

UNTERSUCHUNG ZUR STABILISIERUNG EINER KÄLTESPRAY-EMULSION UNTER VERWENDUNG VON WASSER ALS PHASENWECHSELMATERIAL

Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften)

der Bergischen Universität Wuppertal

Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde

– Doktor der Naturwissenschaften –

(Doctor rerum naturalium)



vorgelegt von

Gina Geiling (M.Sc.)

geborene Tlattlik

aus Wesel

Wuppertal, Juni 2024

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2020 bis Juni 2024

auf Anregung von

Herrn Prof. Dr. Eckhard Weidner

unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling.

Entstanden in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und
Energietechnik UMSICHT.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe.

Wuppertal, Juni 2024

(Gina Geiling)

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Herrn PROF. DR. HANS-WILLI KLING für die Möglichkeit, meine Promotion extern unter seiner Leitung realisieren zu können, sowie für seine unermüdliche Unterstützung und seine fachliche Expertise. Seine Anleitung und sein Engagement haben mich auf diesem Weg maßgeblich geprägt.

Herrn PROF. DR. ECKHARD WEIDNER danke ich vielmals für die Möglichkeit, meine Promotion in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT durchführen zu können, sowie für die interessanten Diskussionen, zahlreichen Anregungen und nützlichen Hilfestellungen, die einen wertvollen Beitrag zu meiner Forschung geleistet haben.

Des Weiteren gilt mein herzlicher Dank Herrn PROF. DR. MANFRED RENNER und Herrn PROF. DR. CHRISTIAN DOETSCH für die Fortführung der Kooperation meiner Promotion mit dem Fraunhofer Institut UMSICHT nach dem Eintritt von Herrn PROF. DR. ECKHARD WEIDNER in den wohlverdienten Ruhestand. Sie ermöglichten, dass die Zusammenarbeit mit dem Institut nahtlos und unverändert fortgeführt werden konnte.

Ebenso danke ich herzlich Herrn DR. NILS MÖLDERS dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Promotion in Kooperation mit der Abteilung Produktentwicklung am Fraunhofer Institut UMSICHT anzufertigen. In seiner Abteilung durfte ich wertvolle Erfahrungen sammeln und hatte die einzigartige Gelegenheit, meine akademischen Ziele berufsbegleitend zu verfolgen.

Ich danke der Research School am Fraunhofer Institut UMSICHT unter Leitung von Herrn DR. VOLKER KNAPPERTSBUSCH vielmals für die Unterstützung bei der zeitlichen Realisierung der Promotion und die spannenden Weiterbildungsmöglichkeiten.

Weiterhin gilt mein aufrichtiger Dank dem TALENTA start Programm der Fraunhofer Gesellschaft und den Mitarbeitern hinter diesem Programm. Das Programm selbst und die damit verbundene finanzielle Unterstützung haben einen bedeutenden Beitrag zur Förderung meiner Arbeit geleistet und es mir ermöglicht, an Weiterbildungen und Kongressen im Rahmen meiner Forschung teilzunehmen.

Für die Unterstützung zu Beginn meiner wissenschaftlichen Arbeit danke ich herzlich Herrn ANDREAS SENGESPEICK DIPL. ING., Herrn DR. STEFANO BRUZZANO und Herrn DR. GEORG DAHMEN. Ihre fachliche Unterstützung hat mir geholfen, den Grundstein für meine Forschung zu legen.

Mein großer Dank gilt Herrn DR. HOLGER WACK für die intensive Betreuung meiner Promotion am Fraunhofer Institut UMSICHT und das Korrekturlesen meiner Arbeit. Seine stetige Diskussionsbereitschaft, die vielen Ratschläge und die kontinuierliche Unterstützung waren von unschätzbarem Wert.

Ich bedanke mich herzlich bei all meinen Kollegen am Fraunhofer UMSICHT und an der Bergischen Universität Wuppertal für die gute und inspirierende Atmosphäre. Insbesondere möchte ich mich bei Herrn DAMIAN HINTEMANN DIPL. ING., Herrn FRANK PAPE und Herrn RENÉ BAUER für ihre Expertise und Hilfe bei der Anfertigung von Versuchsaapparaturen unter Druck bedanken. Bei Herrn THOMAS OMBECK bedanke ich mich für die tatkräftige Unterstützung im Umgang mit Treibgasen.

Herrn UWE KLEINWEGEN, Frau DR. ANNA FASTABEND, Herrn DR. BERND JAKOB und Herrn DR. MARC CONSTAPEL danke ich vielmals für die wissenschaftliche Expertise bei der Charakterisierung von Emulgatoren und der diesbezüglichen Durchführung verschiedener Analysen, darunter MS- und DSC-Analysen. Ich danke Frau MELANIE EITING M.A. für ihre wertvolle Unterstützung im Umgang mit graphischen Programmen und die zahlreichen bereichernden Gespräche. Meiner Bürokollegin Frau HEIKE WÜNNENBERG danke ich für die vielen schönen und humorvollen Stunden im Büro C106.

Den Mitarbeitern der PSS Polymer Standards Service GmbH danke ich vielmals für die Durchführung von Messungen mittels Gelpermeationschromatographie.

Ein großes Dankeschön gilt auch allen studentischen Hilfskräften, darunter insbesondere Frau MARINA PRISACAR M.SC., Frau VIKTORIA VOB B.SC. und Herrn XINGIANG LIANG M.SC. Ihre Beiträge und die intensive Zusammenarbeit haben meine Forschung bereichert und erweitert.

Zuletzt möchte ich meiner Familie und meinen Freunden meinen tiefsten Dank aussprechen. Insbesondere meiner Mutter Frau ANDREA TLATTLIK und meinem Mann Herrn MARVIN GEILING gebührt mein größter Dank für die bedingungslose Unterstützung, Liebe und Ermutigung, die während dieser Zeit unverzichtbar waren.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

| | |
|---------------|--|
| bzw. | beziehungsweise |
| CMC | Kritische Mizellkonzentration (Englisch: Critical Micelle Concentration) |
| CosIng | europäische Kosmetikdatenbank (Englisch: European Commission database for information on cosmetic substances and ingredients) |
| COSY | Korrelationspektroskopie (Englisch: Correlation Spectroscopy) |
| DLVO | Dejaguin-Landau-Verwey-Overbeek |
| DME | Dimethylether |
| DSC | Dynamische Differenzkalorimetrie (Englisch: Differential Scanning Calorimetry) |
| EO | Ethylenoxid |
| Gew. % | Gewichtsprozent |
| ggf. | gegebenenfalls |
| GLC | Gas-Flüssigkeitschromatographie (Englisch Gas-Liquid Chromatography) |
| GPC (SEC) | Gelpermeationschromatographie (Englisch: Size Exclusion Chromatography) |
| HLB | Hydrophile-Lipophile-Balance (Englisch:Hydrophilic-Lipophylic Balance) |
| HSQC | Heteronukleare-Einquanten-Kohärenz (Englisch: Heteronuclear Single Quantum Coherence) |
| INCI | Nomenklatur für kosmetische Inhaltsstoffe (Englisch: International Nomenclature of Cosmetic Ingredients) |
| LC | Flüssigchromatographie (Englisch: Liquid Chromatography) |
| LLE | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (Englisch: Liquid-Liquid Equilibrium) |
| LSW | Lifshitz-Slesov-Wagner |
| LVE | linear viskoelastisch |
| MS | Massenspektrometrie/Massenspektrometer |
| NaOH | Natriumhydroxid |
| NMR | Kernspinresonanz (Englisch: Nuclear Magnetic Resonance) |
| O/W | Öl-in-Wasser |
| O/W/O | Öl-in-Wasser-in-Öl |
| PCM | Phasenwechselmaterial (Englisch: Phase Change Material) |
| PEG | Polyethylenglykol |
| PEO | Polyethylenoxid |
| PPO | Polypropylenoxid |
| PVA | Polyvinylacetat |
| PVP | Polyvinylpyrrolidon |
| QL | Kosmetik- bzw. Lebensmittelqualität |
| rpm | Umdrehungen pro Minute (Englisch: rounds per minute) |
| TOF | Flugzeit-Analyse (Englisch: Time of Flight) |
| TRP | Transientes Rezeptorpotential (Englisch: Transient Receptor Potential) |
| TRPA | TRP-Ankyrin |
| TRPM | TRP-Melastatin |
| TRPM8 | Transienter-Rezeptorpotential Kationkanal Unterfamilie M Anhänger 8 (Englisch: Transient Receptor Potential cation channel subfamily M member 8) |
| TRPV | TRP-Vanilloid |
| u. a. | unter anderem |
| VE | vollentsalzt |
| vgl. | vergleiche |
| VLE | Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht (Englisch: Vapor-Liquid Equilibrium) |
| W/O | Wasser-in-Öl |
| W/O/W | Wasser-in-Öl-in-Wasser |
| PG | Polyglyceryl |
| PEG-X (h.) R. | PEG-X (hydriertes) Rizinusöl |

