorteilhaft (Kap. 9.1).

Zur Kontrolle der Verdunstung ist bei Abfüllung, vor Messbeginn, sowie nach der Messung die Emulsion auf den aufgetretenen Verdunstungsverlust zu prüfen.

A.2 Überprüfung des Probeverhaltens einer langzeitstabilen Emulsion während einer Lagerdauer von 14 Tagen bei 25 °C

Um eine 30 Monate stabile Emulsion zur Durchführung mehrerer Versuche bei verschiedenen Zentrifugalkräften nutzen zu können, wurde überprüft, ob sich Emulsionen in einem Zeitraum von 14 Tagen bei 25 °C-Lagerung verändern. Anhand einer Beispiemulsion á zwei Chargen sollte dies mittels Frequenztest untersucht werden. Die Überprüfung erfolgte fortlaufend nach Abschluss der Reifezeit am zweiten bzw. dritten Tag nach der Herstellung.

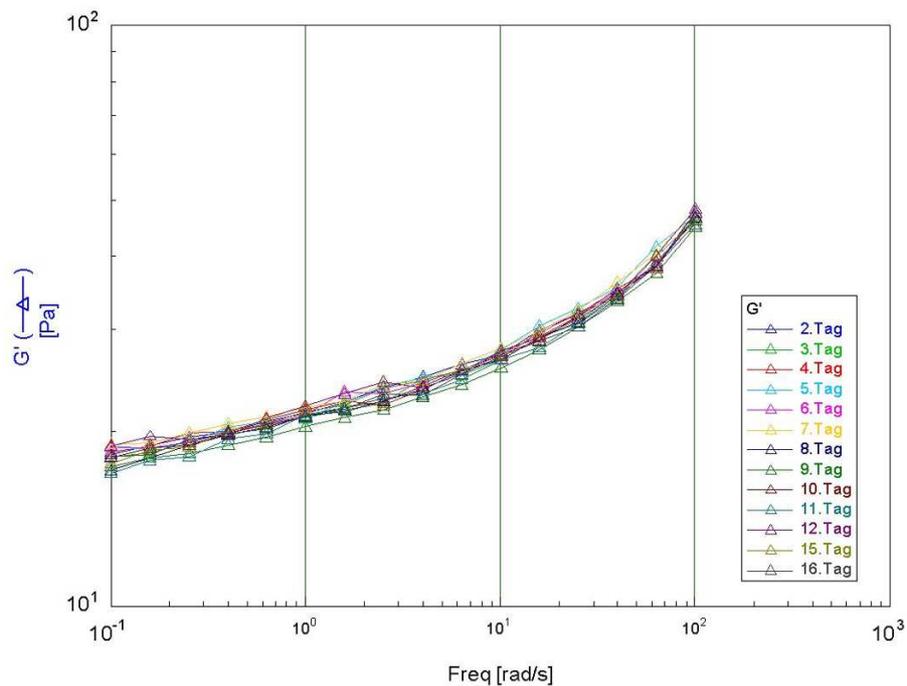


Abbildung A.1: O/W-Lotion I, Charge I.

A.2 Überprüfung des Probeverhaltens einer langzeitstabilen Emulsion während einer Lagerdauer von 14 Tagen bei 25 °C

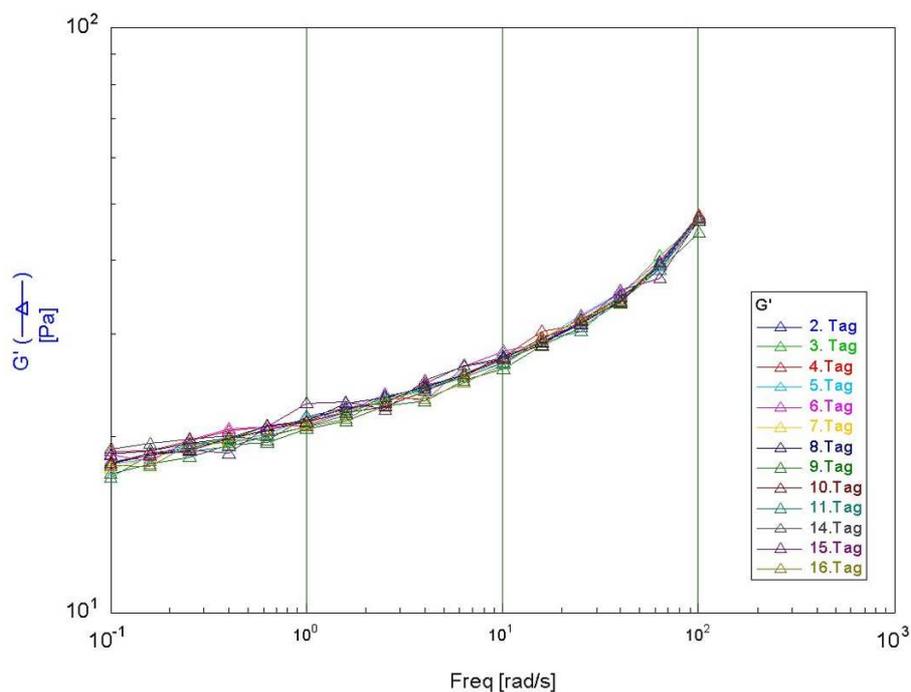


Abbildung A.2: O/W-Lotion I, Charge II.

Zusammenfassung

Mittels Frequenztest konnten in einem Zeitraum von 14 Tagen geringe Veränderungen (Abb. A.1 und A.2) festgestellt werden. Diese sind jedoch minimal und beeinflussen die Messungen mit der Zentrifuge wahrscheinlich nicht. Für Aufnahmen im gesamten Zentrifugalkraftspektrum ist die Überprüfung der Emulsion mittels Frequenztest alle 3-4 Tage ausreichend.

A.3 Zusammenhang zwischen der Zentrifugalkraft und der Drehzahl

$$z \cdot g = a_z$$

z : Vielfaches der Erdbeschleunigung
 g : Erdbeschleunigung
 a_z : Zentrifugalbeschleunigung

(A.1)

Für die Zentrifugalbeschleunigung gilt:

$$a_z = \frac{v^2}{r} = \frac{r^2 \cdot \omega^2}{r}$$

v : Umfangsgeschwindigkeit
 r : Radius = Abstand zum Rotor
 ω : Kreisfrequenz mit $\omega = 2 \pi n$
 n : Drehzahl in 1/s

(A.2)

$$z \cdot g = 4\pi^2 n^2 r$$
(A.3)

$$n = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{z \cdot g}{r}}$$
(A.4)

Da die Angabe in U/min erfolgt, lautet die Umrechnung wie folgt:

$$n^* = \frac{60}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{z \cdot g}{r}}$$

z_B : 11 - 1140
 z_M : 10 - 930
 r_B = 113,5 mm
 r_M = 92,5 mm

(A.5)

A.4 Entwicklung der Messmethode

A.4.1 Erste Versuchsreihen

Versuchsdurchführung

Erste Daten wurden unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

- Herstellung von zwei identischen Emulsionen unter Nutzung des gleichen Homogenisierers für jeden Messtag
- Abfüllung 2 h nach der Herstellung direkt in die Küvetten
- Lagerung ca. 63 h bei 40 °C
- Messtemperatur 40 °C, Lichtfaktor 1
- Bezug der z-Zahl auf den Küvettenboden
- 3 Messreihen pro Messtag
- Charakterisierung der Emulsionen am Messtag mittels Fließgrenze bzw. Frequenztest

Es wurde ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen Messdauer und Zentrifugalkraft zu Grunde gelegt. D.h. wird die Messzeit verdoppelt, halbiert sich die Zentrifugalkraft. Die Messdauer berechnet sich aus der Haltbarkeitsdauer (= Stabilität) einer Emulsion geteilt durch das Vielfache der Gravitationskraft. Die Messdauer ist durch das Messgerät auf 42,5 Stunden begrenzt.

$$t_{Mess,z,g} = \frac{t_{Stab}}{z} \quad t_{Stab} = \text{Stabilität der Emulsion im Erdschwerefeld} \quad (\text{A.6})$$

Um sicher zu stellen, dass am Ende der Messung Instabilitäten eintreten, wurde bei der Berechnung der Messdauer zur tatsächlichen Stabilitätsdauer der Emulsion ein Sicherheitsfaktor von 15 Tagen hinzu addiert.

Die Messreihe für eine 55 Tage bei 40 °C stabile Emulsion lautete wie folgt:

Tabelle A.3: Messzeiten für eine 55 Tage bei 40 °C stabile Emulsion.

<i>z</i> -Zahl	Messzeit in h
40	42,00
50	33,60
60	28,00
80	21,00
110	15,27
150	11,20
210	8,00
330	5,09
500	3,36
700	2,40
900	1,87
1140	1,47

Eine minimale Zentrifugalkraft von 40 g ist für eine 55 Tage stabile Emulsion notwendig, um in dieser eine Entmischung auszulösen.

