

Der Einfluß der chemischen Feinstruktur von Vaselinen auf physikalische und technologische Eigenschaften

12. Mitteilung: Über den Einfluß chemischer und physikalischer Meßdaten auf die Gebrauchseigenschaften von Vaseline

Von H.-J. Langmaack und H. Sucker*

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie, Abteilung für Pharmazeutische Technologie der Universität Hamburg

Es wurde neben dem Einfluß der normalen und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe auf die Zügigkeit einer Vaseline vor allem die Zügigkeit (Tack) der iso-Fractionen als zentrale Eigenschaft einer Vaseline untersucht. Diese Zügigkeit wird gebildet aus der Summe der Züigkeiten der GPC-Molekulargewichtsfractionen, die mit den gefundenen chemischen Strukturen korrelieren. Auch andere vermutete Korrelationen zwischen chemischen Strukturgruppen und physikalischen Meßdaten (Steigschmelzpunkte, Viskosität) haben sich bestätigt, so daß eine detaillierte Beschreibung der untersuchten Vaselinen möglich wurde. Die Ergebnisse zeigen, daß zwei Wege der Zusammensetzung von Vaselinen zu guten Gebrauchseigenschaften führen: a) Zusammensetzung aus einer größeren Menge langkettig verzweigter, niedrig schmelzender, zügiger, hochmolekularer Kohlenwasserstoffe (C-30 bis C-200) neben geringen Mengen von n-Paraffinen und flüssigen Kohlenwasserstoffen; b) Zusammensetzung aus wenig, hochschmelzenden, festen iso-Kohlenwasserstoffen (C-20 bis C-100), zusammen mit n-Paraffinen und einer größeren Menge viskosen, zügigen Öls, das aus Molekülen mit vielen kurzen Seitenketten besteht. Da Vaselinen vom Typ b) inkorporierte Arzneistoffe besser freisetzen als solche vom Typ a), unter die auch die sogenannten Naturvaselinen fallen, wird Typ b) als optimale Zusammensetzung angesehen. Durch eine quantitative Abtrennung der Hochpolymeren konnten die Gebrauchseigenschaften des polymerfreien Grundstocks mit der polymerhaltigen Originalvaseline verglichen werden. Zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Vaselinen mit sehr hohen Ölanteilen eignen sich Polyäthylene mit Molekulargewichten um 20 000, die bei höheren Temperaturen im Grundstock gelöst werden und nach dem Abkühlen die Gelstruktur verbessern, jedoch wegen der Notwendigkeit zur Verarbeitung bei Zimmertemperatur technologische Nachteile aufweisen. Die vielgebrauchten Polyisobutylene sind als Strukturverbesserer ungeeignet.

Einleitung

Nach der präparativ gelchromatographischen Auftrennung der iso-Fractionen von Vaselinen und der IR-Strukturgruppenanalyse dieser GPC-Fractionen¹ sollen im folgenden Zusammenhänge zwischen chemischen Strukturen der GPC-Fractionen und der Zügigkeit, dem Steigschmelzpunkt der festen Fractionen bzw. der Viskosität der bei Zimmertemperatur flüssigen Fractionen ermittelt werden. Aus der Kenntnis der mengenmäßigen Anteile dieser GPC-Fractionen und den Meßergebnissen für das gesamte Produkt sollte sich dann der Einfluß der Fractionen auf die Gesamtvaseline beurteilen und evtl. für eine optimale Zusammensetzung verwerten lassen.

1. Durchführung

1.1. Bestimmung der Zügigkeit (Tack) von GPC-Fractionen und ihr Einfluß auf die Zügigkeit des gesamten Produktes

Ein wichtiges Kriterium in der Beurteilung der Gebrauchseigenschaften von Vaselinen ist die Zügigkeit. Eine zügige Vaseline läßt sich zu einem dünnen, zusammenhängenden schützenden Film verreiben. Sie zieht

Influence of Chemical Fine Structure of Vaselines on Physical and Technological Properties, 12: Influence of Chemical and Physical Data on the Practical Properties of Vaseline

The influence of iso-fractions apart from normal and unsaturated hydrocarbons on the tack property of vaselines was studied. The tack is found to be the sum of tacks contributed by various molecular weight fractions obtained by gel permeation chromatography, which correlate with the observed chemical structures. Furthermore, other expected correlations between chemical structural groups and physical data, such as slip point and viscosity, were confirmed, which enable exact characterization of the vaselines studied. The results show that two different compositions yield vaselines having good practical properties: a) composition consisting of a large amount of long chain branched low melting tacky high molecular weight hydrocarbons (C-30 to C-200) and small proportions of n-paraffins and liquid hydrocarbons; b) compositions consisting of little high molecular weight solid iso-hydrocarbons (C-20 to C-100) together with n-paraffins and a large proportion of viscous tacky oil, which is composed of molecules having many short side chains. Since the vaselines of the type b) liberate the incorporated drugs more easily than those of the type a), to which also the so called natural vaselines belong, the type b) vaselines are considered to be optimum compositions. Practical properties of polymer-free bases could be compared with polymer-containing original vaselines by quantitative separation of the high polymers. Improvement of the practical properties of vaselines containing large proportions of oil can be accomplished by the addition of polyethylenes having molecular weights around 20 000, which can be dissolved in the vaseline base at elevated temperatures, and, on cooling, they improve the gel structure; however, these additives have disadvantages from technological viewpoint, since the processing has to be done at room temperature. Polyisobutylenes, that are frequently used, are unsuitable for improvement of the structure.

Fäden, wenn sie mit einem Spatel oder mit den Fingern aus einem Gefäß herausgenommen wird. Bei der Anwendung von Salben ist häufig ein züiges Verhalten erwünscht. Starkes Fädenziehen kann jedoch beim Verarbeitungsprozeß und beim Abfüllen durch Tubenfüllautomaten von Nachteil sein, so daß eine optimale Zügigkeit bei der Vaselineherstellung angestrebt werden sollte. In unserem Arbeitskreis wurde zur objektiven Bestimmung der Zügigkeit von Vaselinen und anderen Salbengrundlagen ein modifiziertes *Laray*-Tackmeter eingeführt².