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|--|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Zielsetzung | 2 |
| 3. Wissenschaftlicher und technischer Stand | 3 |
| 3.1 Aufbau und Thermorezeption der Haut..... | 3 |
| 3.1.1 Kühlungsinduzierte Linderung von Schmerzen und Juckreiz..... | 4 |
| 3.2 Kryotherapie | 5 |
| 3.3 Phasengleichgewichte | 6 |
| 3.3.1 Mehrkomponentensysteme | 7 |
| 3.3.1.1 Dampfdruck- und Siedediagramme binärer Gemische | 7 |
| 3.3.1.2 Flüssig-Flüssig-Phasendiagramme binärer Gemische | 9 |
| 3.3.1.3 Phasendiagramme ternärer Gemische..... | 9 |
| 3.4 Phasenwechselmaterialien | 10 |
| 3.5 Emulsionen | 11 |
| 3.5.1 Thermodynamik von Grenzflächen in Emulsionen..... | 12 |
| 3.5.2 Mechanismen der Phasentrennung in Emulsionen | 13 |
| 3.5.2.1 Ostwaldreifung..... | 13 |
| 3.5.2.2 Koaleszenz | 15 |
| 3.5.2.3 Aufrahmung und Sedimentation | 18 |
| 3.5.2.4 Flokkulation..... | 20 |
| 3.5.2.5 Phaseninversion | 21 |
| 3.5.3 Stabilisierung von Emulsionen durch Emulgatoren..... | 21 |
| 3.5.3.1 Die Rolle von Emulgatoren bei der Wechselwirkung zwischen Emulsionstropfen..... | 22 |
| 3.5.3.2 Adsorption von Emulgatoren an der Phasengrenzfläche von Emulsionen..... | 26 |
| 3.5.3.3 Auswahl geeigneter Emulgatoren zur Emulsionsstabilisierung: | |
| Das Hydrophile-Lipophile-Balance-Konzept | 28 |
| 4. Durchführung und Diskussion | 31 |
| 4.1 Versuchsdesign | 32 |
| 4.2 Identifizierung geeigneter Komponenten | 33 |
| 4.2.1 Treibgas- und Emulgatorausswahl..... | 33 |
| 4.2.2 Stabilisierungstests und Sprühversuche mit Propan zur Identifizierung geeigneter Emulgatoren: Erarbeitung einer Bewertungsgrundlage für DME- Versuche..... | 36 |
| 4.2.3 Stabilisierungstests und Sprühversuche mit DME zur Identifizierung einer geeigneten Emulgatorklasse | 51 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.3 | Strukturvariation der Emulgatorklasse: PEG-X Rizinusöl..... | 56 |
| 4.3.1 | Stabilisierungstests und Sprühversuche mit Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie | 57 |
| 4.3.2 | Untersuchungen weiterer Einflussfaktoren auf die Stabilität der Kältespray-Emulsion und das Sprühverhalten | 66 |
| 4.3.2.1 | Einfluss der Proben­temperatur und der Zusammensetzung auf das Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewicht von Wasser und DME | 66 |
| 4.3.2.2 | Einfluss der Applikationstemperatur auf die Kältespray-Emulsion | 67 |
| 4.3.2.3 | Einfluss des Wassergehalts auf die Emulsionsstabilität | 71 |
| 4.3.2.4 | Einfluss des Emulgator­gehalts auf die Emulsionsstabilität..... | 72 |
| 4.4 | Auswahl von sechs Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie und Untersuchungen der Emulgatoreigenschaften | 76 |
| 4.4.1 | Charakterisierung ausgewählter Emulgatoren | 76 |
| 4.4.2 | Untersuchungen zum Verhalten der Emulgatoren in der Wasser/DME-Emulsion mittels Mikroskopie | 89 |
| 4.4.3 | Untersuchungen der Kühlwirkung verschiedener Kältespray-Formulierungen an einem künstlichen Gewebemodell..... | 94 |
| 4.5 | Allgemeines Konzept zur Stabilisierung von Kältespray-Emulsionen..... | 102 |
| 4.6 | Übertragung aller Erkenntnisse auf eine praxisnahe Kältespray-Rezeptur auf Basis einer Wasser/DME-Emulsion | 103 |
| 4.6.1 | Emulsionsstabilität und Kühlwirkung der praxisnahen Kältespray-Formulierung | 105 |
| 5. | Zusammenfassung und Ausblick | 112 |
| 6. | Anhang | 115 |
| 6.1 | Geräte und Materialien..... | 115 |
| 6.2 | Chemikalien und Emulgatoren..... | 119 |
| 6.3 | Ergänzende Abbildungen und Tabellen | 123 |
| 6.3.1 | Aufnahme der Aerosolabfüllanlage | 123 |
| 6.3.2 | Rohrleitungs- und Instrumentierungsfließschema zur Aerosolabfüllung | 124 |
| 6.3.3 | Messungen am künstlichen Gewebemodell..... | 125 |
| 6.3.4 | Messungen der Emulsions-Tropfendurchmesser in Abhängigkeit von der Zeit..... | 127 |
| 6.4 | Abbildungsverzeichnis | 130 |
| 6.5 | Tabellenverzeichnis..... | 134 |
| 7. | Literaturverzeichnis..... | 135 |

ABSTRACT

Cryotherapy is a widely used method that can provide immediate relief from pain, inflammation, and itching. Cold sprays are frequently used for this purpose in sports medicine and physiotherapy. They mainly consist of liquefied propane and/or butane, which can reach temperatures below the freezing point of the skin, potentially causing skin damage.

At Fraunhofer UMSICHT, a novel cold spray based on a Water in Oil (W/O) macroemulsion system has been developed and patented. When the cold spray formulation is applied, the liquefied propellant gas evaporates and obtains the energy necessary for the evaporation process from the water rather than directly from the skin. This causes the water to cool down, preventing skin damage. Subsequently, energy is extracted from the sprayed skin area to reheat the water, thereby prolonging the cooling duration in comparison to conventional cold sprays.

The continuous phase of the patented formulation consists of liquefied chloroethane. Although the water in the formulation cools down through the evaporation of chloroethane, it remains in a liquid state due to the physical properties of chloroethane. Comparing the phase transition enthalpy of water with the specific heat capacity of water, it becomes evident that the cooling effect would be more effective if the spraying and vaporization process of the propellant gas resulted in a phase change and the formation of ice. The cooling effect of a cold spray utilizing water as a phase change material (PCM) would be prolonged, as more energy would be extracted from the sprayed skin area for the ice-melting process compared to simply heating liquid water. Additionally, chloroethane, being a halogenated hydrocarbon, is suspected to be carcinogenic and posing threat to water bodies. Therefore, the motivation behind this research is to develop a novel cold spray emulsion that utilizes water as a PCM and a more environmentally friendly propellant gas. This novel approach offers several advantages over the state of the art. It provides better portability compared to cold packs, longer cooling duration compared to the patented formulation, and a higher safety margin due to limited cooling to 0 °C compared to conventional cold sprays.

The challenge is to stabilize the W/O emulsion to be generated under pressure without affecting the freezing behavior of water. Many liquefied propellant gases, such as propane, act as demulsifiers. Furthermore, water only freezes at specific droplet sizes larger than 1 μm , as crystallization nuclei cannot form with smaller droplet diameters. On the other hand, too large droplets lead to phase separation. Various additives, such as salts or counterions of ionic surfactants serving as emulsifiers, can cause a depression in the freezing point.

The stabilization of emulsions under pressure, with the continuous phase consisting of a liquefied propellant gas, is still largely unexplored. This work provides an initial approach to relate the structures of different emulsifiers to their ability to stabilize emulsions under pressure. Ultimately, it aims to demonstrate a structure-activity relationship for the development of pressurized macroemulsions.

In this work the development and characterization of a novel cold spray emulsion was divided into three main parts. The first part focused on identifying suitable components. Environmentally friendly propellant gases and various nonionic emulsifier classes from the cosmetic industry were selected. The components were visually examined using glass pressure vessels to assess their emulsifying and spraying properties. Based on the results, the emulsifier class that most effectively stabilized the cold spray emulsion and enabled a phase transfer of water through emulsion spraying was identified.

The second part investigated the emulsifying and spraying behavior of structurally different emulsifiers from the previously identified emulsifier class. In addition to the emulsifier structures, other factors that could impact emulsion stability and spraying outcomes, such as application temperature and concentrations of individual components, were examined. The emulsifying and spraying behaviors were visually assessed as in the first part.

In the third part of this work, the selection of emulsifiers was further narrowed down. Six emulsifiers from the previously identified emulsifier class were chosen to present a comprehensive structural representation. The six emulsifiers were initially characterized using Mass Spectrometry (MS), Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy and Size Exclusion Chromatography (SEC). The properties of these six emulsifiers were further analyzed using various analysis techniques. The spraying and freezing behavior was evaluated using an artificial skin model in accordance with the patented formulation development of the cold spray based on chloroethane. The skin model enabled the investigation of the spray pattern, the resulting surface temperature and the core temperature at a depth of 5 mm in the tissue. The interfacial properties of the emulsifiers were analyzed using interfacial rheology and tensiometry. Digital microscopy was employed to investigate the influence of emulsifiers on the droplet size distribution of water in propellant gas emulsions, phase separation mechanisms, and emulsion stability. The interfacial analysis provided insights into the influence of emulsifier structures on interfacial behavior and their impact on emulsion stability. Thus, a structure-activity relationship between the selected emulsifiers and their ability to stabilize cold spray emulsions was derived.

In the end, the main findings of this work were successfully applied to the development of a novel cold spray using water as PCM, which involved stabilizing a pressurized macroemulsion using an environmentally friendly propellant gas. All assumptions, insights, and analyses from the development process offer the potential to utilize the findings for future alternative approaches, such as the development of products in the cosmetics, cleaning, paint, and coating industries.