Es wurden zunächst W/O-Emulsionen eingesetzt.

Beobachtungen

Messungen mit hohen Zentrifugalkräften und daraus resultierenden kurzen Messdauern zeigten keine Entmischung. Erst eine Messzeit von 8 h bei 210 g zeigte eine beginnende Entmischung. Messungen mit geringen Zentrifugalkräften mit deutlich längeren Messzeiten zeigten ebenfalls eine deutliche Entmischung (siehe Abb. A.3 - A.5).

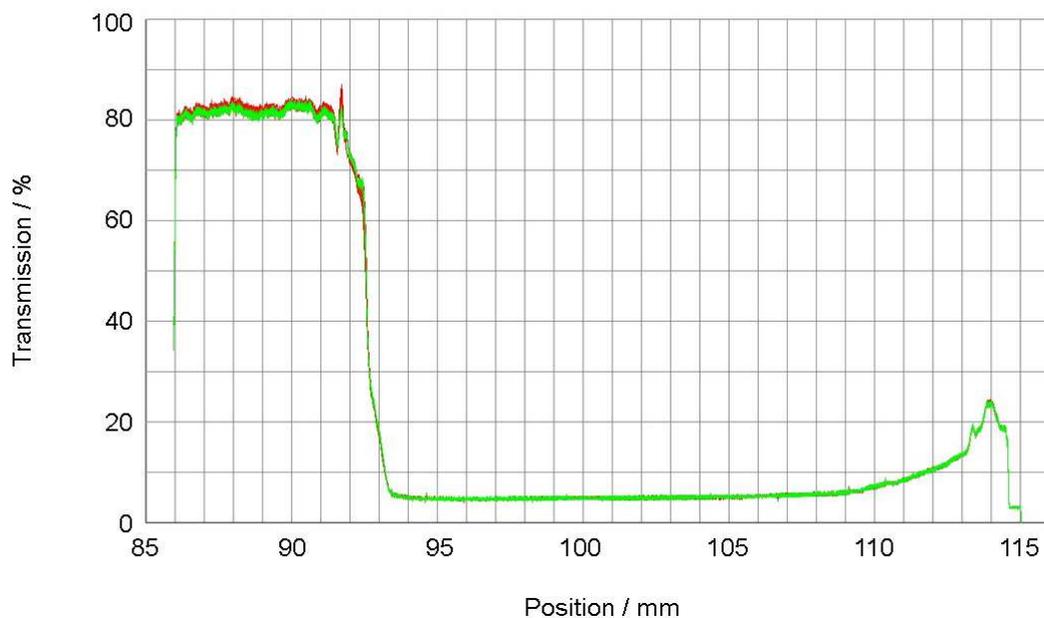


Abbildung A.3: Transmissionsprofil bei 900 g und einer Messdauer von 1h und 55 min. Die Messzeiten sind nicht ausreichend, um eine Entmischung bei mittlerem und hohem z (330 -1140 g) zu bewirken.

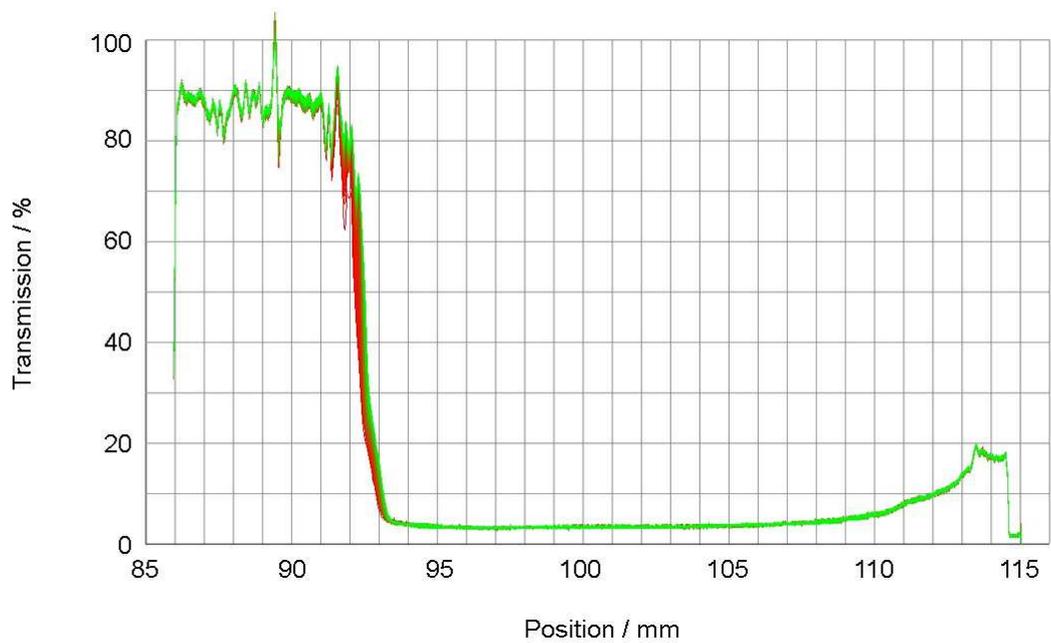


Abbildung A.4: Erste Entmischungen sind bei einer Messdauer von 8 h bei 210 g zu erkennen.

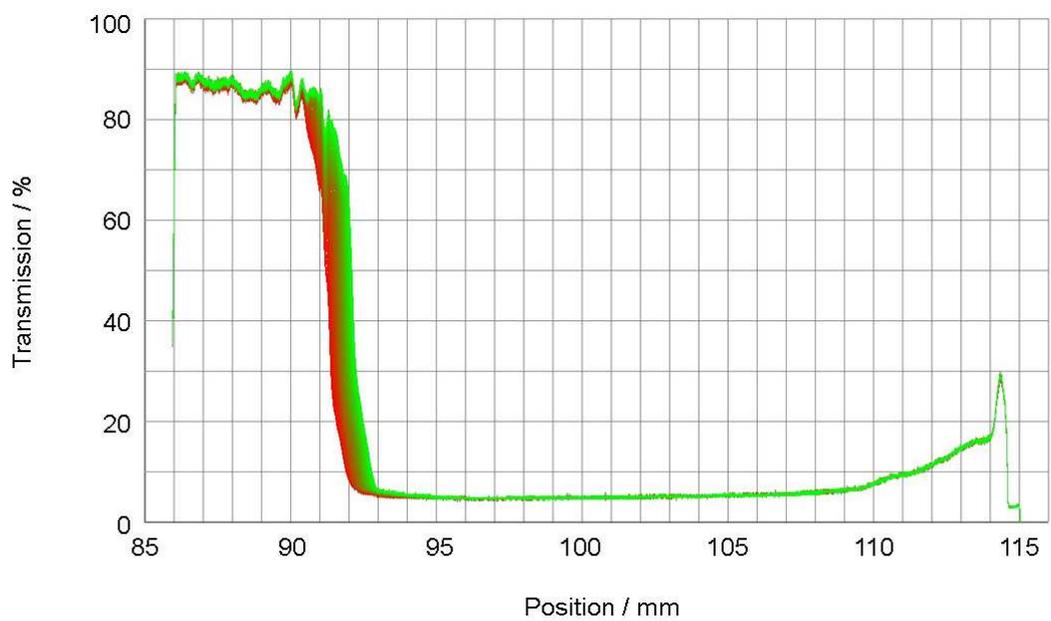


Abbildung A.5: Bei langen Messzeiten mit niedrigem z (am Beispiel 50 g) sind die Veränderungen am Meniskus eindeutig zu erkennen.

Während der Reifung der Emulsion in den Küvetten (bei 40 °C) ist eine Abnahme der Füllmenge zu beobachten.

Ergebnis

Die Messungen bei 330 - 1140 g konnten auf Grund keiner eingetretenen Entmischung nicht ausgewertet werden. Erst ab 210 g und niedriger, mit entsprechend längeren Messzeiten (8 h und höher), zeigte sich eine beginnende Entmischung. Dieses Ergebnis wurde von weiteren Messreihen mit anderen Emulsionen in Abhängigkeit von deren Stabilität bestätigt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass kein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen Messdauer und Zentrifugalkraft, wie angenommen, besteht. Zudem scheinen Verdunstungseffekte bei langen Messzeiten eine Verschiebung des Meniskus hervorzurufen.

Die Messdauer musste für weitere Versuche erhöht werden!

Des weiteren war eine Bestimmung des Verdunstungsverlustes während der Lagerung in den Küvetten durchzuführen.

A.4.2 Modifizierte Versuchsführung I

Versuchsdurchführung

Es wurden die ursprünglichen Messzeiten für hohe Zentrifugalkräfte verdoppelt (Tab. A.4).

Tabelle A.4: z-Zahl und zugehörige neue Messzeiten.