Da nicht in allen Fällen 1 ml (~ 800 mg) Substanz zur Erzeugung eines 5 µm dicken Filmes auf der Walze zur Verfügung stand, wurden einheitlich für alle Messungen nur 400 mg eingesetzt (Filmdicke 2.5 µm). Die beschränkte Filmdicke führt dazu, daß die maximalen Tackwerte für eine Substanz bereits bei 3 m/Sek. Bahn-

* Anschrift der Verfasser: Dr. H.-J. Langmaack, Apotheke Allg. Krankenhaus St. Georg, 2000 Hamburg 1. Prof. Dr. H. Sucker, Fa. Sandoz AG, Pharm. Forschung und Entwicklung, CH 4002 Basel.

¹ H.-J. Langmaack u. H. Sucker, 10. Mitteilung, *Fette · Seifen · Anstrichmittel* 78, 263 [1976].

² H. Sucker, *Fette · Seifen · Anstrichmittel* 74, 642 [1972].

geschwindigkeit der Walzen erreicht werden und bei 4 bis 5 m/Sek. durch ein Aufreißen des Filmes wieder abfallen.

Für GPC-Fractionen einiger iso-Fractionen von Vaselinen ließ sich mit steigender Temperatur eine anomale Zunahme der Tackwerte beobachten. Es zeigte sich, daß diese GPC-Fractionen bei den normalen Meßbedingungen (25° C) nicht gleichmäßig einwalzbar waren und deshalb niedrige Tack-Werte ergaben. Erst bei höherer Temperatur (36° C) ist eine gleichmäßige Ausbildung des Filmes auf den Walzen gewährleistet. Da in dieser Arbeit der Einfluß der Einzelfractionen auf die Zügigkeit der gesamten iso-Fractionen und damit auf die gesamte Vaseline untersucht werden soll, wurden bei solchen Vaselinen mit schlecht einwalzbaren GPC-Fractionen alle Messungen bei 36° C durchgeführt.

Die gemessenen Tack-Werte für die iso-Fractionen von Vaselinen und deren GPC-Fractionen sind beispielhaft in der Tab. 1 angegeben. Die Standardabweichung des Meßverfahrens beträgt $s = 5,30$, die relative Standardabweichung $s_{rel} = 1,15\%$. Sie wurde aus acht Kontrollmessungen der gleichen Vaseline an verschiedenen Tagen bestimmt (400 mg, 3 m/Sek., 25° C).

Tabelle 1

Tackwerte von Vaselinen und GPC-Fractionen

Fraktion	C-Zahl	Tackwerte (400 mg, 3 m/Sek.)	
		[L. E.] 25° C	36° C
Pionier 01n iso gesamt	—	410	
" " " 89—92	110	> 1000	
" " " 97—100	80	915	
" " " 105—108	59	455	
" " " 113—116	47	320	
" " " 117—120	41	260	
" " " 125—128	32	245	
" " " 137—140	23,5	205	
Pionier 23n iso gesamt	—	330	
" " " 97—100	68	455	
" " " 101—104	58	530	
" " " 109—112	51	365	
" " " 117—120	39	295	
" " " 129—132	30	245	
" " " 141—144	26,5	330	
Pionier 60n iso gesamt	—	„Schnee“	„Schnee“
" " " ohne Polym.	—	305	220
" " " 93—96	75		580
" " " 97—100	68	430	
" " " 101—104	58	430	335
" " " 105—108	49	395	300
" " " 109—112	41		260
" " " 117—120	35	260	170
" " " 129—132	25,5	200	175
" " " 137—140	20		180

Um den Einfluß der Einzelfractionen auf die Zügigkeit der Vaseline beurteilen zu können, mußten auch die Zügigkeiten von Ölfractionen, die zum Teil 50% der gesamten KW der Vaselinen ausmachen, gemessen werden.

Im Bereich von 30 bis 60 C-Zahlen der Moleküle nimmt die Zügigkeit mit steigender C-Zahl zu. Oberhalb von 60 C-Atomen nimmt bei weniger zügigen Vaselinen die Zügigkeit der GPC-Fractionen nicht mehr zu bzw. sogar wieder ab (Meßtemperatur 25° C). Nur Pionier 01n iso besitzt im Bereich C-60 bis C-100 noch einen extrem hohen Anstieg der Tackwerte. Diese Werte liegen oberhalb des Meßbereiches des Tackmeters und höher als die Fraktion der ungesättigten Kohlenwasserstoffe dieser Vaseline. Im Ölbereich ist bei den gelben Vaselinen ein Anstieg der Zügigkeit zu den kleinen Molekülen hin zu beobachten. Ein Minimum in der Zügigkeit liegt hier bei Fraktionen, die flüssige und feste KW mit ca. 30 bis 35 C-Atomen enthalten.

Wegen der gesetzmäßigen Abhängigkeit der Tackwerte von den Molekulargewichten der GPC-Fractionen innerhalb einer Vaseline können die Zügigkeiten der nicht untersuchten Fraktionen durch Interpolation ermittelt werden. Mit Hilfe aller Tackwerte kann eine mittlere Zügigkeit ermittelt werden. Diese errechnete Zügigkeit kann mit der direkt gemessenen Zügigkeit der betreffenden gesamten iso-Fractionen verglichen werden (Tab. 2). Bei Pionier 60n iso und Snow-White spec. iso mußten für diesen Vergleich die Hochpolymeren präparativ gelchromatographisch entfernt werden.