1. EINLEITUNG

Kältetherapie, auch Kryotherapie genannt, hat sich als medizinische Methode zur Schmerzlinderung und Entzündungshemmung etabliert. Kryotherapie wird neben der Schmerzlinderung auch zur Juckreizlinderung verwendet. Juckreiz kann durch verschiedene Ursachen wie Insektenstiche, allergische Reaktionen oder Hauterkrankungen verursacht werden. Durch die gezielte Anwendung von Kälte auf betroffene Hautstellen wird zum einen eine lokale Vasokonstriktion erreicht, wodurch die Durchblutung verringert wird. Die Vasokonstriktion kann dazu beitragen, Schwellungen und Entzündungen zu reduzieren und die betroffene Hautpartie zu beruhigen. Zum anderen reagieren spezialisierte Rezeptoren in der obersten Hautschicht, der Epidermis, auf Kälte und Schmerz. Kälterezeptoren, auch als Thermorezeptoren bezeichnet, sind empfindlich für Kältereize und senden Signale an das Gehirn, wenn sie mit Kälte in Kontakt kommen. Wird die Haut gekühlt, werden Kälterezeptoren aktiviert und es wird ein Kältegefühl erzeugt. Durch das Hervorrufen eines Kältegefühls kommt es zur Reduktion der Aktivität bestimmter Schmerz- und Juckreizrezeptoren. Die Schmerzrezeptoren, auch als Nozizeptoren bekannt, sind im Wesentlichen für die Wahrnehmung von Schmerzen und teilweise auch von Juckreiz zuständig. Sogenannte Prurizeptoren sind für die Wahrnehmung von Juckreiz verantwortlich. Durch die Stimulation der Thermorezeptoren und die Reduktion der Aktivität der Nozi- und Prurizeptoren wird die Schmerz- und Juckreizempfindung vermindert. Kryotherapie bietet eine effektive Methode zur Linderung von Schmerzen und Juckreiz, indem sie direkt auf die Rezeptoren in der Haut einwirkt. Kryotherapie wird daher häufig zur Behandlung von (Sport-)Verletzungen oder chronischem Juckreiz verwendet. Es handelt sich um eine nicht-invasive Therapie, die auf verschiedene Weisen angewendet werden kann, einschließlich der Verwendung von Eispackungen, Eiskompressen, Kältesprays oder einer Kältekammer. Je früher es nach der Entstehung einer Verletzung zum Einsatz von Kälte kommt, desto größer ist der Erfolg der Kältetherapie, da durch die Vasokonstriktion die Entstehung stärkerer Schwellungen und die vermehrte Hämatombildung verhindert wird.

Im Sport werden Kältesprays als mobil verwendbare Kühlmittel bevorzugt eingesetzt. Kältesprays bieten eine schnelle Kühlung und bestehen in der Regel hauptsächlich aus verflüssigtem Treibgas. Beim Versprühen des Treibgases kommt es durch die Verdampfung des verflüssigten Gases zur Kälteentwicklung. Die Stärke der Kühlwirkung ist abhängig vom Treibgas und der Applikationsdistanz zur Haut. Bei Kältesprays, die rein aus verflüssigtem Treibgas bestehen, können Temperaturen unterhalb der Gefrieretemperatur der Haut erreicht werden, dadurch kann es zu möglichen Hautschäden kommen. Die Dauer der Kühlwirkung ist durch den Verdampfungsprozess des Kältemittels begrenzt. Die Temperatur der Haut steigt wieder an, sobald das Treibgas verdampft ist, was üblicherweise innerhalb weniger Sekunden der Fall ist.

In diesem Zusammenhang wurde am Fraunhofer UMSICHT eine innovative Kältespray-Formulierung entwickelt und patentiert, deren Kernformulierung auf einem Wasser-in-Chlorethan-Makroemulsionssystem basiert. Das Chlorethan verdampft während des Sprühvorgangs und entzieht dem Wasser – und nicht direkt der Haut – die für den Verdampfungsprozess nötige Energie, wodurch das Wasser abkühlt und eine Unterkühlung der Haut verhindert wird. Kältesprays auf Basis einer Emulsion können einen neuartigen Ansatz der sanften Schmerz- und Juckreizlinderung in der Kryotherapie bieten.

2. ZIELSETZUNG

Beim Versprühen der patentierten Kältespray-Formulierung des Fraunhofer UMSICHT wird ein kühlender Schaum erzeugt. Das in der Formulierung enthaltene Wasser kühlt durch die Verdampfung von Chlorethan ab, verbleibt aber in flüssigem Zustand. Das abgekühlte Wasser in dem gebildeten Schaum wird durch das besprühte Gewebe innerhalb weniger Minuten wieder erwärmt. Die Kühlwirkung des patentierten Kältesprays ist zwar sanfter als handelsübliche Kältesprays, die kein Wasser enthalten, die Erzeugung des kalten Schaums ist aufgrund der geringen Kühldauer jedoch wenig effizient. Chlorethan ist als Halogenkohlenwasserstoff zudem umweltschädlich und steht im Verdacht krebserregend zu sein.

Aufbauend auf dem Stand der Technik ist das Ziel dieser Arbeit die Ausarbeitung eines Konzeptes, das die Produktentwicklung einer nachhaltigen, marktnahen Kältespray-Emulsion ermöglicht, die nicht nur eine sanfte, sondern auch eine signifikant verbesserte und langanhaltende Kühlwirkung bietet. Dabei gilt es besonders folgende Aspekte zu berücksichtigen:

Emulsionen unter Druck, bei denen die kontinuierliche Phase aus einem verflüssigten Treibgas besteht, sind nahezu unerforscht. In der Regel werden Emulsionen unter Druck bei Umgebungsbedingungen hergestellt und im Anschluss mit Druck beaufschlagt, um sie zu versprühen. Charakterisierungen von Emulsionen unter Druck sind derzeit nur unter nachträglicher Druckbeaufschlagung möglich, bei der sich die Eigenschaften der Emulsion nicht durch den erhöhten Druck ändern.

Die Stabilität einer Wasser-in-Treibgas-Emulsion und die Kühleigenschaften auf der Haut sind von den physikalischen Eigenschaften des Treibgases abhängig, wie dem Siedepunkt, dem Dampfdruck, der Wasserlöslichkeit und der Verdampfungsenthalpie. Jedes Treibgas hat abhängig von seiner Struktur andere physikalische Eigenschaften, die für das einzelne Treibgas charakteristisch sind.

Emulgatoren, die die Emulsion effektiv stabilisieren sollen, müssen auf das jeweilige Wasser/Treibgas-System abgestimmt sein. Die Emulgiereigenschaften von Emulgatoren können unter Druck von den Eigenschaften bei Umgebungsbedingungen abweichen und sind insbesondere von der Emulgatorstruktur abhängig.

3. WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND

3.1 AUFBAU UND THERMOREZEPTION DER HAUT

Als Grenzorgan zur Umwelt erfüllt die Haut zahlreiche wichtige Funktionen wie beispielsweise die Barrierefunktion, Sinnesfunktionen, den mechanischen Schutz, den Schutz gegen Mikroorganismen, den Schutz vor ultraviolettem Licht sowie den Schutz gegen Hitze und Kälte. Die Haut besteht aus verschiedenen Schichten, einschließlich der Epidermis (Oberhaut), der Dermis (Lederhaut) und der Subkutis (Unterhautfettgewebe). Zu den Adnexorganen der Haut zählen Haare, Nägel, Talgdrüsen, ekkrine und apokrine Schweißdrüsen. Die Epidermis ist ein geschichtetes, verhornendes Plattenepithel, wobei die Keratinozyten (Epidermalzellen) ungefähr 90 % des Zellanteils ausmachen. Die Epidermis besteht aus mehreren Schichten, darunter die Basalschicht, die Stachelzellschicht mit polygonalen Keratinozyten, die Körnerschicht und die äußerste Hornschicht mit kernlosen Keratinozyten. Zwischen der Epidermis und der Dermis befindet sich die Basalmembranzzone mit der Basalmembran und Verankerungsfilamenten und -fibrillen, die Zellverbindungen der beiden Schichten gewährleisten. Die Dermis besteht aus fibroelastischem Gewebe, das durch eine hohe Reißfestigkeit gekennzeichnet ist. Die von Fibroblasten gebildete, extrazelluläre Matrix der Dermis besteht aus Kollagenfasern, elastischen Fasern, einer extrafibrillären Matrix und enthält Blutgefäße, kleine Lymphgefäße sowie sensible und vegetative Nervenfasern [2].

Thermische Umweltreize werden im Wesentlichen durch primäre afferente Neurone des somatosensorischen Systems vermittelt. Afferente Nervenfasern sind für die Übertragung von Sinnesinformationen wie Berührung, Temperatur, Schmerz und Druck von der Peripherie zum Zentrum verantwortlich. Die thermischen Informationen von der Haut und den peripheren Organen werden in elektrische Signale umgewandelt und in Form von Aktionspotenzialen in das zentrale Nervensystem weitergeleitet. Efferente Nervenfasern transportieren im Gegensatz zu den afferenten Nervenfasern Signale vom Zentrum zur Peripherie. Der sensorische Input ermöglicht die Vermeidung von längerem Kontakt mit potenziell schädlich heißen oder kalten Objekten und trägt dazu bei, die Körperkerntemperatur bei minimalem Energieaufwand von circa 37 °C aufrechtzuerhalten [3]. Die Reaktion auf eine thermische Stimulation hängt von der Aktivität einer Reihe temperaturempfindlicher Transient-Rezeptor-Potential-Ionenkanäle (TRP) ab, die in der Membran der freien Nervenendigungen der afferenten Fasern in der Haut eingebettet sind (siehe Abbildung 1).

Die spezialisierten Thermorezeptoren arbeiten in verschiedenen Temperaturbereichen und induzieren infolge einer Temperaturänderung durch die Öffnung der Ionenkanäle die Polarisation des Neurons und folglich die Vermittlung eines elektrischen Signals [4, 5]. Es existieren verschiedene TRP-Kanäle, die aus unterschiedlichen Proteinuntereinheiten bestehen und je nach Proteinstruktur eine andere Empfindlichkeit für bestimmte Temperaturbereiche aufweisen. Zu den bisher im menschlichen Gewebe identifizierten TRP-Kanälen mit thermosensitiven Proteinen zählen die Vanilloid-TRP-Kanäle (TRPV), die Melastatin-TRP-Kanäle (TRPM) und die Ankyrin-TRP-Kanäle (TRPA) [4, 5].

Kälterezeptoren reagieren im Allgemeinen unterhalb einer Gewebetemperatur von 30 °C mit einer erhöhten Entladungsfrequenz. Innerhalb der kälteempfindlichen Rezeptoren ist der Transient-Rezeptor-Potential-cation-channel-subfamily-M-member-8-Rezeptor (TRPM8) der erste Kälterezeptor, der identifiziert werden konnte. Der Aktivitätsbereich von TRPM8 liegt etwa zwischen 28 °C und 8 °C, wobei ein Rückgang der Aktivität bei Temperaturen unter 8 °C aufgezeigt werden konnte. TRPM8-Ionenkanäle können neben der physikalischen Kälte auch durch Substanzen wie Menthol und Icilin stimuliert werden [3, 5].