<i>z-Zahl</i>	<i>Messdauer</i>
80	42 h 22 min
260	10 h 11 min
600	4 h 29 min
930	2 h 55 min

Um das gewählte Vielfache der Erdbeschleunigung tatsächlich auf die Probe wirken zu lassen, wurde fortan z nicht auf den Küvettenboden, sondern auf den Meniskus bezogen. Hierbei ist zu beachten, dass die Höhe des Meniskus von der Probenbefüllung abhängt (Tab. A.5). Ein routinierter Anwender kann eine nahezu gleiche Befüllung gewährleisten. Abweichungen liegen im Bereich ≤ 4 mm. Der Meniskus liegt in etwa in einer Höhe von 92,5 mm. Eine Abweichung der Befüllhöhe wirkt sich wie folgt auf z aus:

Tabelle A.5: Einfluss der Füllhöhe auf die z-Zahl, der Meniskus liegt bei 0,0925 m.

Höhe des Meniskus in m	n^* in min^{-1}	bei 930 g	z am Meniskus Abweichung in %
0,0900	3040,37	955,83	102,78
0,0905	3031,96	950,55	102,21
0,0910	3023,62	945,33	101,65
0,0915	3015,34	940,16	101,09
0,0920	3007,14	935,05	100,54
0,0925	2999,00	930,00	100,00
0,0930	2990,93	925,00	99,46
0,0935	2982,92	920,05	98,93
0,0940	2974,98	915,16	98,40
0,0945	2967,10	910,32	97,88
0,0950	2959,28	905,53	97,37

Neben den Modifikationen in der Durchführung der Messungen erfolgten messtechnische Änderungen am Gerät. Der Lichtfaktor konnte jetzt zwischen 0,25 - 4 anstelle 0,25 - 2 variiert werden. Obwohl der Hersteller einen Lichtfaktor von 1,25 für besonders lichtundurchlässige Proben empfohlen hatte, wurden die Auswirkungen des Einsatzes höherer Lichtfaktoren untersucht. Die Messungen zeigten, dass bei Einsatz von Lichtfaktor 4 Veränderungen der Probe zeitlich früher detektiert werden konnten als bei der Nutzung von geringeren Lichtfaktoren (Abb. A.6 und A.7).

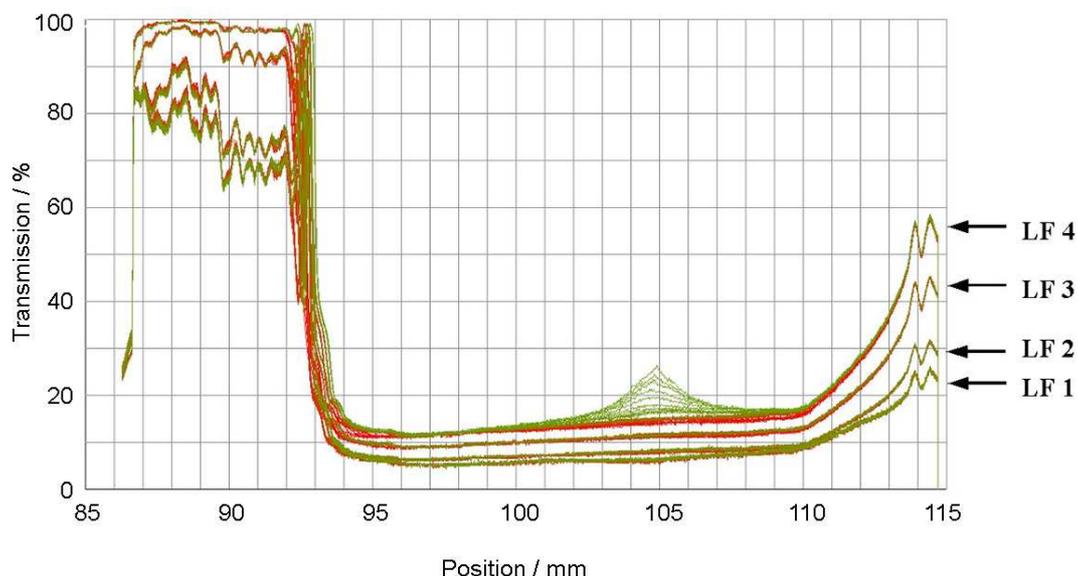


Abbildung A.6: Das Eintreten einer Entmischung wird mit Lichtfaktor 4 als erstes detektiert, da die Intensität des Lichtes bei diesem am größten ist. Bei Lichtfaktor 1 - 3 absorbiert die Probe zu diesem Zeitpunkt das gesamte Licht. Erst wenn die Probe weiter aufklart, sind die Lichtintensitäten von Lichtfaktor 1 - 3 ausreichend, um die Probe zu durchdringen. Bei diesem Beispiel findet eine Aufklärung der Emulsion aus der Mitte heraus statt. Dieses Verhaltensschema wird von O/W-Emulsionen gezeigt, die Feststoffpartikel enthalten.

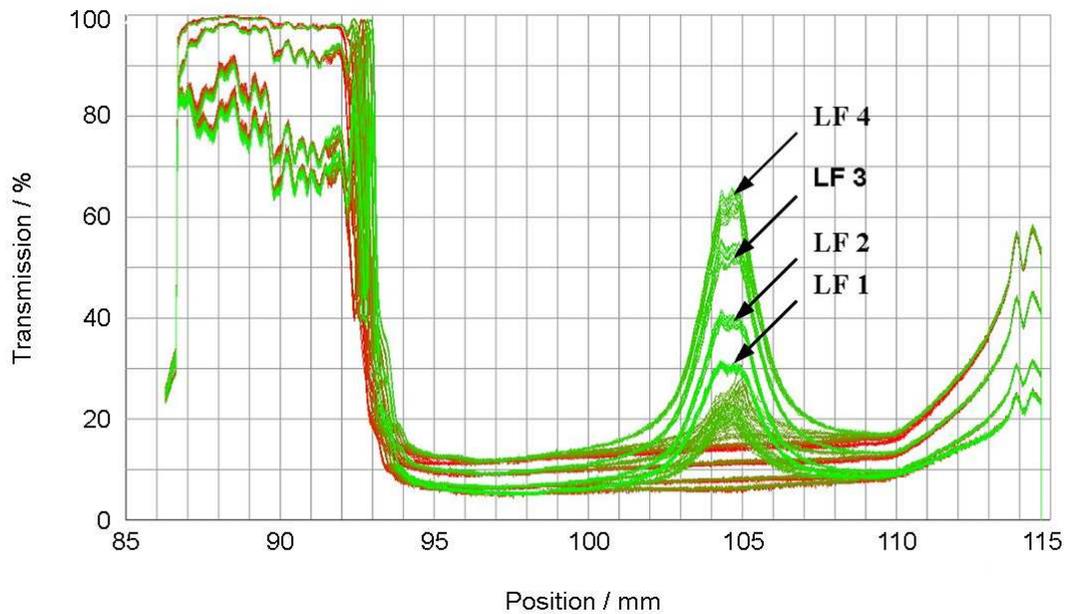


Abbildung A.7: Eine Entmischung wird mit Lichtfaktor 4 am deutlichsten nach einer definierten Messzeit (39 h) aufgezeigt. Niedere Lichtfaktoren zeigen einen späteren Eintritt und eine geringe Entmischung.

Zudem zeigte ein Vergleich der Signale, dass Messungen mit Lichtfaktor 4 präzisere Daten liefern (Abb. A.8 und A.9). Bei Lichtfaktor 4 ist die Veränderung am Meniskus deutlich zu erkennen, bei Lichtfaktor 1 ist die Position des Meniskus nicht eindeutig definiert. Am Küvettenboden ist bei der Messung mit Lichtfaktor 4 eine ausgebildete Klarphase deutlich sichtbar. Bei Lichtfaktor 1 ist zu erkennen, dass sich eine Klarphase in Ausbildung befindet, doch ob die Klarphase bereits vollständig über dem Küvettenboden ausgebildet ist, ist nicht zu erkennen.

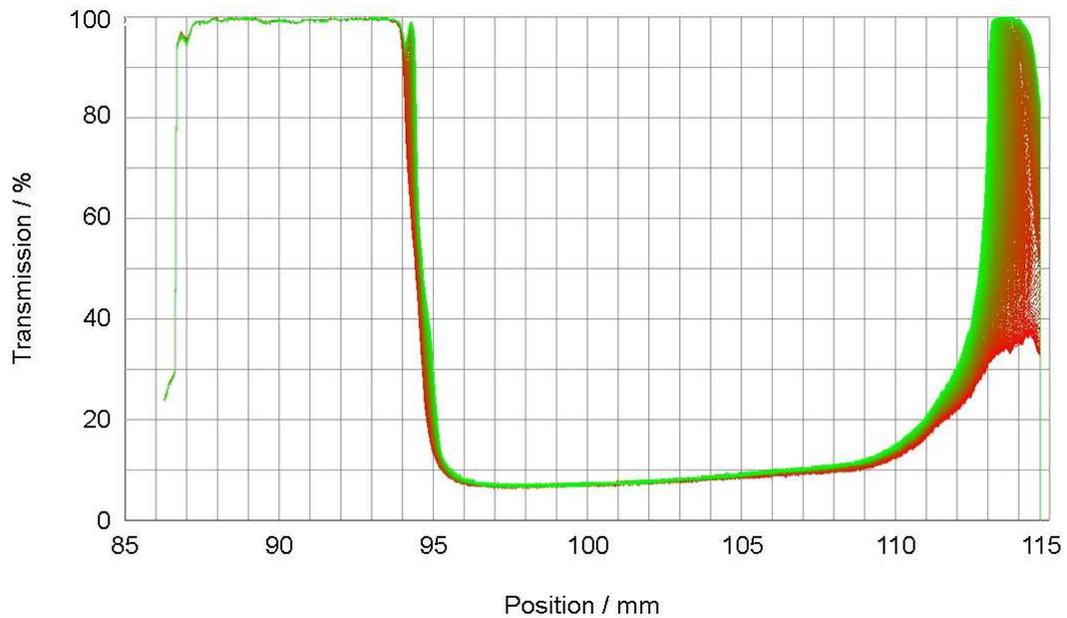


Abbildung A.8: Messung mit Lichtfaktor 4 bei 630 g.