Tabelle 2

Vergleich aus GPC-Fractionen errechneter und gemessener Zügigkeiten von iso-Fractionen

Vaseline	Tack bei 36° C		Tack bei 25° C	
	errechnet	gemessen	errechnet	gemessen
Pionier 01n iso	415	410		
Pionier 23n iso	325	330		
Pionier 60n iso ohne Polym.	255	305	215	220
VI iso	260	310	225	215
B iso	275	355	240	230
Snow-White spec. iso ohne Polym.	235	260		

Bei Pionier 01n iso und Pionier 23n iso stimmen die gemessenen mit den errechneten Tackwerten im Rahmen der Fehlergrenze überein. Bei Pionier 60n iso, VI iso und B iso liegen bei 25° C die aus Einzelmessungen von GPC-Fractionen berechneten Mittelwerte um 50 und mehr Laray-Einheiten niedriger als die direkt gemessenen Tackwerte. Dieses wird durch die ungenügende Einwalzbarkeit einzelner GPC-Fractionen aus dem höhermolekularen Bereich dieser nicht zügigen Vaselinen erklärt. Da bei 36° C alle GPC-Fractionen einwalzbar sind, wurden für diese nicht zügigen Vaselinen die Meßreihen bei 36° C wiederholt. Es ergibt sich dann eine gute Übereinstimmung direkt gemessener und berechneter mittlerer Zügigkeiten. Die Tackwerte für einige GPC-Fractionen von Snow-White spec. iso liegen bei 36° C am unteren Rande des Meßbereichs. Aus der Übereinstimmung der direkt gemessenen Zügigkeit mit der durch Wichtung von GPC-Fractionen berechneten Zügigkeit der gesamten iso-Fractionen kann auf die Additivität der Zügigkeiten der GPC-Fractionen geschlossen werden. Sie gilt nach unseren Beobachtungen auch für viele Mischungen unterschiedlich zügiger Vaselinen, wobei allerdings die Pionier 01n durch extrem zügige Koh-

lenwasserstoff-Strukturen eine noch nicht geklärte Ausnahme darstellt. Es besteht somit in der Zukunft die Möglichkeit, durch Einsatz bekannter iso-Kohlenwasserstoffe, die Zügigkeit für das Endprodukt vorauszusagen bzw. durch Einsatz bestimmter Gatschen, dem Endprodukt eine gewünschte Zügigkeit zu verleihen.

In diesem Zusammenhang wurde auch der Einfluß der gesättigten und ungesättigten Fraktionen der betreffenden Vaseline auf die Zügigkeit der Originalvaseline untersucht (Tab. 3). Auch diese Tackwerte sind additiv, jedoch ist eine Verbesserung der Zügigkeit des Endproduktes durch Einsatz bestimmter ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus technologischen Gründen nicht sinnvoll.

Tabelle 3

Einfluß der ungesättigten-, gesättigten- und iso-Kohlenwasserstoffe auf die Zügigkeit der Originalvaseline

Vaseline	Drehz. m/Sek.	1 Originalvaseline errechnet	2 gesättigt gemessen	3 gesättigt	4 iso
Pionier 01n	3	×	465	>1000	435 410
Pionier 01n	2	435	440	980	415 400
Pionier 23n	3	435	420	890	385 330
Pionier 60n ohne Polymere	3	315	310	420	315 305
VI	3	340	360	420	335 310
B	3	405	395	1000	365 340
Snow-White spec. ohne Polymere	3	295	310	440	285 260

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß die gesättigte Fraktion in allen Fällen etwas zügiger ist als die iso-Fraktion. Die n-Paraffine besitzen in gewissen Grenzen einen positiven Einfluß auf die Zügigkeit der Vaseline, obwohl sie selbst kristallin sind.

Die Untersuchungen zeigen, daß auf Grund der Additivität der Tackwerte die Zügigkeit einer Vaseline im wesentlichen durch die Zügigkeit der iso-Fraktion bestimmt wird. So wird z. B. die gute Zügigkeit von Pionier 01n iso durch den großen hochmolekularen Anteil sehr zügiger Kohlenwasserstoffe bedingt, der bei den anderen untersuchten Vaselinen fehlt, so daß bei diesen Vaselinen die niedrigen Tackwerte niedermolekularer Fraktionen ausschlaggebend werden. Hier eröffnet sich ein zweiter Weg der Verbesserung der Zügigkeit, der Einsatz zügiger Ölfraktionen, wie sie bei den gelben Vaselinen Pionier 23n iso und B iso vorliegen. Diese Vaselinen besitzen wegen des zügigen Ölanteils eine höhere Zügigkeit als die weißen Vaselinen Pionier 60n iso, Muster VI iso und Snow-White spec. iso, obwohl ihre festen KW sehr niedrige Tackwerte aufweisen. Die größeren Tackwerte dieser Ölfraktionen werden auf die größere Anzahl kurzer Ketten pro Molekül zurückgeführt.

Es besteht mit mehr als 90 % Wahrscheinlichkeit eine statistische Korrelation zwischen der Zügigkeit der Ölfraktionen und der Anzahl kurzkettiger CH₂-Gruppen pro Molekül sowie mit dem Molekulargewicht des Öls. Es ist zu vermuten, daß die Strukturgruppen, die dem Öl der gelben Vaselinen Zügigkeit verleihen, durch stärkere Raffination zerstört werden. Die Abhängigkeit der Tackwerte von den chemischen Strukturgruppen läßt sich

jedoch nur für den Ölbereich nachweisen. Im Bereich hochmolekularer Fraktionen sind trotz großer Unterschiede in den Tackwerten kaum Unterschiede in den IR-Strukturgruppen zu erkennen. Dieses ist nur erklärbar durch den Gehalt unterschiedlicher Mengen langkettig verzweigter Moleküle mit Seitenketten von mehr als vier C-Atomen, die durch die Infrarot-Strukturgruppenanalyse nicht als solche, sondern wie langkettige, methylverzweigte KW registriert werden. Es wurde gefunden³, daß ca. 80 % der iso-Fraktion weder in Harnstoff noch in Thioharnstoff einschließbar ist, so daß längere als Methylseitenketten vorliegen müssen. Auch das Schmelzverhalten der GPC-Fraktionen (Abschnitt 1.3.) läßt auf eine mehr oder weniger starke Abweichung der Molekülstruktur von methylverzweigten homologen KW schließen. Der Einfluß hochpolymerer Substanzen auf die Zügigkeit wird in Abschnitt 2 behandelt.