Sensorische Neurone werden auf der Grundlage ihrer Größe und Leitungsgeschwindigkeit klassifiziert. Bei den an der Thermorezeption beteiligten Nervenfasern handelt es sich um zwei verschiedene Fasertypen, den A δ -Fasern und C-Fasern. A δ -Fasern bestehen aus einem mittelgroßen Zellkörper, mit dünn myelinisierten Axonen und einer mittleren Leitungsgeschwindigkeit. C-Fasern sind gekennzeichnet durch kleine Zellkörper, das Fehlen einer Myelinscheide und verringerte Leitungsgeschwindigkeiten. TRPM8 wird in einer Subpopulation von A δ -Fasern und von C-Fasern exprimiert. Die rezeptiven Endigungen von TRPM8 ragen in die Epidermis bis zu einer Tiefe von 0,2 mm hinein, wie Abbildung 1 schematisch zeigt [3–5].

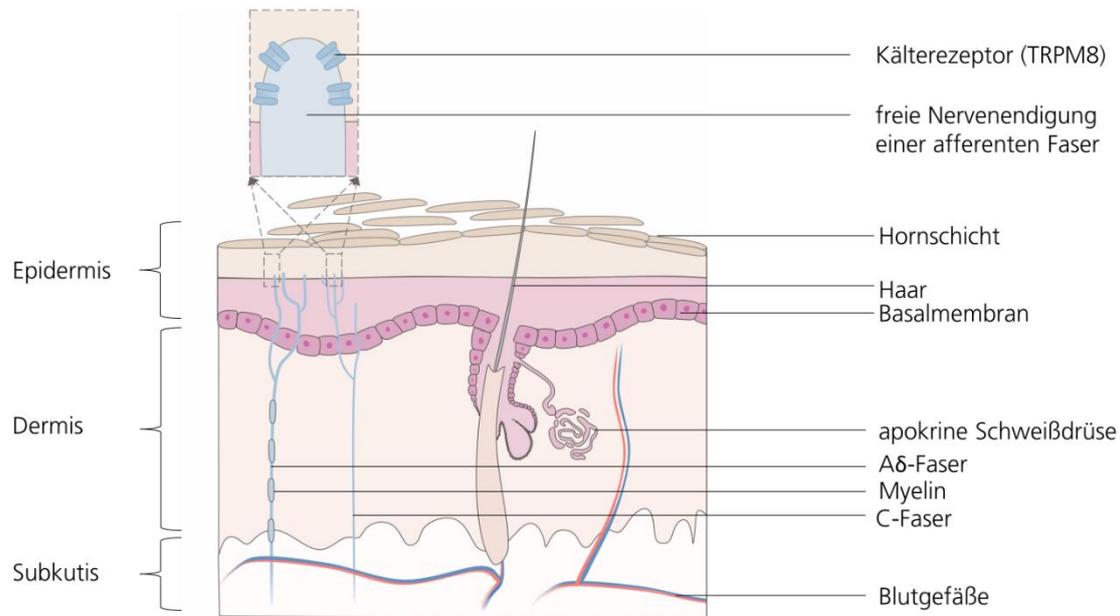


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Haut und den in der Haut befindlichen freien Nervenendigungen primärer Afferenzen mit kaltesensitiven Ionenkanälen nach Hamm et al. und Ezquerra-Romano et al. [2, 5]. Die temperaturabhängige Ionenleitfähigkeit des TRPM8-Rezeptors in einem Bereich bis ca. 17 °C spielt eine entscheidende Rolle bei der Wahrnehmung nicht-noxischer Kälte des somatosensorischen Systems. Dieser molekulare Thermosensor wird in einer kleinen Subpopulation von C- und A δ -Fasern exprimiert.

Schädliche thermische Reize, zu denen kalte Hauttemperaturen unter ~ 17 °C zählen, korrelieren mit der psychologischen Schmerzempfindung und gelten als noxisch. Es wird vermutet, dass noxische Kältereize von anderen Neuronen weitergeleitet werden als die Signale nicht-schädlicher Kälte- und Wärmereize. Die Reizvermittlung an das zentrale Nervensystem erfolgt bei schädlicher Kälte vermutlich über Schmerzrezeptoren, die sogenannten Nozizeptoren, die ebenfalls aus A δ -Fasern und C-Fasern bestehen [4]. Für die Transduktion noxischer Kälte werden auf molekularer Ebene die Sensoren TRPA1 und Nav1.8 (ein spannungsgesteuerter, Tetrodotoxin-resistenter Natriumkanal) diskutiert [3, 4].

Weitere Kältevermittlungsmechanismen werden mit der Aktivität von bestimmten Natrium- oder Kaliumkanälen, der Natrium-Kalium-ATPase und des nicht vollständig erforschten Ionenkanals TRPC5 assoziiert [3–5].

3.1.1 KÜHLUNGSINDUZIERTE LINDERUNG VON SCHMERZEN UND JUCKREIZ

Proudfoot et al. untersuchten im Kontext einer Interventionsstrategie bei Ratten, inwieweit Schmerzen durch die Stimulation TRPM8-haltiger Neurone gelindert werden können [6]. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivierung des Rezeptors TRPM8 in sensorischen Nervenzellen durch moderate Kühlung oder den Einsatz von Wirkstoffen wie Menthol eine tiefgreifende Analgesie durch einen spinalen Mechanismus vermittelt. Im Hinblick auf den vorgeschlagenen Mechanismus führte die Aktivierung von TRPM8 zu einer zentralen, synaptischen Freisetzung von Glutamat. Glutamat reagiert mit hemmenden, metabotropen Glutamatrezeptoren.

Die Rezeptor-Subtypen befinden sich entweder präsynaptisch auf verletzungsaktivierten Nozizeptoren oder vermutlich postsynaptisch auf bestimmten Neuronen und reduzieren dort über eine Signalkaskade die Weiterleitung der Schmerzsignale an das zentrale Nervensystem [6].

Spezialisierte primäre afferente Neurone, sogenannte Prurizeptoren und Nozizeptoren, lösen die Empfindung eines Juckreizes aus. Histamin ist seit Langem als primärer Juckreizstimulus bekannt und aktiviert die in Prurizeptoren exprimierten H1-Rezeptoren, welche mit Phospholipase C und einem erregenden Ionenkanal der TRP-Familie (TRPV1) gekoppelt sind. Zur Linderung von Juckreiz werden häufig Antihistaminika zur Hemmung des Signalweges eingesetzt. Insbesondere bei chronischen Hauterkrankungen wie bei chronisch allergischer Kontaktdermatitis scheinen auch nicht-histaminerge Signalwege beteiligt zu sein. Die Komplexität und Vielfalt der Juckreizmechanismen erschwerte die Entwicklung eines einheitlichen Ansatzes für die Juckreiztherapie. Klinisch-experimentelle Studien und die Verhaltensforschung am Mausmodell zeigten, dass eine Linderung von Juckreiz durch Kältestimulation erreicht werden konnte. Insbesondere schienen die durch topische Kühlung oder Menthol aktivierten, TRPM8-exprimierenden Neurone den Juckreiz zu unterdrücken [7, 8]. Die Erregung von TRPM8-Rezeptoren könnte Juckreizsignale von Prurizeptoren beeinflussen. Ein vorgeschlagener Mechanismus umfasst, ähnlich zur Schmerzlinderung, die Aktivierung von inhibitorischen Interneuronen im Dorsalhorn des Rückenmarks durch TRPM8, welche die Signalweiterleitung von Juckreiz an das zentrale Nervensystem reduzieren [7, 8].

3.2 KRYOTHERAPIE

Kryotherapie ist eine medizinische Behandlungsmethode, die auf der Anwendung von Kälte beruht. Es wird vermutet, dass Kälte, neben der Herabsetzung der Nervenleitgeschwindigkeit, den Blutfluss reduziert und den Zellmetabolismus verlangsamt und so zu einer entzündungshemmenden und schmerzlindernden Wirkung führt [9–16].

Chesterton et al. und Kanlayanaphotporn et al. untersuchten den Einfluss verschiedener Kältetherapiemethoden auf die Hauttemperatur, darunter Gelkompressen, Eispacks, gefrorene Erbsen und eine Mischung aus Alkohol und Wasser. Sie beschreiben, dass die Anwendung von Kryotherapie die Hauttemperatur signifikant senken kann. Die Oberflächentemperatur der Haut lag nach einer 20-minütigen Behandlung durchschnittlich bei 10 °C bis 15 °C. Die Eispacks und die Mischung aus Alkohol und Wasser kühlten im Vergleich zu den Gelkompressen und gefrorenen Erbsen am effektivsten, wobei die gefrorenen Erbsen eine bessere Kühlwirkung aufwiesen als die Gelkompressen [10, 17].

Waldinger et al. untersuchten die Wirksamkeit von Kryotherapie zur Linderung von chronischem Juckreiz bei Patienten mit Prurigo nodularis, einer seltenen Erkrankung mit stark juckenden Hautknötchen. Sie beschreiben, dass die Anwendung von flüssigem Stickstoff auf betroffene Hautbereiche eine signifikante Verbesserung der Juckreizsymptome durch eine Unterkühlung mit induzierter Blasenbildung bewirkte [11, 18].

Alderson et al. veröffentlichten 1939 eine Studie, die zeigte, dass Kältesprays erfolgreich gegen chronischen Juckreiz – verursacht durch verschiedene dermatologische Erkrankungen – angewendet werden kann. Eine Behandlung von Rosazea, einer Hauterkrankung, die das Gesicht betrifft, verbesserte die Gefäßspannkraft und reduzierte Rötungen [19, 20].

Eine andere Juckreiz verursachende Hauterkrankung der obersten Hautschicht (Lichen simplex chronicus) konnte durch die wiederholte Anwendung von Kältespray-Therapie nach einem Peeling erfolgreich gelindert werden [19, 21].