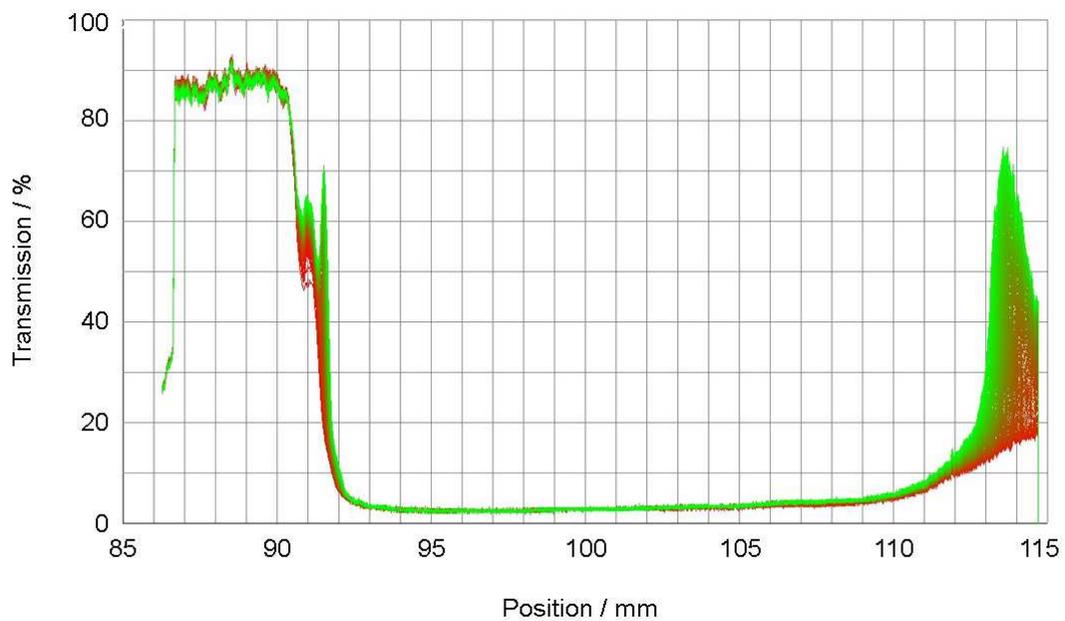


Abbildung A.9: Messung mit Lichtfaktor 1 bei 630 g.

Ein Vergleich der Entmischungsgeschwindigkeiten beider Messungen ist nicht sinnvoll, da keine gemeinsamen Auswertekriterien in Bezug auf die Transmission festgelegt werden können.

Bei Nutzung von Lichtfaktor 4 muss beachtet werden, dass eine Homogenisierung der Zentrifuge ohne Filter zu einem systematischen Fehler auf Grund einer Übersättigung des Detektors führt. Um diesen Fehler zu minimieren, muss ein Absorptionsfaktor gewählt werden, mit dem

die Software einen realen optischen Filter annimmt und die Transmission unterhalb der Detektorsättigung hält. Ein Filter (Absorptionsfaktor) von 0,65 wurde für alle Messungen gewählt. Auch wenn bei Einsatz von Lichtfaktor 4 eine beginnende Aufklärung zuerst detektiert wird, muss man davon ausgehen, dass die tatsächliche Aufklärung, die die Probe besitzt, bereits weiter fortgeschritten ist. Die Erfassung des Probeverhaltens ist jedoch mit Lichtfaktor 4 sensibler als mit Lichtfaktor 1.

Neue Parameter im Überblick

- Herstellung von zwei identischen Emulsionen unter Nutzung des gleichen Homogenisierers für jeden Messtag
- Abfüllung 2 h nach der Herstellung direkt in die Küvetten
- Lagerung 63 h bei 40 °C
- Kontrolle des Verdunstungsverlustes
- Messtemperatur 40 °C
- **Lichtfaktor 4 anstelle Lichtfaktor 1, Absorptionsfaktor 0,65**
- **Bezug der z-Zahl auf den Meniskus**
- **Messdauer für Kurzzeitmessungen mindestens verdoppeln**
- Charakterisierung der Emulsionen am Messtag mittels Fließgrenze bzw. Frequenztest

Beobachtungen

Die gewählten Messzeiten für Kurzzeitmessungen sind auch damit noch nicht ausreichend. Bei langen Messzeiten und niedrigen Zentrifugalkräften wurden deutliche Veränderungen am Meniskus aufgezeichnet; konnten aber nach der Messung visuell nicht mit einer Phasenseparation bestätigt werden.

Ergebnis

Deutliche Veränderungen am Meniskus bei langen Messzeiten und niedrigen Zentrifugalkräften deuten auf eine Verdunstung hin.

Es ist ratsam alle Messungen gleich lang zu gestalten, um Veränderungen der Probe bei allen Zentrifugalkräften zu ermöglichen und die Messungen durch die auftretende Verdunstung vergleichbar zu halten.

A.4.3 Modifizierte Versuchsführung II

Versuchsdurchführung

Es wurde eine minimale Messdauer von 20 h festgelegt.

Beobachtungen

Bei allen Messungen über das gesamte Zentrifugalkraftspektrum wurden Veränderungen der Emulsion detektiert.

Ergebnis

Um der Verdunstung und damit einer Veränderung der Proben entgegenzuwirken und Muster für die Aufnahme mehrerer Datenpunkte nutzen zu können, sollen die Emulsionen 24 h vor der Messung in die Küvetten gefüllt und bei 40 °C gelagert werden. Die Reifung der Emulsion findet nicht wie bisher in den Küvetten statt. Die Lagerung des Bulks findet bei 25 °C statt. Ein direkter Vergleich der Stabilitäten der B40-Lagerung ist dann nicht mehr möglich.

A.4.4 Endgültige Methode

Folgende Methode wurde für die Aufnahme von Stabilitätsdaten mit der Zentrifuge entwickelt:

- Herstellung von zwei identischen Emulsionen unter Nutzung des gleichen Homogenisierers
- Lagerung der Proben bei 25 °C
- Einhaltung der Reifezeit von 48 h
- Abfüllung der Emulsion 24 h vor der Messung in die Küvetten; Lagerung bei 40 °C
- Kontrolle des Verdunstungsverlustes
- Beginn der Temperierung (30 min) und Homogenisierung der Zentrifuge vor Messbeginn
- Messtemperatur 40 °C, Lichtfaktor 4, Absorptionsfaktor 0,65
- Bezug der z-Zahl auf den Meniskus
- Messdauer 21 h und 12 min, 255 Datenpunkte, 300 s Datenpunktabstand
- Überprüfung der Emulsionen am Messtag mittels Frequenztest (bei aufeinander folgenden Messungen im gesamten Zentrifugalkraftspektrum alle 3-4 Tage)

Anhang B

Ergebnisse

B.1 Alterung

Tabelle B.1: Veränderung der Entmischungskinetik in Abhängigkeit von der Lagerzeit für eine 55 Tage bei 40 °C stabile W/O-Emulsion (W/O 1), Zentrifuge Nr. 15, 50 % Tr.