1.2. Viskosität flüssiger Fraktionen

In Abschnitt 1.1. wurde gezeigt, daß nicht nur die festen KW-Anteile einer Vaseline maßgeblich für die Zügigkeit und andere Gebrauchseigenschaften sind, sondern daß auch der Ölanteil je nach Menge von großem Einfluß auf die Gebrauchseigenschaften einer Vaseline ist. Der Ölgehalt von Originalvaselinen und deren iso-Fraktionen wurde daher aus der Menge der bei Zimmertemperatur flüssigen GPC-Fraktionen bestimmt (Tab. 4).

Tabelle 4

Ölgehalt flüssiger Fraktionen

Vaseline	% Öl in der Gesamtvaseline	% Öl in der iso-Fraktion
Pionier 01n	12	31
Pionier 23n	44	55
Pionier 60n	42	52
Muster VI	20	43
B	25	35
Snow-White spec.	40	56

Die Werte liegen unter dem durch Dilatometrie bestimmten Ölgehalt⁴, da die festen Kohlenwasserstoffe, besonders der Pionier 01n, ein großes Ölhaltevermögen aufweisen. Der Ölgehalt liegt bei der iso-Fraktion höher, da iso-KW mit mehr als 30 C-Atomen noch flüssig sein können. Außerdem werden bei der GPC der Originalvaselinen die hochmolekularen, ungesättigten, festen Kohlenwasserstoffe durch Adsorption am Gel zusammen mit niedermolekularen Ölanteilen eluiert und verfestigen die niedermolekularen Fraktionen.

Zur Charakterisierung der Ölanteile werden daher nur die GPC-Fraktionen der iso-Anteile herangezogen. Als wichtige Stoffeigenschaft eines Öls wurde die Viskosität mit dem Platte-Kegel-Prinzip eines Haake-Rotationsviskosimeters bei 20° C ± 0.1° C gemessen (Tab. 5).

Aus Wertepaaren von Messungen gleicher Substanzen an verschiedenen Tagen wurde eine Standardabweichung von $s_{rel} = 2.6\%$ ermittelt. Die Viskosität des Öls innerhalb einer Vaseline nimmt überraschend mit abnehmender C-Zahl der Moleküle zu. Dieses kann nur durch den

³ H. Kassebaum u. H. Sucker, 8. Mitteilung, Fette · Seifen · Anstrichmittel 78, 132 [1976].

⁴ H. Schmidt u. H. Sucker, Fette · Seifen · Anstrichmittel 74, 416 [1972].

Tabelle 5

Viskosität von GPC-Fractionen mit Platte-Kegel-Einrichtung

Vaseline (iso-Frakt.)	GPC-Frak-tionen	Viskosität [cP]	C-Zahl
Pionier 01n	133—136	70	25
"	137—140	64	23.5
"	141—144	78	23
"	145—148	91	22.5
"	149—152	144	22.5
Pionier 23n	129—132	152	30
"	133—136	256	29
"	137—140	485	27.5
"	141—144	768	26.5
"	145—148	912	26
Pionier 60n	129—132	41	25.5
"	133—136	45	23.5
"	137—140	44	22.5
"	141—144	43	21
"	145—148	48	20
"	149—152	56	19
B	121—124	144	34
"	129—132	240	29
"	133—136	352	28
"	137—140	566	26
"	141—144	1008	25
"	145—148	1164	24
Muster VI	133—136	60	28
"	137—140	75	26
"	141—144	115	24
"	145—152	203	22
Snow-White spec.	133—136	48	24.5
"	137—140	43	22.5
"	141—144	48	21.5
"	145—148	53	20.5
"	149—152	56	20
"	153—156	59	19

größeren Einfluß der zunehmenden kurzen Seitenketten auf die Viskosität gedeutet werden. Durch Feststoffgehalt getrübe Öle höheren Molekulargewichtes sind von der Betrachtung ausgenommen.

Beim Vergleich der Vaselinen untereinander wird ebenfalls die starke Abhängigkeit (>99% Wahrscheinlichkeit) der Viskosität von der Menge der CH₂-Gruppen in kurzen (Äthyl-, Propyl-) Seitenketten beobachtet. Hiermit läßt sich die hohe Viskosität der Öle aus den gelben Vaselinen Pionier 23n und B erklären. Da iso-Kohlenwasserstoffe mit vielen kurzen Seitenketten im Gegensatz zu weniger verzweigten Molekülen niedrigere Schmelzpunkte besitzen, erklärt sich das höhere Molekulargewicht der viskosen Öle zwanglos. Squalan mit 30 C-Atomen pro Molekül besitzt eine geringe Viskosität, da es nur methylverzweigt ist.

Eine Korrelation der Viskosität mit dem Naphthengehalt der Öle wurde nicht festgestellt. Während zwischen dem rheologischen Verhalten streichfähiger Produkte und der Zügigkeit kein einfacher Zusammenhang besteht, korrelieren die Viskositäten der Ölfractionen mit $\geq 99\%$ Wahrscheinlichkeit mit den gemessenen

Tack-Werten. Die höhermolekularen, kurzketzig verzweigten Öle der gelben Vaselinen besitzen die höchsten Viskositäten und verleihen dem Öl und damit der gesamten Vaseline höhere Zügigkeit.

1.3. Steigschmelzpunkte fester Fraktionen

Die Bestimmung der Schmelzpunkte der festen GPC-Fractionen erfolgte nach DAB 7 — BRD. Die Standardabweichung des Verfahrens wurde aus Wertepaaren bestimmt, sie beträgt $s = 0.384$ bzw. $s_{rel} = 0.17\%$.