Kältesprays bestehen meist aus einer Mischung verschiedener verflüssigter Treibgase wie Butan, Isobutan und Propan, die beim Versprühen schnell verdampfen. Beim Sprühprozess können Temperaturen von -40 °C oder darüber hinaus erreicht werden [19]. Die Wirkungsweise von Kältesprays beruht auf der Verdampfung des verflüssigten Treibgases, bei der der Umgebung bzw. der besprühten Hautpartie Energie in Form von Wärme entzogen wird. Wie stark der Kühleffekt ist, hängt von den physikalischen Eigenschaften des Treibgases und seiner Verdampfungsenthalpie ΔH_v ab. Die Verdampfungsenthalpie gibt die molare Differenz der Enthalpie während einer physikalischen Zustandsänderung an [22].

Bei der Anwendung von Kältesprays sollte aufgrund der starken Kältewirkung beachtet werden, dass es in Einzelfällen zu Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts der Haut kommen kann, was zu Gefrierbrand, Taubheitsgefühl und Schmerzen führen kann. Darüber hinaus kann Kryotherapie kontraindiziert sein, wie beispielsweise bei Menschen mit Durchblutungsstörungen oder Diabetes. Die Anwendung von Kältesprays sollte dann zuvor mit einem Arzt besprochen und gegebenenfalls durch medizinisches Fachpersonal durchgeführt werden [16, 23].

3.3 PHASENGLEICHGEWICHTE

Ein Phasengleichgewicht ist definiert als der Zustand, in dem die chemischen Potentiale jeder Phase (fest, flüssig, gasförmig) gleich sind. Eine Phase ist eine homogene Zusammensetzung einer Substanz mit gleichförmigem physikalischen Zustand. Bei einem Phasenübergang kommt es zu einer spontanen Umwandlung der einen Phase in eine andere. Welche Parameter verändert werden können, ohne dass sich die im Gleichgewicht koexistierenden Phasen ändern, wird durch die Gibbs'sche Phasenregel beschrieben:

$$F = C - P + 2 \qquad 3-1$$

mit F der Varianz, C der Anzahl der Komponenten und P der Anzahl der Phasen [22].

Phasengleichgewichte können durch Phasendiagramme (Druck/Temperatur-Diagramme) dargestellt werden, wobei eine Phase einer Fläche und das Gleichgewicht zweier Phasen einer Linie im Diagramm entsprechen (siehe Abbildung 2) [22].

Der Punkt, an dem drei Phasen im Gleichgewicht stehen, wird auch Tripelpunkt genannt. F darf nicht negativ werden, somit können in einem Einkomponentensystem keine vier oder mehr Phasen gleichzeitig existieren [22].

Ab einem bestimmten Punkt ist die Dichte der Flüssigkeit gleich der Dichte der Gasphase. Die Phasengrenzfläche zwischen diesen beiden Phasen existiert nicht weiter. Dieser Punkt wird als kritischer Punkt bezeichnet [22].

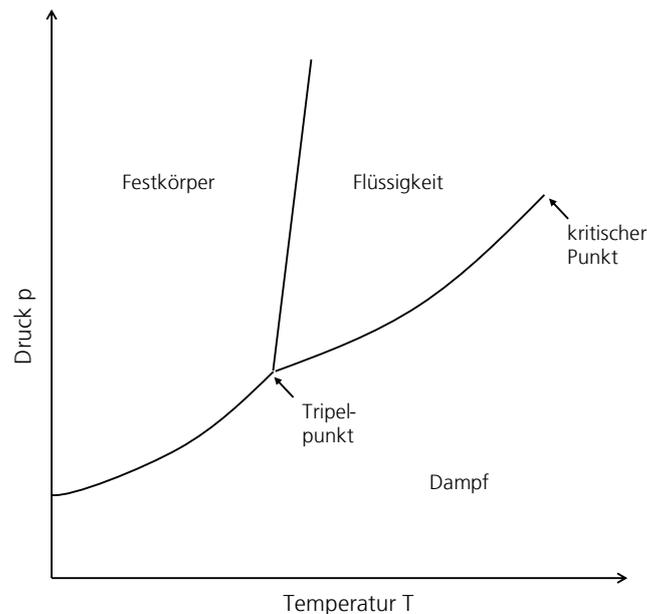


Abbildung 2: Darstellung der typischen Bereiche eines Einkomponenten-Phasendiagramms nach Atkins [22]. Eine Phase entspricht einer Fläche und das Gleichgewicht zweier Phasen einer Linie im Diagramm. Der Punkt, an dem drei Phasen im Gleichgewicht stehen, wird auch Tripelpunkt genannt.

Das Verständnis von Phasengleichgewichten hat weitreichende Anwendungen in der Materialwissenschaft und den Ingenieurwissenschaften. Zum Beispiel können Phasendiagramme genutzt werden, um die Zusammensetzung und Verarbeitungsbedingungen von Materialien zu optimieren, um gewünschte Eigenschaften wie Härte, Korrosionsbeständigkeit oder Leitfähigkeit zu erreichen [24].

3.3.1 MEHRKOMONENTENSYSTEME

Phasendiagramme sind essenziell zur Vorhersage von Phasengleichgewichten in Mehrkomponentensystemen. Die Phasendiagramme von Mehrkomponentensystemen sind komplexer als die der Einkomponentensysteme. Phasendiagramme von Mehrkomponentensystemen berücksichtigen neben dem Druck und der Temperatur die Zusammensetzung des Gesamtsystems [22, 24].

3.3.1.1 DAMPFDROCK- UND SIEDEDIAGRAMME BINÄRER GEMISCHE

Der Gesamtdampfdruck p_{ges} zweier flüchtiger Flüssigkeiten A und B wird idealisiert über das Raoult-Gesetz beschrieben:

$$p_{\text{ges}} = x_A p_A^* + x_B p_B^* \quad 3-2$$

wobei x den Molenbruch der Komponenten in der Mischung und p^* den Dampfdruck des reinen Stoffes bei der Temperatur T beschreibt. [22]

Aus dem Gesetz von Dalton, das besagt, dass sich der Gesamtdruck des Gemisches aus der Summe der Partialdrücke ergibt:

$$p_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^n p_i^* \quad 3-3$$

können die Beziehungen zwischen Dampfdruck und der Zusammensetzung der Gasphase bestimmt werden:

$$p_{\text{ges}} = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) Y_A} \quad 3-4$$

wobei Y den Molenbruch der Gasphase A darstellt. [22]

Im Dampfdruckdiagramm ist die Abhängigkeit des Gesamtdampfdruckes vom Molenbruch A des gesamten Systems bei konstanter Temperatur veranschaulicht. Das Dampfdruckdiagramm stellt das Gleichgewicht (Vapor-Liquid-Equilibrium – VLE) einer flüssigen und einer gasförmigen Phase dar (siehe Abbildung 3) [22, 24].

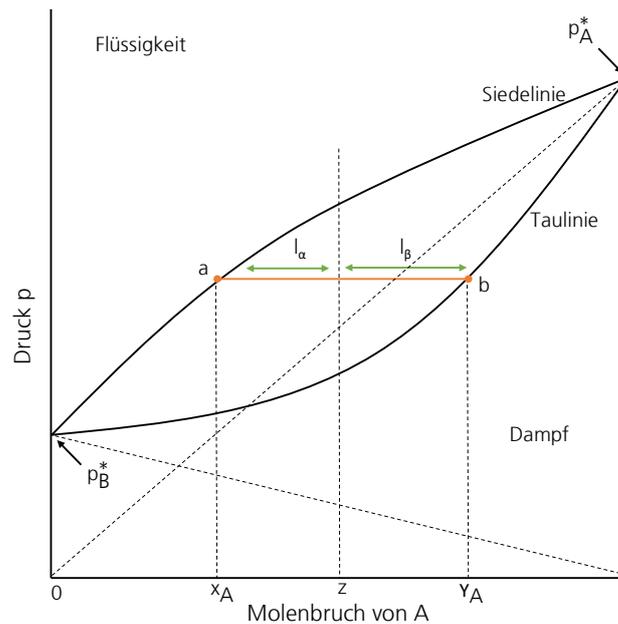


Abbildung 3: Dampfdruckdiagramm einer idealen binären Mischung nach Atkins und Pfennig [22, 24]. Punkt a gibt den Dampfdruck des Systems mit dem Molenbruch x_A in der Mischung und Punkt b den Molenbruch der Gasphase A bei gleichem Druck an. z ist eine Isoplethe, die einer konstanten Zusammensetzung des Gesamtsystems entspricht. Aus dem Dampfdruckdiagramm ist zu jedem Zeitpunkt über das Hebelgesetz die Zusammensetzung der Flüssig- und der Gasphase ableitbar.

Punkt a gibt den Dampfdruck des Systems mit dem Molenbruch x_A in der Mischung und Punkt b den Molenbruch der Gasphase A bei gleichem Druck an. z ist eine Isoplethe, die einer konstanten Zusammensetzung des Gesamtsystems entspricht [22, 24].

Wie Abbildung 3 zeigt, ist zu jedem Zeitpunkt die Zusammensetzung der Flüssig- und der Gasphase ableitbar. Über das Hebelgesetz können die Anteile der Phasen α und β und somit die Stoffmengen n der Phasen bestimmt werden:

$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta \quad 3-5$$

mit l , der Längen der Konoden [22].

Wird die Temperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei konstantem Druck aufgetragen, wird ein Siedediagramm erhalten, dass insbesondere zur Interpretation von Destillationsprozessen herangezogen wird [22, 24]. Die Interpretation der Siedediagramme erfolgt anhand der Beschreibung für Dampfdruckdiagramme. In realen Mischungen können durch intermolekulare Wechselwirkungen Siedepunktminima oder -maxima auftreten, auch als azeotrope Punkte bekannt. An dem azeotropen Punkt ist die Zusammensetzung der Gasphase gleich der Flüssigkeitsphase [22, 24].

3.3.1.2 FLÜSSIG-FLÜSSIG-PHASENDIAGRAMME BINÄRER GEMISCHE

Bei dem Gleichgewicht zweier flüssiger Phasen eines binären Systems kann die Druckabhängigkeit meist vernachlässigt werden, da Flüssigkeiten in der Regel inkompressibel sind. Abbildung 4 zeigt ein Phasendiagramm für ein System im Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (Liquid-Liquid-Equilibrium – LLE) [22, 24].