<i>z</i> -Zahl	Messtag	Messdauer in h : min	Probe	\bar{w}_{sed} in $\mu\text{m/s}$	\bar{h} in mm
80					
	3. Tag	42:22	L 56 L 57	0,0084 0,0079	15,3 15,0
	17.Tag	42:22	L 56 L 57	0,0054 0,0051	10,0 9,8
	31. Tag	42:22	L 56 L 57	0,0055 0,0059	10,8 10,4
	45. Tag	42:22	L 56 L 57	0,0072 ¹¹ 0,0066 ¹¹	12,2 ¹¹ 12,3 ¹¹
260					
	3. Tag	10:11	L 54 L 55	0,0047 0,0044	2,6 2,6
	17.Tag	10:11	L 54 L 55	0,0090 0,0099	4,5 4,7
	31. Tag	10:11	L 54 L 55	0,0124 0,0110	5,6 5,5
	45. Tag	10:11	L 54 L 55	0,0131 0,0141	6,4 6,6
600					
	3. Tag	4:29	L 54 L 55	n. a. n. a.	1,1 1,9
	17.Tag	4:29	L 54 L 55	0,0154 0,0169	3,4 3,7
	31. Tag	4:29	L 54 L 55	0,0210 0,0193	4,6 4,7
	45. Tag	4:29	L 54 L 55	0,0271 ¹¹ 0,0293 ¹¹	5,2 ¹¹ 5,7 ¹¹
930					
	3. Tag	2:55	L 56 L 57	n. a. n. a.	1,1 0,7
	17.Tag	2:55	L 56 L 57	0,0228 0,0208	3,4 3,3
	31. Tag	2:55	L 56 L 57	0,0293 0,0290	4,4 4,4
	45. Tag	2:55	L 56 L 57	0,0447 0,0418	5,8 5,6

¹¹ Werte aus Messungen mit Zentrifuge Nr. 2, da Fehlmessung bei Zentrifuge Nr. 15

B.2 Kommerzielle Produktpalette

Die abgeschiedenen Phasen wurden mittels IR-ATR-Spektroskopie auf ihre Reinheit überprüft.

W/O-Emulsionen

Das Ergebnis zeigt, dass die separierte Phase keine Wasseranteile aufweist. Die Phase besteht nur aus Komponenten der Fettphase (Abb. B.1).

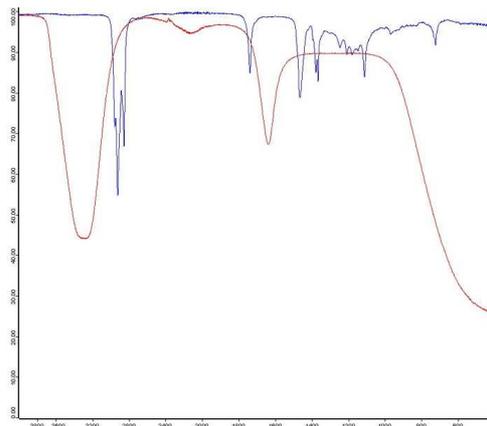


Abbildung B.1: W/O 3. Ein Vergleich der separierten Phase (blau) mit destilliertem Wasser zeigt, dass keine Wasseranteile enthalten sind.

O/W-Emulsionen

Die Wasserphase der untersuchten Emulsion besteht im Wesentlichen aus Wasser und Glycerin. Ein Vergleich von destilliertem Wasser (rote Kurve) zur Wasserphase (grüne Kurve) bestätigt, dass die separierte Phase hauptsächlich aus Wasser besteht und keine Ölanteile vorhanden sind (Abb. B.2).

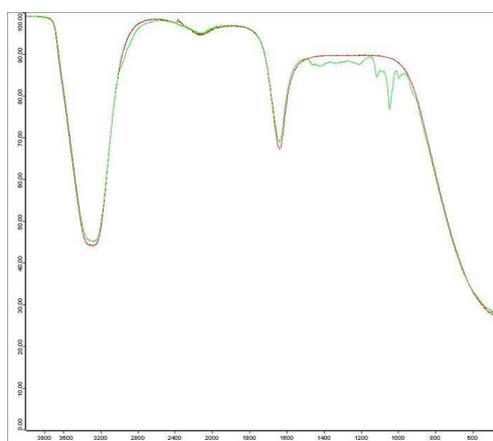


Abbildung B.2: O/W 4. Die Messungen bestätigen, dass die Wasserphase (grüne Kurve) großteils aus Wasser besteht. Destilliertes Wasser (rote Kurve) wurde zum Vergleich getestet.

B.3 Verdunstung

Zusätzlich wurde die sedimentierte Phase (Wasserphase) eingedampft. Die Rückstände weisen auf Glycerin und wahrscheinlich geringe Mengen weiterer wasserlöslicher Bestandteile hin. Es sind keine Ölanteile vorhanden (Abb. B.3).

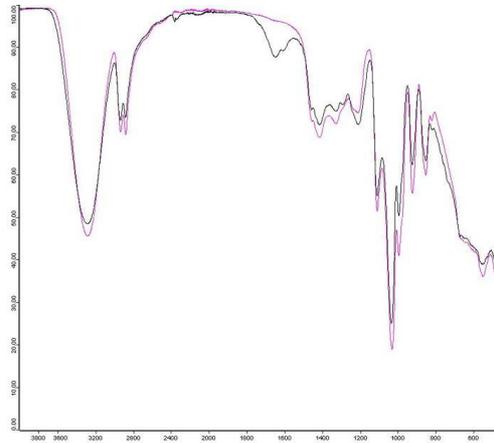


Abbildung B.3: O/W 4. Das Eindampfen der abgeschiedenen Phase (Wasserphase) bestätigt, dass keine Öle in der separierten Phase vorhanden waren. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus Glycerin (pinke Kurve).

B.3 Verdunstung

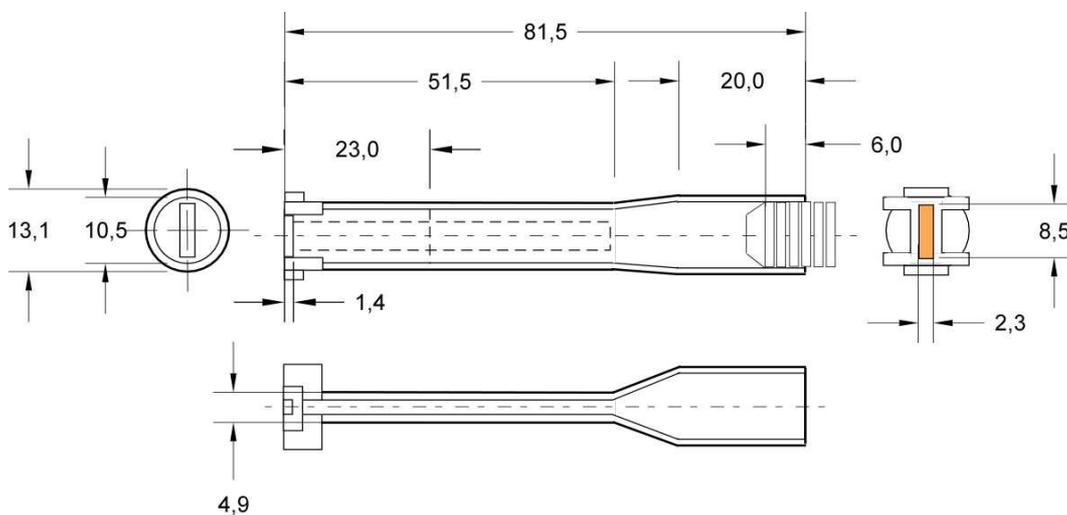


Abbildung B.4: Maße der PC-Küvette.

B.4 Bimodale Tropfengrößenverteilung von W/O-Emulsionen

Beispielhaft wurden für die Emulsionen W/O 1 (3 x Hom, 1 mm) und W/O 3 die Tropfengrößenverteilungen bestimmt. Die Bestimmung erfolgte mittels Mastersizer 2000 der Firma Malvern Instruments. Es arbeitet nach dem Prinzip der statischen Laserlichtbeugung. Die Verteilungen wurden nach der Mie-Theorie berechnet. Als Verdünnungsmedium diente Isoparaffin.

Die Tropfengrößenverteilungen sowie die mit der Zentrifuge registrierte Entmischung sind in den Abb. B.5 - B.8 dargestellt.

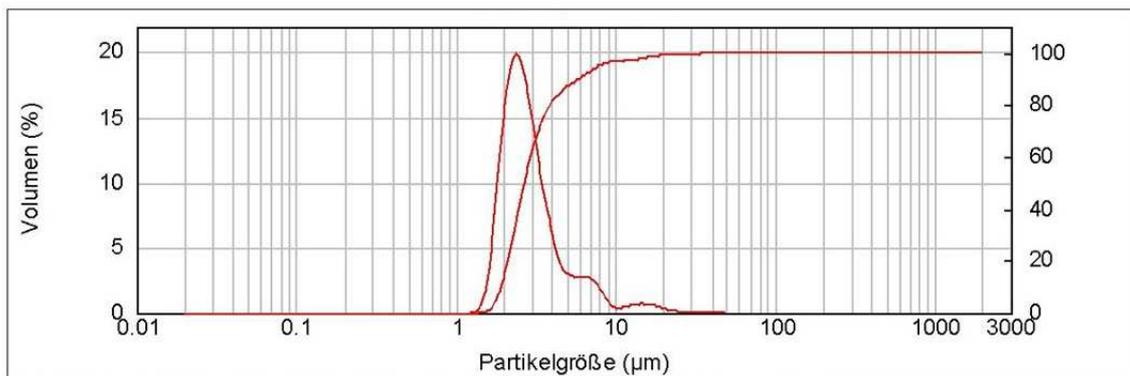


Abbildung B.5: Tropfengrößenverteilung der W/O 1 (3 x Hom, 1 mm).