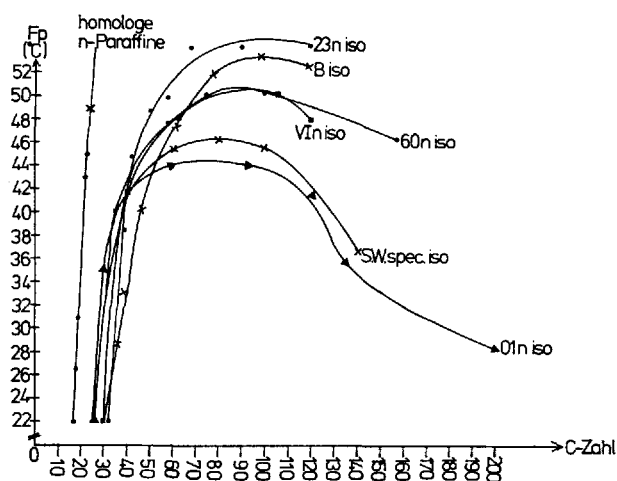


Abb. 1. Steigschmelzpunkte von GPC-Kohlenwasserstoff-Fractionen

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Schmelzpunkte vom Molekulargewicht der GPC-Fractionen. Es ergeben sich für die sechs untersuchten Vaselinen Kurven mit unterschiedlich großen Maxima. Würden in den GPC-Fractionen nur homologe, methylverzweigte, langkettige KW vorliegen, wie man aus der IR-Strukturgruppenanalyse schließen könnte, sollten aus den Meßpunkten der GPC-Fractionen innerhalb einer Vaseline stetig steigende Kurven entstehen. Diese Abweichung der Schmelzpunkt-kurven läßt auf eine Abweichung vom homologen Bau-prinzip schließen und kann nur durch das Vorliegen langkettig verzweigter Moleküle gedeutet werden. Das Absinken der Schmelzpunkte im höhermolekularen Bereich korreliert mit der Zunahme an Zügigkeit der Kohlenwasserstoffe in diesem Bereich. Die Vaselinen Pionier 01n und Snow-White spec. besitzen in diesem Bereich die niedrigsten Schmelzpunkte und die größte Zunahme an Zügigkeit.

Da jedoch nur Pionier 01n diese hochmolekularen, niedrig schmelzenden, zügigen Kohlenwasserstoffe in größeren Mengen besitzt, wird nur ihre Struktur durch diese KW bestimmt, während bei den anderen Vaselinen hochschmelzende, wenig zügige Kohlenwasserstoffe und die Öle konsistenzbestimmend sind. Hiermit läßt sich auch erklären, warum die Originalvaseline Pionier 01n trotz größerer Mengen fester KW einen niedrigeren Steigschmelzpunkt als Pionier 23n, Pionier 60n und B besitzt.

2. Einfluß von Hochpolymeren auf die Zügigkeit von Vaselinen

Hochpolymere Zusätze werden allgemein als Zügigkeitsverbesserer bezeichnet. Polyisobutylene (Oppanol®

B 100) bewirkt tatsächlich ein längeres Fädenziehen beim Herausnehmen von Vaseline mit dem Spatel oder mit den Fingern aus dem Gefäß und läßt eine billigere Kunstvaseline oberflächlich wie eine Naturvaseline mit strukturbildenden, langkettig verzweigten Kohlenwasserstoffen erscheinen. Beim Verarbeitungsprozeß jedoch führt ein Oppanolzusatz leicht zu Komplikationen, wenn z. B. Substanzen beim Scheren auf dem Dreiwalzenstuhl durch „Abschneiden“ verlorengehen.

Auch auf die Ölzahl aus ungescherter Vaseline⁴ ist durch Oppanol® B 100 kein qualitätsverbessernder Einfluß erkennbar. Polyäthylene höheren Molekulargewichtes hingegen können einem Öl wie Paraffinum subliquidum eine salbenartige Struktur verleihen, wenn sie, wie in Plastibase®, bei höherer Temperatur im Öl gelöst werden und beim raschen Abkühlen kolloidal ausfallen. Sie bieten damit die Möglichkeit, Salbengrundlagen mit großem Ölanteil über breite Anwendungsgebiete zu stabilisieren.

Durch die Einführung des *Laray*-Tackmeters zur objektiven Bestimmung der Zügigkeit und durch die Möglichkeit, Hochpolymere durch Gelfiltration vom Vaseline-Grundstock abzutrennen, wird es möglich, die zügigkeitsverbessernde Wirkung von Polymerzusätzen eindeutig zu erfassen. Es werden zu diesem Zweck die Tackwerte der polymerfreien mit den polymerhaltigen Originalvaselinen Pionier 60n und Snow-White spec. und deren jeweiligen iso-Fractionen verglichen. Ebenso wurde Plastibase® mit seinem präparativ-gelchromatographisch isolierten polymerfreien Paraffinöl verglichen und Paraffinum perliquidum mit 0.5% Oppanol® B 100 enthaltendem Paraffinum perliquidum.

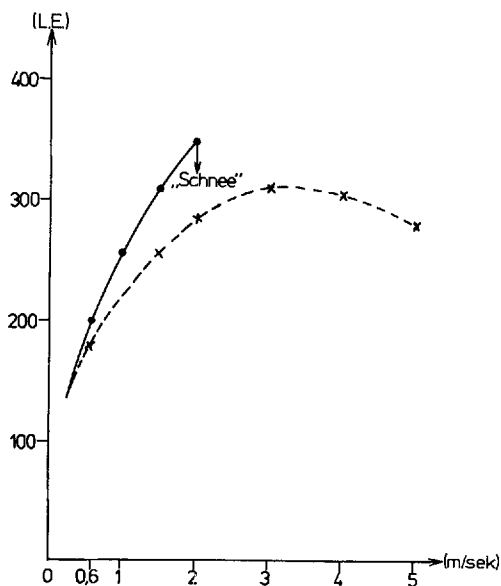


Abb. 2. Bestimmung der Zügigkeit eines Kohlenwasserstoff-Gemisches mit und ohne Polyisobutylene
 ——— Pionier 60n, Original (mit Polymer)
 - - - - - dto., nach Entfernung des Polymers durch GPC

Die Abb. 2 zeigt beispielhaft den Verlauf der Tackwerte bei verschiedenen Bahngeschwindigkeiten (m/sek.) der Walzen. Dabei wurde das aufgegebene Kohlenwasserstoff-Gemisch bei 0.6 m/sek. vorsichtig eingewalzt, bis keine Zunahme der Tackwerte mehr zu erkennen war. Dann wurde die Drehgeschwindigkeit der Walzen

erhöht. Bei sehr langsamem Erhöhen der Bahngeschwindigkeit tritt nur bei Pionier 60n, Pionier 60n iso und Paraffinum perliquidum mit Oppanol® B 100 ein spontaner Substanzaustrag („Schnee“) bei ca. 2 m/sek. ein. Bei stärkerer Beschleunigung der Walzen erfolgt auch bei Snow-White spec. und Snow-White spec. iso ein Substanzaustrag, der jedoch viel feiner ist als bei Pionier 60n.