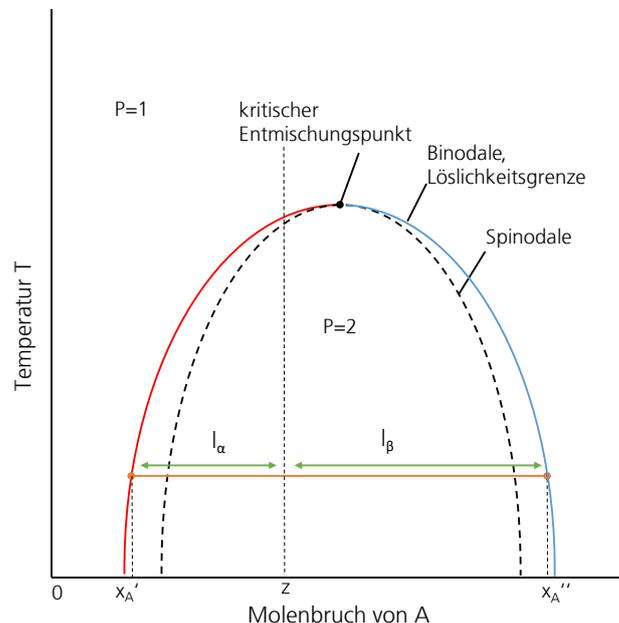


Abbildung 4: Flüssig-Flüssig-Phasendiagramm eines binären Systems nach Atkins und Pfennig [22, 24]. Die Binodale markiert die Phasengrenze. Am kritischen Entmischungspunkt sind die Zusammensetzungen der beiden Phasen gleich. Oberhalb dieses Punktes liegt das System vollständig einphasig vor. Der Bereich zwischen Binodale und Spinodale gibt den metastabilen Bereich der Zusammensetzung an.

Die Binodale markiert die Phasengrenze. Am kritischen Entmischungspunkt sind die Zusammensetzungen der beiden Phasen gleich. Oberhalb dieses Punktes liegt das System vollständig einphasig vor. Der Bereich zwischen Binodale und Spinodale gibt den metastabilen Bereich der Zusammensetzung an. In diesem Bereich kann das System einphasig vorliegen, zerfällt aber bei Störungen in zwei Phasen. Die Interpretation erfolgt analog zu VLEs [24].

3.3.1.3 PHASENDIAGRAMME TERNÄRER GEMISCHE

Das thermodynamische Verhalten ternärer Gemische wird über ein Dreiecksdiagramm dargestellt (siehe Abbildung 5). Ein Dreiecksdiagramm ternärer Gemische beinhaltet die Konzentrationen der drei Komponenten, wobei die Summe der Stoffmengenanteile eins ist [24].

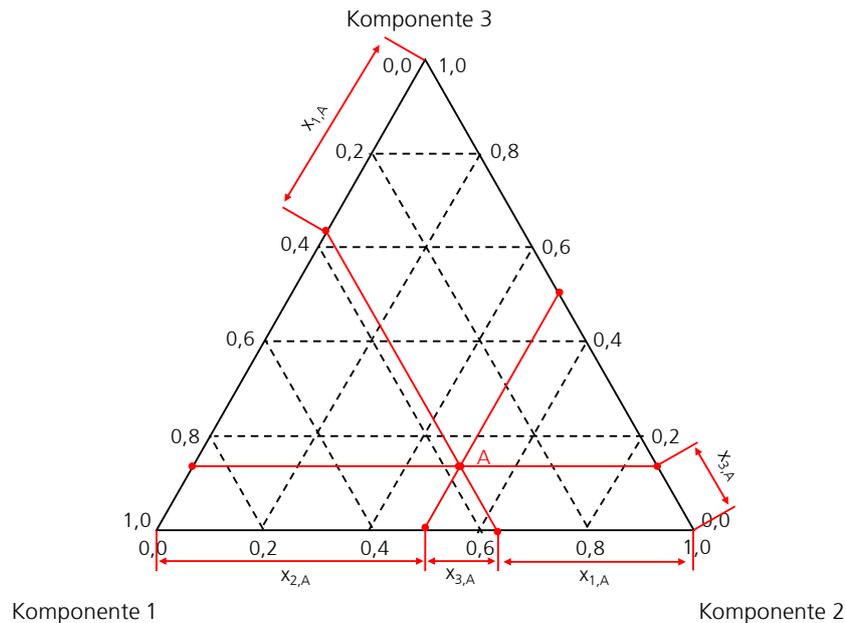


Abbildung 5: Konzentrationsdiagramm ternärer Gemische nach Pfennig [24]. Punkt A beschreibt gleichzeitig die Zusammensetzungen jeder Phase über die Stoffmengenanteile im ternären System, wobei die Summe der Stoffmengenanteile eins ist. Die Auswertung erfolgt analog zu der Auswertung der LLEs binärer Systeme.

Punkt A beschreibt gleichzeitig die Zusammensetzungen jeder Phase über die Stoffmengenanteile im ternären System. Die Darstellung von LLEs erfolgt durch die Kombination von Abbildung 4 und Abbildung 5, wobei die Interpretation des Phasendiagramms analog zur Auswertung binärer Systeme durchgeführt werden kann [24].

3.4 PHASENWECHSELMATERIALIEN

Phasenwechselmaterialien (Phase Change Materials – PCMs) sind in der Lage, große Mengen an Energie zu speichern oder freizusetzen, indem sie bei einer bestimmten Temperatur von einem festen in einen flüssigen Zustand oder umgekehrt wechseln. Der Phasenwechsel kann entweder durch Erwärmung oder Abkühlung des Materials ausgelöst werden, wodurch es als thermisches Energiespeichermedium genutzt werden kann. PCMs können in engen Temperaturbereichen mit geringen Temperaturdifferenzen verwendet werden und spielen eine Schlüsselrolle bei nachhaltigen Lösungen, wie erneuerbaren Energiesystemen [26].

PCMs werden häufig in der Gebäudetechnik eingesetzt, um die Energieeffizienz von Gebäuden zu erhöhen, indem sie als Wärmespeicher dienen, um die Spitzenbelastung in Klimaanlage und Heizsystemen zu reduzieren oder Solarenergie zu speichern [27].

Üblicherweise werden Salzhydrate, Paraffinwaxe, Fettsäuren und Eutektika verschiedener organischer und anorganischer Verbindungen als PCMs eingesetzt. Diese Materialien zeichnen sich durch eine große latente Wärme und eine hohe elektrische Leitfähigkeit aus. Phasenwechselmaterialien sollten einen Schmelzpunkt aufweisen, der innerhalb des Applikationsbereichs liegt, mit geringer Gefrierpunktniedrigung und chemischer Stabilität. Sie sollten wirtschaftlich, nicht toxisch und nicht korrosiv wirkend sein.

PCMs mit einem Schmelzpunkt unter 15 °C werden zur Kältespeicherung in Klimaanlage verwendet, wohingegen PCMs mit einem Schmelzpunkt über 90 °C zur Absorptionskühlung verwendet werden [27].

Kommerzielle Paraffinwaxe können als Phasenwechselmaterialien in Wärmeakkumulatoren eingesetzt werden. Paraffinwaxe besitzen Wärmespeicherkapazitäten von etwa 200 kJ/kg und Wärmespeicherdichten von etwa 150 kJ/L, sind chemisch inert, stabil und schmelzen meist bei etwa 55 °C. Um die Wärmeleitfähigkeit von Paraffinwachsen zu verbessern, werden häufig metallische Füllstoffe eingesetzt, wie Aluminiumspäne [27, 28]. Hydratisierte Salze werden häufig als PCMs in Heizdecken und -kissen eingesetzt. Wärmepacks bestehen üblicherweise aus flexiblen PVC-Hüllen und enthalten geschmolzenes, unterkühltes Natriumacetat-Trihydrat und einen metallischen Trigger. Wird der Metalltrigger geknickt, werden vereinzelt Kristallkeime frei, die sich in kleinen Rissen der Metallplatte befinden, und das Natriumacetat-Trihydrat beginnt zu kristallisieren. Es wird eine große Menge an Wärmeenergie frei, die zum Heizen des Körpers genutzt werden kann [27, 29].

3.5 EMULSIONEN

Emulsionen bestehen aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, von denen die eine in der anderen in Gegenwart von oberflächenaktiven Stoffen – sogenannten Emulgatoren – dispergiert vorliegt. Emulsionen gehören zur Klasse der dispersen Systeme und werden durch Scherung erhalten, was zur Fragmentierung der einen Phase in die andere führt. Im Allgemeinen bestehen Emulsionen aus zwei unmischbaren Phasen, für die die Grenzflächenspannung ungleich Null ist: der dispersen Phase, die aus Flüssigkeitstropfen besteht und der kontinuierlichen Phase, die diese Tröpfchen umgibt [30–32, 34–36, 38, 40].

Einfache, direkte Emulsionen bestehen aus Öltropfen, die in Wasser dispergiert sind. Direkte Emulsionen werden auch Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W) genannt. Inverse beziehungsweise Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O) bestehen dem Namen nach aus Wassertropfen, die in einer kontinuierlichen Ölphase dispergiert sind. Ein System, bei dem beide Phasen aus Öl bestehen und dessen Phasen sich in ihrer Polarität unterscheiden, wird als Öl-in-Öl-Emulsion (O/O) bezeichnet. Emulsionen können kleinere Tropfen der kontinuierlichen Phase in der dispersen Phase enthalten, die kontinuierliche Phase kann wiederum einen Anteil der dispersen Phase enthalten. Solche Systeme werden durch einen mehrstufigen Dispersionsprozess erhalten und Emulsionen-von-Emulsionen (W/O/W oder O/W/O), als doppelte Emulsionen oder mehrfache Emulsionen bezeichnet. Gemischte Emulsionen bestehen aus zwei oder mehr dispergierten Phasen, die sich nicht in einer kontinuierlichen Phase vermischen [30–32, 34–36, 38, 40].