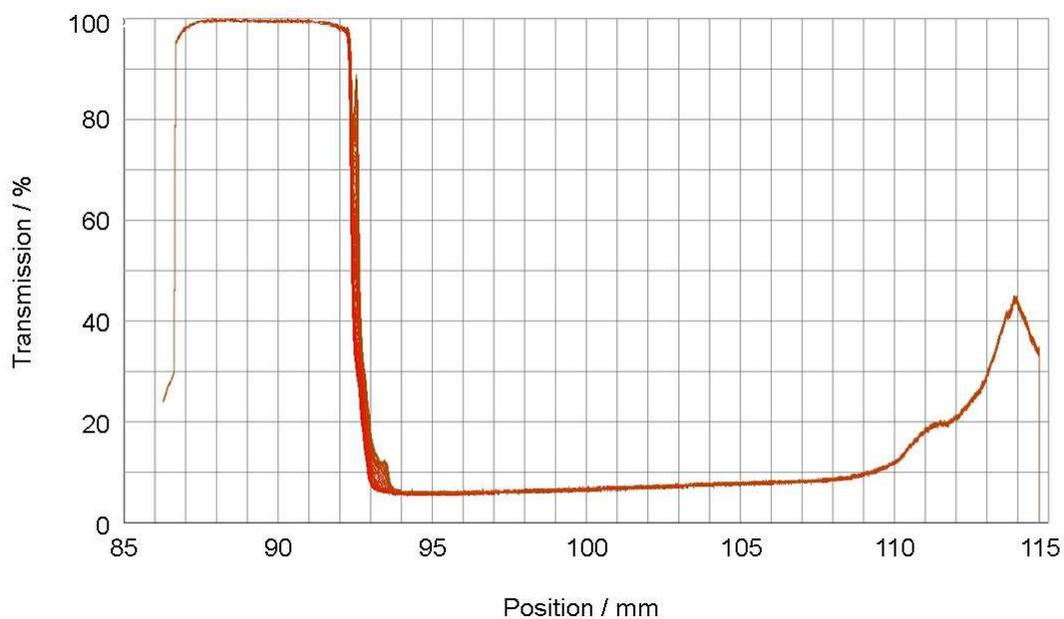


Abbildung B.6: W/O 1 (3 x Hom, 1 mm). Momentaufnahme der beiden Peaks nach 6 h bei 930 g.

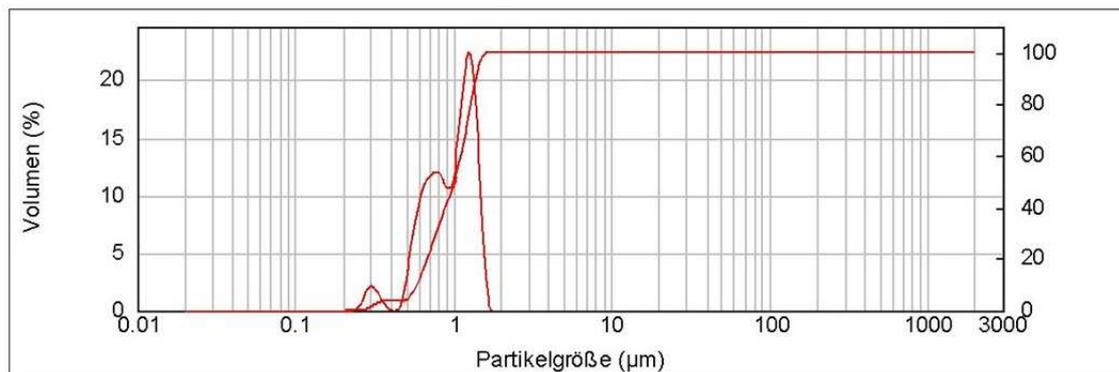


Abbildung B.7: Tropfengrößenverteilung der W/O 3.

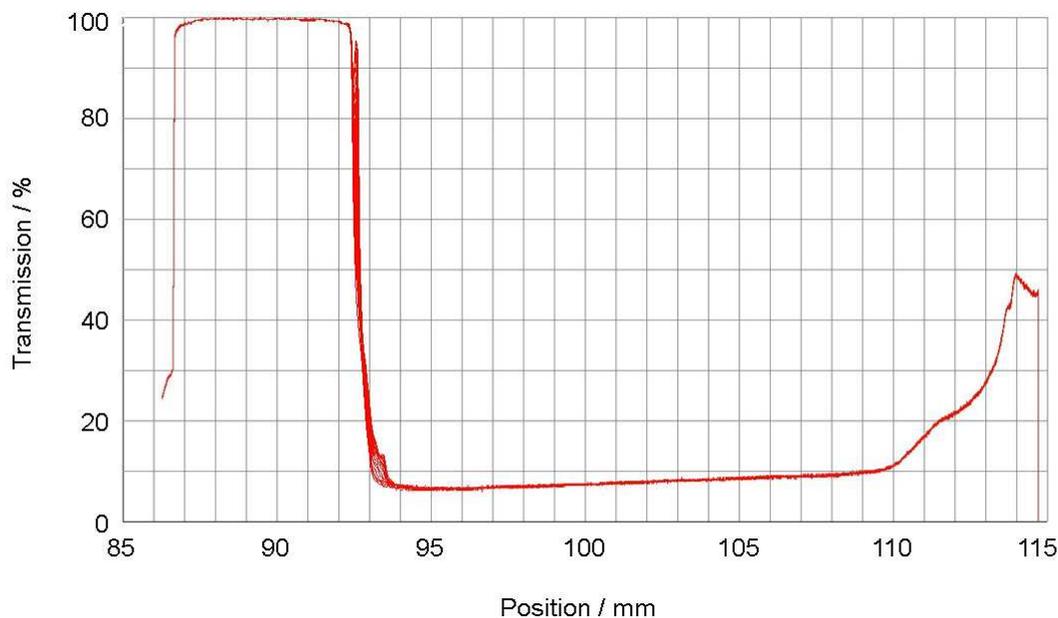


Abbildung B.8: W/O 3. Momentaufnahme der beiden Peaks nach 1,5 h bei 930 g.

Die Tropfengrößenverteilungen zeigen jeweils 3 Modalitäten; mit der Zentrifuge wurden jedoch nur 2 Modalitäten festgestellt. Eine mögliche Erklärung ist der Austrag der größten Tropfen bereits vor der ersten Messpunktnahme. Dieser Austrag wäre jedoch, vorausgesetzt der Anteil der großen Tropfen (3. Modalität) ist entsprechend groß, in den Messwerten der Zentrifuge ersichtlich. Die Grenzfläche der Ölphase zur Luft würde dabei, wie in Abb. 11.19 zu sehen, durch einen schmalen Peak im Bereich von 100 % Transmission (im Bereich von ca. 93,5 mm) registriert werden. Zum anderen könnte die Auflösung der Zentrifuge, und diese Annahme ist wahrscheinlicher, nicht ausreichend sein, um geringe, nebeneinander liegende Partikelkonzentrationen voneinander zu unterscheiden. Ein ineinander Übergehen der einzelnen Modalitäten im Bereich von 5 - 40 μm bei W/O 1 (3 x Hom, 1 mm) bzw. 0,2 - 0,9 μm bei W/O 3 wäre denkbar.

Verschieden ausgebildete Tropfengrößenverteilungen und Emulgatornetzwerkstabilitäten führen zu unterschiedlich starken Entmischungen. Nach 21 h und 12 min beträgt die Ölphase bei W/O 1 (3 x Hom, 1 mm) 1 mm, bei W/O 3 1,9 mm bei 50 % Transmission.