Bahngeschwindigkeiten der Walzen bis 0.6 m/sek. können mit den Verreibungsbewegungen beim Auftragen der Salbe auf die Haut verglichen werden. In diesem Bereich wird durch einen Zusatz von Oppanol® B 100 keine nennenswerte Verbesserung der Zügigkeit erreicht. Nur im Bereich 0.6 bis 2 m/sek. kann eine Zügigkeitsverbesserung durch Oppanol® B 100 gemessen werden. Diese Bahngeschwindigkeiten entsprechen der Bewegung beim Herausziehen der Salbe mit Hilfe eines Spatels oder der Finger aus einem Gefäß, also der herkömmlichen Zügigkeitsbeurteilung. Bei höheren Bahngeschwindigkeiten, die denen der Walzen eines Dreiwalzenstuhls entsprechen und bei der Verarbeitung einer Salbe zu erwarten sind, erfolgt Substanzaustrag sowohl des Oppanols als auch anderer mitgerissener Kohlenwasserstoffe.

Der Zusatz von Polyäthylenen hingegen führt zu einer echten Strukturverbesserung, erkennbar an der Zunahme der Zügigkeit in allen Geschwindigkeitsbereichen (Abb. 3).

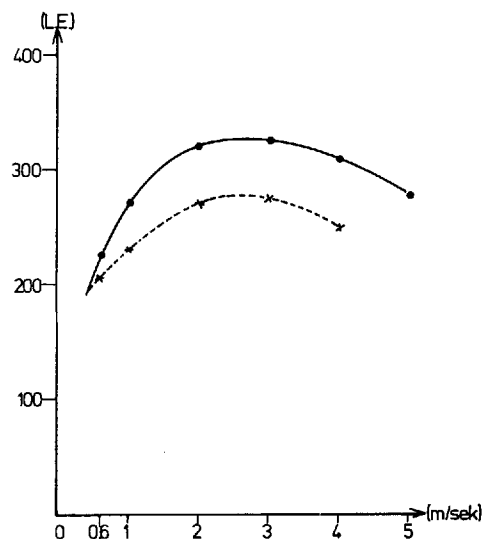


Abb. 3. Bestimmung der Zügigkeit von Plastibase®
 ——— Plastibase, Original (mit PE)
 - - - - - dto., nach Entfernung des Polymers durch GPC

3. Zusammenfassende Beschreibung der untersuchten Vaseline

3.1. Pionier 01n

Pionier 01n besitzt von allen Vaseline den größten Anteil fester KW, die bis 200 C-Atome pro Molekül hinaufreichen. Die Zügigkeit dieser iso-Kohlenwasserstoffe nimmt extrem zu, während die Steigschmelzpunkte mit steigendem Molekulargewicht ein Maximum durchlaufen, um im höhermolekularen Bereich (C-90 bis C-200) extrem stark bis fast auf Zimmertemperatur wieder abzufallen. Dieses starke Absinken der Schmelzpunkte und die extreme Zunahme der Zügigkeit in diesem Bereich kann nur durch die Abweichung der Moleküle vom ho-

mologen Bauprinzip methylverzweigter KW durch Zunahme kurzkettiger und langkettiger, im IR nicht meßbarer Verzweigungen gedeutet werden. Der niedermolekulare, gering viskose Ölanteil dieser Vaseline ist wegen seiner geringen Menge von 12% ohne Bedeutung für die Struktur. Derartige Vaselinen können viel Öl und n-Paraffine aufnehmen, ohne sich wesentlich zu verändern. Sie können deshalb auch zur Verbesserung der Zügigkeit von schlechteren Produkten herangezogen werden, allerdings wird durch sie die Freisetzung von Arzneistoffen erheblich verschlechtert⁵.

Die n-Paraffine von Pionier 01n (7%) besitzen eine enge Molekulargewichtsverteilung mit einem Maximum bei C-34. Im Ölanteil liegen keine meßbaren Mengen von n-Paraffinen vor.

3.2. Pionier 23n

Pionier 23n besitzt von allen untersuchten Vaselinen den höchsten Ölanteil (44%). Sie setzt deshalb sehr gut Wirkstoffe frei⁵. Die Molekulargewichtsverteilung der festen Kohlenwasserstoffe ist schmal mit einem geringen hochmolekularen Ausläufer bis zu Molekülen mit ca. 90 C-Atomen. Die festen Kohlenwasserstoffe besitzen von allen Vaselinen die höchsten Schmelzpunkte und sind wenig zülig. Sie dienen nur dazu, das Öl zu binden. Bei dieser Vaseline geht die Zügigkeit vom Öl aus. Pionier 23n steht in der Zügigkeit nach Pionier 01n an zweiter Stelle, bedingt durch den hohen Prozentsatz hochviskosen, zügigen Öls, bestehend aus Kohlenwasserstoffen mit vielen kurzen Seitenketten und einer mittleren Zahl von 29 C-Atomen pro Molekül. Mit der hohen Viskosität des Öls läßt sich auch die geringe Ölzahl dieser Vaseline erklären.

Im Gelchromatogramm läßt sich wegen des hohen mittleren Molekulargewichts des Öls nur ein Maximum erkennen, der negative Peak rührt von den stark verzweigten, kompakten Molekülen her, die wegen ihrer Form verzögert eluiert werden.