Die genannten Emulsionssysteme werden zusätzlich durch ihre Tropfengröße klassifiziert, die unter anderem die Eigenschaften dieser Systeme beeinflusst. Zu den Makroemulsionen zählen Emulsionen mit einer Tropfengröße von 0,1 µm bis 5 µm. Makroemulsionen sind aufgrund der großen Partikel und dem Unterschied der Brechungsindizes zwischen der Öl- und Wasserphase meist trüb. Nanoemulsionen mit einer Größe von 20 nm bis 100 nm sind wie Makroemulsionen kinetisch stabilisiert. Sie sind je nach Partikelgröße, dem Volumenanteil der dispersen Phase und dem Unterschied der Brechungsindizes der beiden Phasen trüb oder farblos. Emulsionen mit einer Partikelgröße von durchschnittlich 5 nm bis 50 nm, die thermodynamisch stabilisiert sind, zählen zu den Mikroemulsionen beziehungsweise zu den mizellaren Systemen [30–32, 34–36, 38, 40].

Die Konzentration einer Emulsion kann durch das Phasenvolumenverhältnis ϕ angegeben werden:

$$\phi = \frac{V_d}{V_k} \quad 3-6$$

wobei V_d das Volumen der dispersen und V_k das Volumen der kontinuierlichen Phase angibt. Je höher ϕ , desto konzentrierter ist die Emulsion [41].

3.5.1 THERMODYNAMIK VON GRENZFLÄCHEN IN EMULSIONEN

Die Unmischbarkeit von zwei Phasen beruht auf der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften, insbesondere in Bezug auf Polaritäts- und Dichteunterschiede. Wenn eine polare und eine unpolare Phase aufeinandertreffen, bildet sich aufgrund von Ladungsunterschieden eine Grenzschicht σ zwischen den beiden Phasen aus, die eine bestimmte Grenzflächenenergie aufweist. Die Grenzfläche zwischen den Phasen ist üblicherweise keine Monolage, sondern besitzt eine Schichtdicke δ [31, 32, 34–36].

Die Änderung der Grenzflächenenergie wird thermodynamisch über die Gibbs-Deuhem-Gleichung definiert:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + A d\gamma + \sum n_i d\mu_i \quad 3-7$$

mit dG^σ als freier Grenzflächenenergie, einem Entropieterm $S^\sigma dT$, einem Energieterm der Grenzfläche $A d\gamma$ und einem Term der chemischen Zusammensetzung $\sum n_i d\mu_i$, wobei n_i die molare Masse von Komponente i mit dem chemischen Potenzial μ_i ist [31, 42].

Die freie Energie der Grenzfläche ist proportional zu der Grenzflächenspannung γ , auch Oberflächenspannung für Gas-/Flüssigkeitssysteme genannt. γ ist der Proportionalitätsfaktor der Energie beziehungsweise der Arbeit $d\omega$, die aufgewendet werden muss, um eine Grenzfläche σ um einen bestimmten Betrag $d\sigma$ zu verändern [22]:

$$d\omega = \gamma d\sigma \quad 3-8$$

Die Grenzflächenspannung beschreibt die Energie, mit der die Moleküle in einer Phase an der Grenzfläche untereinander wechselwirken. In der Volumenphase wirken Anziehungskräfte zwischen den Molekülen in alle Richtungen, während an der Grenzfläche weniger attraktive Wechselwirkungspartner vorhanden sind, wodurch eine resultierende Kraft nach innen wirkt. Die Höhe der Grenzflächenspannung hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie der Temperatur, dem Druck, dem Salzgehalt und der Zusammensetzung der Flüssigkeiten. Je stärker die Wechselwirkung zwischen den Molekülen ist, desto höher ist die Grenzflächenspannung, da mehr Energie benötigt wird, um die Grenzfläche zu vergrößern [22, 44].

Die freie Energie der Emulsionsbildung $\Delta G^{\text{Bildung}}$, bei der kleine Tropfen der einen Phase gebildet und in der anderen dispergiert werden, kann durch einen Entropieterm $T\Delta S^{\text{Bildung}}$ und einen Term der Grenzflächenenergie ΔA_{12} beschrieben werden [31], wie Gleichung 3-9 zeigt.

$$\Delta G^{\text{Bildung}} = \Delta A_{12} - T\Delta S^{\text{Bildung}} \quad \text{mit } \Delta A_{12} = A_2 - A_1 \quad 3-9$$

Da $\Delta G^{\text{Bildung}}$ meist positiv ist, sind Emulsionen im Allgemeinen thermodynamisch instabil, denn die Zunahme der Grenzflächenenergie ist größer als die positive Entropie der Dispersion. Eine Makro- und Nanoemulsion kann nur in Anwesenheit von Stabilisatoren – den Emulgatoren – kinetisch stabilisiert werden, wobei die Wahl des Emulgators entscheidend für die Ausbildung und die Stabilität der Emulsion ist [31, 32].

3.5.2 MECHANISMEN DER PHASENTRENNUNG IN EMULSIONEN

Um ein Verständnis für den Prozess der Emulsionsstabilisierung und die verschiedenen Möglichkeiten der Stabilisation durch Emulgatoren zu entwickeln, ist es notwendig, die Brechungsmechanismen zu kennen, die zu einer Phasentrennung von Emulsionen führen und Wege zu identifizieren, wie diese Mechanismen verhindert werden können. Das vorliegende Kapitel widmet sich der Erläuterung der verschiedenen Mechanismen der Phasentrennung von Emulsionen und beschreibt Ansätze zu ihrer Reduzierung oder Vermeidung.

Im Allgemeinen werden zur Verhinderung der Phasentrennung Emulgatoren zur Stabilisierung der Emulsionen verwendet, daher wird auf den Einsatz von Emulgatoren in diesem Kapitel hingewiesen. Eine detailliertere Betrachtung der Stabilisierungsfunktionen verschiedener Emulgatoren und ihrer Wirkungsweise erfolgt im darauffolgenden Kapitel.

Bei der Lagerung von Emulsionen kann es durch verschiedene Brechungsmechanismen zu einer Phasentrennung kommen (siehe Abbildung 6), wobei die Prozesse meist nicht einzeln, sondern parallel ablaufen [31, 32].

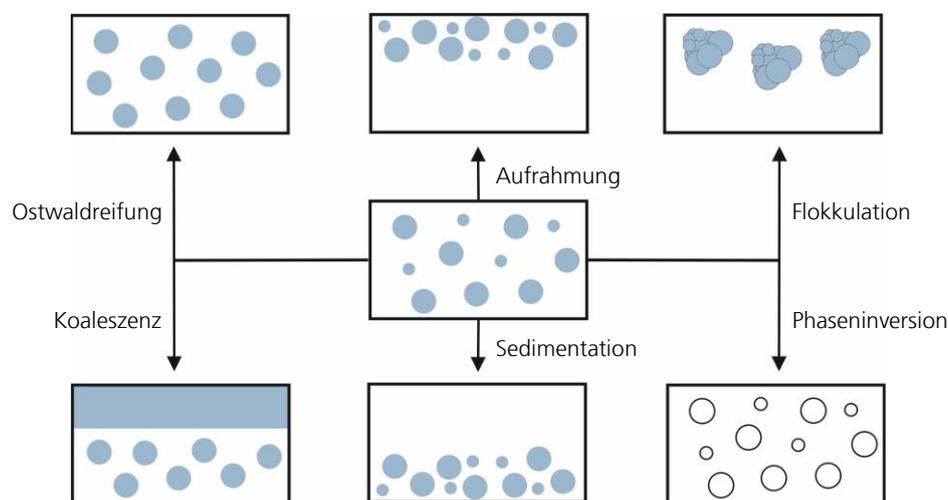


Abbildung 6: Schematische Darstellung der einzelnen Brechungsmechanismen von Emulsionen nach Tadros [31, 32].

Bei der Ostwaldreifung lagern sich kleinere Tropfen an größere an, wodurch der durchschnittliche Tropfendurchmesser vergrößert und die Anzahl an Tröpfchen verringert wird. Koaleszenz beschreibt den Mechanismus, bei dem es zum Aufreißen eines dünnen Flüssigkeitsfilms kommt, der sich zwischen zwei benachbarten Tropfen bildet. Bei der Aufrauhmung, der Sedimentation und der Flokkulation ändert sich die Tropfengröße nicht. Sedimentation und Aufrauhmung beruht auf Dichteunterschieden und auf Gravitations- oder Zentrifugalkräften. Bei Flokkulation handelt es sich um Aggregation von Tropfen.

3.5.2.1 OSTWALDREIFUNG

Die Ostwaldreifung wird bestimmt durch die Löslichkeit der dispergierten Tropfen und die Partikelgrößenverteilung [31, 32, 45]. Aufgrund von Krümmungseffekten ist der Druck p_{in} im Inneren eines Tropfens größer als der Druck auf der äußeren Seite p_{ex} , wie die Laplace-Gleichung verdeutlicht [22, 46].

$$p_{in} = p_{ex} + \frac{2\gamma}{r} \quad 3-10$$

Je kleiner der Krümmungsradius r des Tropfens, desto höher p_{in} , abhängig von der Grenzflächenspannung γ . Aufgrund der Druckdifferenz kommt es zum Unterschied im chemischen Potenzial und die Löslichkeit von kleineren Tropfen ist im Gegensatz zu größeren Tropfen erhöht.

Die unterschiedliche Löslichkeit in Abhängigkeit zur Tropfengröße kann über die Kelvin-Gleichung hergeleitet werden, die das chemische Potenzial bzw. die Löslichkeit der dispersen Phase beschreibt [31, 32, 45, 47]:

$$L_r = L_\infty \cdot e^{\frac{2\gamma V_m}{rRT}} \quad 3-11$$

mit L_r als Löslichkeit eines dispersen Tropfens mit Radius r , der Löslichkeit eines Tropfens mit unendlichem Radius L_∞ , dem molaren Volumen V_m , der idealen Gaskonstante R und der Temperatur T [31, 32, 45, 47]. Wie Gleichung 3-11 verdeutlicht, steigt die Löslichkeit der Tropfen exponentiell mit der Verringerung des Tropfenradius an.