Anhang C

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

a_z	Zentrifugalbeschleunigung	$m \cdot s^{-2}$
A	von Emulsion benetzte Oberfläche der PC-Küvette	cm^2
A_I	Innenquerschnitt der Küvette	mm
A_K	Oberfläche der Küvette	m^2
A_Q	Materialquerschnitt der Küvette	m^2
b	Breite	mm
c	Konzentration der absorbierten Substanz	$mol \cdot l^{-1}$
d	Schichtdicke der Probe (Zahlenwertgleichung)	m
E	Extinktion	–
E_{PC}	Elastizitätsmodul	$N \cdot m^{-2}$
f_i	Fugazität der Komponente i	<i>bar</i>
F	Kraft	N
g	Erdbeschleunigung	$m \cdot s^{-2}$
G^*	komplexer Schubmodul	Pa
G'	Speichermodul (elastischer Anteil)	Pa
G''	Verlustmodul (viskoser Anteil)	Pa
h	Höhe	mm
\bar{h}	Stärke der Klarphase am Meniskus	mm
I	Intensität der Strahlung nach Durchdringen der Probe	$W \cdot m^{-2}$
I_0	Intensität der Strahlung vor Eintritt in die Probe	$W \cdot m^{-2}$
l	Länge	mm
L	Abstand Suspensionsoberfläche/ Position Stopfen	mm
m	Masse	mg
m_{ges}	Gesamtmasse (Küvette, Stopfen, Probe)	kg
M_w	Molare Masse von Wasser	$g \cdot mol^{-1}$

n	Stoffmenge	mol
n	Drehzahl	s^{-1}
n^*	Drehzahl	min^{-1}
\dot{N}	molarer Stoffstrom	$mol \cdot s^{-1}$
p_i	Partialdruck	bar
p_{max}	maximal in der Küvette auftretender Druck	bar
p_u	Umgebungsdruck	Pa
p_w	Wasserdampfpartialdruck	bar
Δp_w	Wasserdampfpartialdruckdifferenz	bar
P	Permeationskoeffizient	$\frac{g \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot bar}$
r	Radius	m
r_B	Abstand Küvettenboden/ Rotationsachse	m
r_M	Abstand Suspensionsoberfläche/ Rotationsachse	m
R	allgemeine Gaskonstante	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
s	Abstand Suspensionsoberfläche/ Position Stopfen	mm
t	Zeit	s
$t_{Mess,z-g}$	Messdauer	h
t_{Stab}	Stabilität der Emulsion im Erdschwerefeld	h
$\tan \delta$	Verlustfaktor	—
T	Transmission	%
T	Temperatur	$^{\circ}C$
T_u	Umgebungstemperatur	$^{\circ}C$
T_w	Temperatur des Wassers	$^{\circ}C$
T_0	Bezugstemperatur	$^{\circ}C$
V	Wasserdampfmenge	g
V_m	Volumen des Masseverlusts	mm^3
V^L	Molvolumen der flüssigen Phase	mm^3
w_{sed}	Sedimentations- bzw. Entmischungsgeschwindigkeit	$\mu m \cdot s^{-1}$
\bar{w}_{sed}	mittlere Entmischung - bzw. Ausbreitungsgeschwindigkeit	$\mu m \cdot s^{-1}$
\bar{w}_{sed}^*	mittlere Ausbildungsgeschwindigkeit	$\mu m \cdot s^{-1}$
WDD_{PC}	Wasserdampfdurchlässigkeit für PC bei 23 $^{\circ}C$ und 25 μm Foliendicke	$g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$
x	Tropfen- bzw. Partikeldurchmesser	m
y	Molenbruch der Gasphase	—
$z, z\text{-Zahl}$	Vielfaches der Zentrifugalkraft	—
z_B	Vielfaches der Zentrifugalkraft am Küvettenboden	—
z_M	Vielfaches der Zentrifugalkraft am Meniskus	—

Griechische Symbole

$\hat{\gamma}$	Amplitude der Deformation	—
$\hat{\gamma}_{krit}$	kritische Deformation	—
δ	Verlustwinkel	<i>rad</i>
δ_{12}	Diffusionskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
ε	relative Dielektrizitätskonstante	—
ϵ	Anteil der kontinuierlichen Phase in den Poren	—
ϵ_m	minimaler Anteil der kontinuierlichen Phase zwischen den Tropfen, bei dem sich die Tropfen untereinander nicht mehr berühren	—
ϵ_K	relative Längenänderung der Küvette	—
ϵ_0	Anteil der kontinuierlichen Phase in den Poren in der Ausgangssituation	—
ξ	Zetapotential	<i>mV</i>
η	Viskosität	<i>Pa · s</i>
η'	dynamische Viskosität	<i>Pa · s</i>
λ	molarer Absorptionskoeffizient	$l \cdot mol^{-1} \cdot mm^{-1}$
ρ	Dichte	$mg \cdot mm^{-3}$
ρ_{disp}	Dichte des dispergierten Mediums (disperse Phase)	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_e	Dichte der Emulsion	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_{kont}	Dichte der umgebenden Flüssigkeit (kontinuierliche Phase)	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_m	molare Dichte	$mol \cdot m^{-3}$
ρ_w	Dichte von Wasser	$g \cdot cm^{-3}$
$\Delta\rho$	Dichtedifferenz	$g \cdot cm^{-3}$
σ	Standardabweichung	—
σ_K	auf die Küvette wirkende Spannung	$N \cdot m^{-2}$
$\hat{\tau}$	Amplitude der Schubspannung	<i>Pa</i>
v	Umfangsgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
φ_i	Fugazitätskoeffizient der Komponente i	—
φ^*	relative Feuchte	%
ω	Kreisfrequenz	$rad \cdot s^{-1}$

Indices

G	Gasphase
i	Komponente i im Gemisch
L	flüssige Phase
oi	reiner Stoff
s	Sattdampfzustand
∞	Gleichgewichtsgröße im unendlichen Abstand
*	Gleichgewichtsgröße in der Küvette

Abkürzungen

B40	Brutschranklagerung bei 40 °C
CLSM	konfokale Laserrastermikroskopie
Hom	homogenisiert
Hom-häufigkeit	Homogenisierungshäufigkeit
IR-ATR-Spektroskopie	Infrarotspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion
Kryo-REM	Kryo-Rasterelektronenmikroskopie
LF	Lichtfaktor
n. a.	nicht auswertbar (Messgenauigkeit lässt Auswertung nicht zu)
O/W	Öl-in-Wasser-Emulsion
O/W/O	Öl-Wasser-in-Öl-Emulsion
PC	Polycarbonat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
Tr.	Transmission
W/O	Wasser-in-Öl-Emulsion
W/O/W	Wasser-in-Öl-in-Wasser-Emulsion
Ø	Durchschnitt

Literaturverzeichnis

- Aguilar, C., Rizvi, S.S.H., Ramirez, J.F., & Inda, A. 1991. Rheological Behaviour of processed mustard. II. Storage effects. *Journal of Texture Studies*, 85 – 103.
- Ahlhaus, O.E. 1997. *Verpackung mit Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag; München; Wien.
- Baehr, H.D. 1984. *Thermodynamik*. Springer Verlag; Berlin.
- Becher, P. 1965. *Emulsions: Theory and Practice*. 2nd edn. Reinhold Publishing Corporation, New York.
- Berber, J., Kacher, H., & Meyer, H. 1981. *Formeln und Tabellen zur Physik*. Bernh. Friedr. Voigt; Hamburg.
- Berres, S., & Buerger, R. 2003. On gravity and centrifugal settling of polydisperse suspensions forming compressible sediments. *Int. Journal of Solids and Structures*, 4965 – 4987.
- Bhakta, A., & Ruckenstein, E. 1995. Foams and Concentrated Emulsions: Dynamics „Phase“ Behavior. *Langmuir*, 4642 – 4652.
- Bickert, G. 1997. *Sedimentation feinsten suspendierter Partikeln im Zentrifugalkraftfeld*. Dissertation; Universität Karlsruhe; Karlsruhe.
- Birdi, K.S. 1997. *Handbook of surface and colloid chemistry*. CRC Press; Boca Raton; New York.
- Böck, M. 2004. *Die DualCon Leitfähigkeitskinetik, ein neuer Weg zur beschleunigten Stabilitätsvorhersage*. Handout, Particle Metrix Seminar.
- Brauer, H. 1971. *Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen*. Verlag Sauerländer; Aarau; Frankfurt/Main.
- Brauer, H., & Thiele, H. 1973. Bewegung von Partikelschwärmen. *Chem.-Ing.-Tech.*, 909 – 912.
- Brummer, R., Hetzel, F., Uhlmann, R., Griebenow, M., Schlesiger, V.S., & Wittern, K.P. 2001. Zyklentest - eine rheologische Messtechnik zur Temperatur-Stabilität von kosmetischen Emulsionen. *SÖFW-Journal*, **127**(11), 38 – 40.
- Buerger, R., & Concha, F. 2001. Settling velocities of particulate systems: 12. Batch centrifugation of flocculated suspensions. *Int. J. Miner. Process*, 115 – 145.