Der n-Paraffingehalt mit 8% ist für die Konsistenz der Vaseline unbedingt erforderlich, erkennbar an der großen Differenz der Züigkeiten von gesättigter und iso-Fraktion. Die n-Paraffine liegen im Bereich der festen KW und besitzen ein Maximum bei ca. 30 C-Atomen pro Molekül.

Wegen der besseren Freisetzungsgeschwindigkeit von Wirkstoffen bei ähnlich guten Gebrauchseigenschaften wie Pionier 01n ist für arzneiliche Anwendung dieser Vaseline typ vorzuziehen.

3.3. Pionier 60n

Pionier 60n ist aus ähnlichen Gatschen zusammengesetzt wie Pionier 01n. Die schlechten Gebrauchseigenschaften beruhen auf der ungünstigen Zusammensetzung aus festen Kohlenwasserstoffen, die zwar bis zu ca. 100 C-Atomen pro Molekül hinaufreichen, aber nur in sehr geringen Mengen vorliegen und dem hohen Gehalt (42%) an dünnflüssigem, nicht züligem Öl. Pionier 60n setzt zwar von allen Vaselinen am besten inkorporierte Arzneistoffe frei⁵, wird jedoch bei der Verarbeitung Schwierigkeiten bereiten. Die n-Paraffine (9%) sind identisch mit denen aus Pionier 01n.

⁵ M. Behr u. H. Kassebaum, 13. Mitteilung, Fette · Seifen · Anstrichmittel, im Druck.

Das seitens des Herstellers zur Kaschierung der schlechten Gebrauchseigenschaften hinzugesetzte Polyisobutylene, entsprechend Oppanol® B 100 ergibt nur beim Ausziehen der Vaseline mit Hilfe eines Spatels oder bei der Fingerprobe ein positives Bild einer Netzstruktur. Ein 0.5%iger Zusatz von Oppanol® B 100 bewirkt in Wirklichkeit jedoch lediglich eine Verdoppelung der Viskosität des Öles und damit ein etwas geringeres Ausbluten. Eine Anhebung der Viskosität von ca. 30 cP auf 60 cP ist jedoch technisch unbedeutend im Vergleich zum eingesetzten Öl in Pionier 23n mit einer Viskosität von ca. 200 cP.

Außerdem kann diese Vaseline wegen ihres Oppanol-Gehaltes nicht auf Dreiwalzenstühlen und ähnlichen Maschinen verarbeitet werden, da ein Substanzaustrag durch Abschneiden erfolgt.

3.4. Vaseline B

Die Vaseline B zeigt sehr ähnliche chemische Eigenschaften und Gebrauchseigenschaften wie Pionier 23n. Sie enthält weniger Öl, das jedoch in Strukturgruppen und Viskosität mit dem von Pionier 23n vergleichbar ist. Eine ähnliche Zügigkeit wie bei 23n wird hier durch das zügige Öl und den etwas größeren höhermolekularen Anteil erreicht, der Kohlenwasserstoffe bis ca. 110 C-Atome pro Molekül enthält. Die Freisetzungsgeschwindigkeit von Salicylsäure aus dieser Vaseline ist ebenfalls mit der aus Pionier 23n vergleichbar⁵, so daß hier ebenfalls eine günstige Kombination von Gatschen vorliegt.

3.5. Vaselinemuster VI

Das Vaselinemuster VI ist keine Handelsware, sondern wurde für unsere Untersuchungen hergestellt. Es ist eine nicht züige, kurze, weiße Vaseline, die als einzige positive Eigenschaft eine sehr gute Freisetzungsgeschwindigkeit von Wirkstoffen besitzt⁵. Der Ölanteil ist relativ gering und wenig viskos, er trägt nicht zur Verbesserung der Zügigkeit bei. Die festen Kohlenwasserstoffe, die bis zu ca. 100 C-Atomen pro Molekül hinaufreichen, sind relativ hart, sie lassen sich z. B. nur in der Wärme auf den Walzen des Tackmeters verreiben. Sie weichen in ihrer Konsistenz innerhalb der weißen Vaselinen am stärksten von denen der Pionier 01n ab. Der hohe Anteil an n-Paraffinen (13%) läßt diese Vaseline in der Beurteilung noch ungünstiger abschneiden. Objektiv gemessen ergeben die n-Paraffine, die sich in dieser Vaseline sowohl im Ölanteil als auch im Anteil der festen Kohlenwasserstoffe befinden, eine geringe Verbesserung der Zügigkeit von ca. 5%. Ein kleinerer n-Paraffingehalt wäre sicher günstiger.

Ein vom Hersteller angegebener Oppanolgehalt von 0.025% liegt knapp an der Nachweisgrenze⁶. Der Klatschtest nach DAB 7 fällt negativ aus. Ein züigkeitsverbessernder Effekt durch das zugesetzte Oppanol® wird im Vergleich zum mitgelieferten Grundstock nicht gefunden. Ebenso wird auch keine Verringerung der Ölzahl beobachtet, so daß der Oppanolzusatz auch hier überflüssig erscheint.

Diese Vaseline ist einer Kunstvaseline aus Hartparaffin und Paraffinöl am ähnlichsten.

⁶ H.-J. Langmaack u. H. Sucker, 11. Mitteilung, Fette · Seifen · Anstrichmittel 78, 447 [1976].

3.6. Snow-White special

Snow-White special macht subjektiv betrachtet einen guten Eindruck. Der Klatschtest nach DAB 7 ist positiv, wenn auch nicht so deutlich wie bei Pionier 60n.

Im Geldchromatogramm fallen zwei deutlich voneinander getrennte Maxima auf. Das Maximum bei C-28 gehört zur Verteilung der festen KW, das Maximum bei C-19 zur Verteilung der flüssigen KW. Beim Vergleich der Geldchromatogramme der n- und iso-Paraffine fällt auf, daß die n-Paraffine hauptsächlich aus der Verteilung der festen KW und nur geringe Mengen aus dem Ölanteil stammen. Im Zusammenhang mit der IR-Strukturgruppenanalyse läßt sich hier am deutlichsten die Zusammensetzung der Vaseline aus zwei Gatschen erkennen. Beide Verteilungen, sowohl die festen als auch die flüssigen KW, sind sehr schmal und niedermolekular. Die geringe Anzahl kurzer Seitenketten pro Molekül und das niedrige Molekulargewicht bedingen die geringe Viskosität des relativ hohen Ölanteils (40%). Dieses nicht züchtige Öl könnte nur mit einem Gatsch fester Kohlenwasserstoffe, wie es in Pionier 01n verwendet worden ist, zu einer guten Vaseline verarbeitet werden, nicht

jedoch, wie es hier der Fall ist, mit einer engen Verteilung von Kohlenwasserstoffen, die ein Maximum bei C-28 und einen sehr kleinen hochmolekularen Ausläufer besitzen. Die hochmolekularen Anteile sind zwar sehr züchtig, sie besitzen ähnlich geringe Steigschmelzpunkte wie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe aus Pionier 01n, liegen jedoch in zu geringen Mengen vor, um einen positiven Einfluß auf die Gebrauchseigenschaften ausüben zu können.

Ein positiver Einfluß des zugesetzten Polyisobutylen konnte auch hier, wie bei Pionier 60n und Muster VI nicht gefunden werden. Der Nachteil dieses Zusatzes ist wie bei Pionier 60n der Substanzaustrag bei der Verarbeitung der Vaseline auf einem Dreiwalzenstuhl. Da diese Vaseline außerdem keine besonders gute Freisetzungsgeschwindigkeit von inkorporierten Wirkstoffen aufweist⁵, wird sie von allen untersuchten Vaselinen am schlechtesten beurteilt.

Für die Bestimmung der Ölzahlen und der Freisetzungsgeschwindigkeit von Salicylsäure aus Salbenschichten danken wir Frau M. Behr verbindlich.

Eingegangen am 22. Januar 1976.

Die Optimierung und Prüfung von Emulsionssystemen durch die kontinuierliche Messung der elektrischen Leitfähigkeit*

Von R. Brandau und K.-W. Bold**

Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Desitin-Werk Carl Klinke GmbH, Hamburg

Am Beispiel einer kritischen Emulsion wird gezeigt, wie der Herstellungsgang disperser Systeme mit Hilfe der kontinuierlichen elektrischen Leitfähigkeit verfolgt und Verfahren sowie Qualität optimiert werden können. Aus den dabei ermittelten Kurven kann der Einfluß thermischer und kinetischer Energie auf die Dispersität der inneren Phase abgelesen sowie der optimale Zeitpunkt für die kritischen Parameter gewählt werden. Die kontinuierliche Messung der elektrischen Leitfähigkeit ermöglicht die Inprozesskontrolle bei der Herstellung von Emulsionen. Bei leicht modifizierter Versuchsanordnung läßt sich zur Erstellung eines charakteristischen Leitfähigkeitsspektrums im Rahmen der Warenausgangskontrolle einsetzen.

Einleitung

Die Entwicklung stabiler Emulsionssysteme, das Übertragen der Herstellungsvorschrift von Laboransätzen auf Produktionsanlagen sowie die Suche nach schnellen, einfachen und energiesparenden Verfahren gehören in vielen Industriezweigen zu den täglichen Problemen. Zu ihrer Lösung werden geeignete Inprozesskontrollen und spezifische Warenausgangsprüfungen erforderlich, um eine gleichbleibende Qualität sichern zu können.

Es haben sich daher viele Autoren mit diesem Fragenkomplex beschäftigt und Vorschläge für das Scaling up^{1,2} zur Diskussion gestellt oder physikalische Prüf-

Optimization and Examination of Emulsion Systems by Continuous Measurement of Electrical Conductivity

On the example of a critical emulsion, the production of disperse systems is illustrated with the aid of the continuous measurement of the specific conductance. The production methods and the quality of the products may therefore be optimized. From those curves the influence of thermic and kinetic energy on the dispersion of the internal phase can be seen and the best points of time for the critical parameters can be chosen. The continuous measurement of the specific conductance enables the inprocess control of emulsions. In modified experimental conditions it may be used to set up a characteristic spectrum of conductivity in the field of quality control.

methoden empfohlen. Dazu gehören zum Beispiel Zentrifugentests³⁻⁶, die Bestimmung des Zeta-Potentials^{4,7}, der elektrischen Leitfähigkeit³⁻⁵ und des Durchschlagspotentials⁸⁻¹⁰.

Alle diese Verfahren sind jedoch nur beschränkt anwendbar, und sie bieten speziell für das Problem der Optimierung von Herstellungsvorschriften und die Inprozesskontrolle erst zu spät eine Information, um in den Fertigungsprozeß eingreifen zu können.

³ K.-G. Ludwig u. P. Hameyer, Parfümerie u. Kosmet. **55**, 253 [1974].

⁴ J. M. Quack, A. K. Reng u. W. Skrypzak, Parfümerie u. Kosmet. **56**, 309 [1975].

⁵ E.-L. Roehl, Seifen-Oele-Fette-Wachse **98**, 568 [1972].

⁶ E. R. Garrett, J. Pharm. Sci. **54**, 1557 [1965].

⁷ H. Y. Saad u. E. G. Shay, J. Soc. Cosmet. Chemists **23**, 899 [1972].

⁸ G. Holzner, Seifen-Oele-Fette-Wachse **92**, 399 [1966].

⁹ J. H. Harrison, Amer. Perfum. Cosmet. **77**, 73 [1962].

¹⁰ H. Sonntag u. H. Klare, Tenside **4**, 104 [1967].

* Vortrag anlässlich der DGF-Vortragstagung in Münster/Westf. am 6. Oktober 1976.

** Anschrift der Verfasser: Dr. R. Brandau und K.-W. Bold, Desitin-Werk Carl Klinke GmbH, Postfach 63 01 20, 2000 Hamburg 63.

¹ A. Lin, Amer. Perfum. Cosmet. **80**, 39 [1965].

² W. Heers, Fette · Seifen · Anstrichmittel **76**, 420 [1974].