- Carlowitz, B. 1995. *Kunststoff-Tabellen*. Carl Hanser Verlag; München; Wien.
- Davis, R.H., & Gecol, H. 1994. Hindered settling function with no empirical parameters for polydisperse suspensions. *A. I. Ch. E. Journal*, **3**(40), 570 – 575.
- Diogo, A. C. 1995. Temperature Behaviour of the Viscoelastic Material Functions in Polymers. *Rheological Fundamentals of Polymer Processing, Serie E - 302*, 93 – 112.
- Falbe, J., & Regitz, M. 1990. *Römpps Chemie Lexikon*. Georg Thieme Verlag; Stuttgart; New York. 9. Auflage.
- Franck, A. 1996. *Kunststoff Kompendium*. Vogel Buchverlag und Druck; Würzburg.
- Frömer, D. 1998. *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Sedimentationsverhalten von Erythrozyten im Gravitations- und Zentrifugalkraftfeld*. Shaker Verlag; Aachen.
- Garrett, E.R. 1962. Prediction of Stability in Pharmaceutical Preparations VIII - Oil-in-Water Emulsion Stability and the Analytical Ultracentrifuge. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **51**(1), 35 – 42.
- Garti, N., Magdasi, S., & Rubinstein, A. 1981. A new method for stability determination of semi-solid emulsions, using conductivity measurements. *Colloids and Surfaces*, 221 – 231.
- Gerhards, Ch. 1994. *Untersuchungen zur Synärese von Tafelsenf*. Dissertation; Universität Karlsruhe; Karlsruhe.
- Gerhards, C.H., & Schubert, H. 1996. Manufacture of mustard of reduced syneresis. *Nahrung*, 340 – 341.
- Hermansson, A.-M. 1982. Gel characteristics- structure as related to texture and water binding of blood plasma gels. *Journal of Food Science*, **47**(6), 1965 – 1972.
- Hochstein, B. 1997. *Rheologie von Kugel- und Fasersuspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten*. Dissertation; Universität Karlsruhe; Karlsruhe.
- Howe, A. M., Mackie, A.R., & Robins, M. M. 1986. Technique of measure emulsion creaming by velocity of ultrasound. *J. of Dispersion Science and Technology*, **7**(2), 231 – 243.
- Karbstein, H. 1994. *Untersuchungen zum Herstellen und Stabilisieren von Öl-in-Wasser-Emulsionen*. Dissertation; Universität Karlsruhe; Karlsruhe.
- Kaskas, A.A. 1970. *Schwarmgeschwindigkeit in Mehrkornsuspensionen am Beispiel der Sedimentation*. Dissertation; TU Berlin; Berlin.
- Koswig, K., & Stache, H. 1993. *Die Tenside*. Carl Hanser Verlag; München; Wien.
- Lagaly, G., Schulz, O., & Zimehl, R. 1997. *Dispersionen und Emulsionen*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, GmbH and Co. KG, Darmstadt.

- Landolt, H., & Börnstein, R. 1988. *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik: Neue Serie*. Springer Verlag; Berlin. Band 4b: Physikalische und chemische Eigenschaften der Luft.
- L.U.M.GmbH. 2003. Bildmaterial.
- M. Pahl, M., Gleißle, W., & Laun, H.-M. 1991. *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf.
- Merrill, R.C. JR. 1943. Determining the Mechanical Stability of Emulsions. *Industrial and Engineering Chemistry*, **15**(12), 743 – 746.
- Mezger, T. 2000. *Das Rheologie-Handbuch*. Vincentz Curt R. Verlag, Hannover.
- Mitsui, T., & Harusawa, F. 1975. Stability of Emulsions. *Progress in Organic Coatings*, 177 – 190.
- Muehlbach, M., Brummer, R., & Eggers, R. 2006. Study on the Transferability of the Time Temperature Superposition Principle to Emulsions. *International Journal of Cosmetic Science*, **28**, 109 – 116.
- Neumüller, O.-A. 1981. *Römpps Chemie Lexikon*. Franckh´sche Verlagshandlung, W. Keller und Co; Stuttgart. 8. Auflage.
- Petrowski, G. 1974. Determination of Emulsion Stability by Microwave Irradiation. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 110 – 111.
- Princen, H.M. 1990. Gravitational Syneresis in Foams and Concentrated Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **134**(1), 188 – 197.
- Quack, J. M., Reng, A. K., & Skrypzak, W. 1975. Stabilitätsprüfung kosmetischer Emulsionen. *Parfümerie und Kosmetik*, **56**(11), 309 – 323.
- Schambil, F., Paasch, S., & Sax, B. M. 1989. Neue Methoden zur Charakterisierung der Stabilität von W/O- und O/W-Emulsionen. *Seifen - Öle - Fette - Wachse*, **115**(15), 515 – 521.
- Schmidt, E. 1977. *Technische Thermodynamik, Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. Springer Verlag; Berlin.
- Schrader, K. 1989. *Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika*. Hüthig Buch Verlag GmbH; Heidelberg.
- Teipel, U. 1999. *Rheologisches Verhalten von Emulsionen und Tensidlösungen*. Dissertation; Fraunhofer Institut für Chemische Technologie; Pfinztal.
- Töpel, A. 1981. *Chemie und Physik der Milch*. Behr´s Verlag; Leipzig.

- Van der Meeren, P. 2004. *Colloid Stability: microscopic and macroscopic aspects*. Handout, LUMiFuge-User Meeting.
- van Dijk, H. 1982. *Syneresis of curd*. Doctoral Thesis; Agricultural University; Wageningen, NL.
- van Dijk, H., & Walstra, P. 1986. Syneresis of curd. 2. One-dimensional syneresis of rennet curd in constant conditions. *Neth. Milk Dairy J.*, 3 – 30.
- van Dijk, H., Walstra, P., & Schenk, J. 1984. Theoretical and Experimental Study of One-dimensional Syneresis of a Protein Gel. *The Chemical Engineering Journal*, B43 – B50.
- Voigt, R. 2000. *Pharmazeutische Technologie*. Deutscher Apotheker Verlag Stuttgart; Stuttgart.
- Vold, R.D., & Acevedo, M.C. 1977. Comparison of Ultracentrifugal Stability Parameters with Long-Term Shelf Stability of Emulsions. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 84 – 90.
- Walstra, P., van Dijk, H., & Geurts, T. 1985. The syneresis of curd. 1. Considerations and literature review. *Neth. Milk Dairy J.*, 209 – 246.
- Weber, J. 1992. *Klärung und Entwässerung feinkörniger, organischer Bestandteile enthaltender Bagerschlämme in Dekantierzentrifugen*. Dissertation; TUHH; Hamburg.

LEBENS LAUF

Mandy Mühlbach
geboren am 12.08.1978
in Karl-Marx-Stadt (Chemnitz)

Schul Ausbildung

1985–1989 Polytechnische Oberschule Hans Becher in Karl-Marx-Stadt
1989–1991 Polytechnische Oberschule Schönau in Karl-Marx-Stadt
1991–1997 Johannes-Kepler-Gymnasium in Chemnitz
1997 Allgemeine Hochschulreife

Hochschul Ausbildung

1997–2002 Studium an der Brandenburgisch Technischen Universität Cottbus
Studiengang: Umweltingenieurwesen und Verfahrenstechnik
04/2002 Diplomarbeit in Kooperation mit der Beiersdorf AG, Hamburg
„Entwicklung einer neuartigen Technologie zur staubarmen Herstellung
kosmetischer Puder“
10/2002 Diplom

Promotion

seit 11/2002 Promotion an der Technischen Universität Hamburg-Harburg im Fach-
bereich Thermische Verfahrenstechnik bei Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Eggers
in Kooperation mit der Beiersdorf AG, Hamburg

Berufliche Tätigkeit

seit 08/2006 Sanofi-Aventis Deutschland GmbH, Frankfurt am Main
Abteilung: Pharmaceutical Sciences Department
GMP Operations Parenterals

Die Kenntnis der Haltbarkeitsdauer einer Emulsion ist in der kosmetischen Industrie von großem Interesse. Sie wird für die Sicherstellung der Produktqualität und zur Erfüllung der Kosmetikverordnung benötigt.

In der Vergangenheit wurde eine Reihe von Methoden entwickelt, um die (zeitliche) Stabilität von Emulsionen abzuschätzen. Der Großteil der Verfahren erfordert Wiederholungsmessungen in bestimmten zeitlichen Abständen, aus denen eine mögliche Veränderung der Probe festgestellt werden kann. Langzeitstabile Produkte ziehen lange Untersuchungszeiträume nach sich. Eine Vorhersage der Langzeitstabilität ist mit diesen Verfahren nicht möglich.

Wenige Verfahren eignen sich zur Abschätzung eines – von der Kosmetikverordnung geforderten – Haltbarkeitszeitraumes von 30 Monaten. Diese geben jedoch nicht die tatsächlich vorhandene Haltbarkeit des Produktes wieder sondern, ob das Produkt in einem Zeitraum von 30 Monaten stabil oder instabil ist. Es gibt derzeit kein Verfahren, mit dem die tatsächliche Stabilitätsdauer einer Emulsion bestimmt werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Möglichkeit des Einsatzes einer optischen Zentrifuge zur Vorhersage der Langzeitstabilität von kosmetischen Emulsionen überprüft. Bei dieser Zentrifuge wird während der Zentrifugation die Probe mittels NIR-Licht durchleuchtet; ein CCD-Sensor registriert das transmittierte Licht. Aus der Schwächung des Lichtstrahles können Informationen über den zeitlichen Eintritt und die Geschwindigkeit der Entmischung gewonnen werden. Zusätzlicher Vorteil dieser Methode ist, dass sie kurz nach der Herstellung der Emulsion durchgeführt werden kann und keine Wiederholungsmessungen erforderlich sind.

Die Grundlagen zum Einsatz der optischen Zentrifuge zur Vorhersage der Langzeitstabilität kosmetischer Emulsionen wurden an W/O- und O/W-Emulsionen mit definierter Zusammensetzung erarbeitet.