Durch das Logarithmieren von Gleichung 3-11 wird die Ostwaldgleichung erhalten, die die Abhängigkeit der Ostwaldreifungsrate von den Tropfenradien darstellt. Es gilt für zwei Tropfen verschiedener Radii r_1 und r_2 mit $r_1 < r_2$:

$$\frac{RT}{V_m} \ln \frac{L_{r_1}}{L_{r_2}} = 2\gamma \left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right] \quad 3-12$$

Je größer die Differenz der Tropfenradien, desto höher die Rate der Ostwaldreifung [31, 32, 45, 47].

Durch die Verschiebung des chemischen Potenzials und der Druckdifferenzen findet eine molekulare Diffusion durch die kontinuierliche Phase statt. Der kinetische Prozess der Ostwaldreifungsrate ω kann durch die Lifshitz-Slesov-Wagner-Theorie (LSW-Theorie) beschrieben werden [31, 32, 45, 48, 49]:

$$\omega = \frac{d}{dt} (r_c^3) = \frac{4DL_\infty\alpha}{9} f(\phi) \quad \text{mit } \alpha = \frac{2\gamma V_m}{RT} \quad 3-13$$

wobei der konstante Radius eines Tropfens durch r_c , der Diffusionskoeffizient der dispersen Phase durch D und der Faktor, der nicht in der ursprünglichen Gleichung vorkommt und die Anwesenheit von ω in der dispersen Phase berücksichtigt durch $f(\phi)$ dargestellt werden.

Bei der LSW-Theorie werden folgende Annahmen getroffen [31, 32, 45, 48, 49]:

- die Tropfen sind sphärisch und räumlich fixiert,
- es gibt keine Wechselwirkungen zwischen benachbarten Tropfen (der Abstand der Tropfen ist größer als deren Durchmesser) und
- die Konzentration der dispersen Phase ist, außer in der Nähe der Grenzfläche, konstant.

Wie Gleichung 3-13 zeigt, wird der durchschnittliche Tropfendurchmesser vergrößert und die Anzahl an Tropfen mit $r > r_c$ verringert, wenn sich kleinere Tropfen an größere Tropfen anlagern. Wenn $r < r_c$ ist, lösen sich die Tropfen [31, 32, 45, 48, 49].

Der Lösungsprozess der kleinen Tropfen verlangsamt sich mit der Zeit, da sich der mittlere Tropfendurchmesser zeitlich asymptotisch der Größenverteilung annähert und die Tropfengrößenverteilung proportional zu r_c^3 ist [31, 32, 45, 48, 49].

Die LSW-Theorie konnte durch die experimentelle Arbeit von Kabalnov et al. bestätigt werden, die den Einfluss verschiedener Kettenlängen in Hydrocarbon-Emulsionen untersuchten [50]. Wie sich zeigte, sinkt die Löslichkeit von Alkylketten im Öl mit der Kettenlänge von C_9 bis C_{16} , was eine Senkung der Ostwaldreifungsrate zur Folge hat [31, 32, 45, 50].

Die experimentellen Ergebnisse zeigen einen linearen Zusammenhang zu den Berechnungen der LSW-Theorie, wobei der Effekt der Brown'schen Molekularbewegung berücksichtigt werden muss. Die Berücksichtigung der Brown'schen Molekularbewegung wird über die Peclet-Zahl Pe dargestellt:

$$Pe = \frac{rv}{D} \quad \text{mit } v = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad 3-14$$

mit der Boltzmann-Konstante k und der Masse des Tropfens m . Eine hohe Peclet-Zahl weist auf eine Beschleunigung der molekularen und konvektiven Diffusion hin [31, 32, 45].

Die Ostwaldreifung begünstigt oftmals die anderen in Abbildung 6 zu sehenden Phänomene, die zur Phasentrennung führen. Eine enge Tropfengrößenverteilung kann einer Ostwaldreifung vorbeugen. Die Rate der Ostwaldreifung kann durch den Einsatz von geeigneten Emulgatoren reduziert werden, da diese die Grenzflächenspannung herabsetzen. Bei Emulsionen mit kleinem Tropfendurchmesser ist die Ostwaldreifung beschleunigt. Die Kettenlänge der Emulgatoren ist entscheidend für die Reduktion der Ostwaldreifungsrate. Durch den Einsatz von langkettigen Emulgatoren kann der Tropfendurchmesser durch sterische Stabilisation vergrößert und die Rate der Ostwaldreifung reduziert werden [31, 32, 45, 51].

3.5.2.2 KOALESZENZ

Koaleszenz beschreibt den Mechanismus, bei dem es zum Aufreißen eines dünnen Flüssigkeitsfilms kommt, der sich zwischen zwei benachbarten Tropfen bildet (siehe Abbildung 7 (a)). Die Annäherung der Tropfen ist Folge der anderen in Abbildung 6 gezeigten Phasentrennungsphänomene, wie der Ostwaldreifung. Wird der Film nicht aufgerissen, können Adhäsion oder eine Umhüllung von Tropfen 1 durch Tropfen 2 auftreten (siehe Abbildung 7 (b) und (c)). Koaleszenz ist abhängig von der Stabilität des Flüssigkeitsfilms und von der Größe der anziehenden und abstoßenden Kräfte zwischen den Tropfen [31, 32, 52–54]. Das Aufbrechen des Films wird initiiert durch eine Ausdünnung in einem bestimmten Bereich. Die Grenzfläche verformt sich und es bilden sich Vertiefungen, die zu einer Verringerung der kontinuierlichen Phase an der Grenzfläche durch hydrodynamische Effekte führen. An der dünnsten Stelle bildet sich eine kleine, molekulare Öffnung, die unter der Wirkung der Grenzflächenspannung weiterwächst und zur Verschmelzung der Tropfen führt [31, 32, 51].

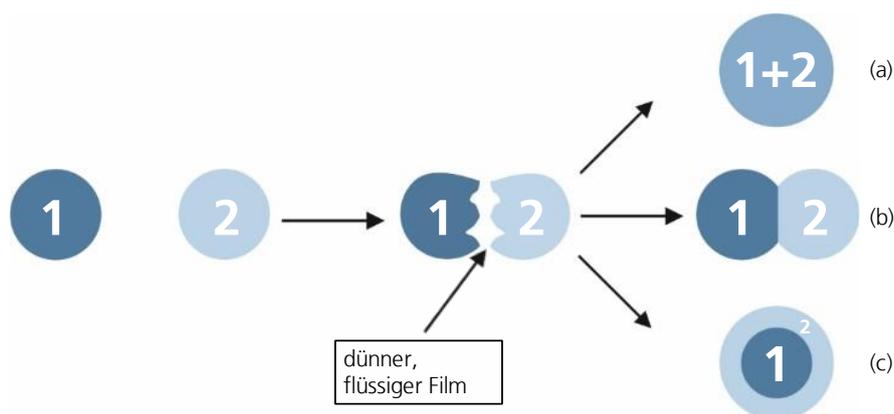


Abbildung 7: Darstellung unterschiedlicher Phänomene bei Annäherung zweier Emulsionstropfen und Bildung eines dünnen Flüssigkeitsfilms nach Tadros, wobei (a) Koaleszenz, (b) Adhäsion und (c) das Einhüllen beschreibt [31, 32]. Nähern sich zwei Tropfen an, kann es zum Aufreißen eines dünnen Flüssigkeitsfilms zwischen den Tropfen und zur Verschmelzung der Tropfen kommen. Die Stabilität des Flüssigkeitsfilms ist abhängig von sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen.

Die Stabilität des Flüssigkeitsfilms ist abhängig von sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen und wird meist durch zwei Näherungen beschrieben [31, 32, 52].

Die „Abgrenzungsdruck-Näherung“ von Derjaguin besagt, dass ein Abgrenzungsdruck π im Flüssigkeitsfilm gebildet wird, der den Überdruck zur kontinuierlichen Phase kompensiert:

$$\pi(b) = p(b) - p_0 \quad 3-15$$

wobei der Druck eines Films mit der Dicke b durch $p(b)$ und der Druck eines Films einer so hohen Dicke, dass die freie Nettowechselwirkungsenergie G_T gleich null ist, durch p_0 dargestellt wird [32, 55, 56]. $\pi(b)$ kann mit G_T pro Flächeneinheit des Films gleichgesetzt werden.

$$\pi(b) = -\frac{dG_T}{db} \quad 3-16$$

Der Abgrenzungsdruck besteht aus der elektrostatischen Abstoßung π_E und der sterischen Abstoßung π_S , sowie der Van-der-Waals-Anziehung π_A . Ein stabiler Film wird gebildet, wenn die abstoßenden Kräfte größer sind als die Van-der-Waals-Anziehung. Gleichzeitig sollten Grenzflächenfluktuationen weitestgehend reduziert werden, was insbesondere bei kleineren Tropfen der Fall ist [55, 56].

Die weitere Näherung, beschrieben von Scheludko et al., setzt die Grenzflächenspannung des Films γ mit dem tangentialen Druck an der Grenzfläche p_t in Beziehung:

$$\gamma(b) = \int_0^b (p_t - p_0) db \quad 3-17$$

wobei p_t von der Fluktuation der Grenzfläche abhängig ist [31, 32, 57, 58]. Die Näherung von Scheludko et al. kann über die freie Nettowechselwirkungsenergie an der Grenzfläche in Zusammenhang mit der Näherung von Derjaguin gebracht werden:

$$\gamma(b) = \gamma(\infty) - G_T(b) = \gamma(\infty) + \int_{\infty}^b \pi(b) db \quad 3-18$$

wobei die Grenzflächenspannung zweier unendlich weit voneinander entfernten Tropfen durch $\gamma(\infty)$ beschrieben wird [31, 52, 56–58].

Zu einem Aufreißen des Films kommt es, wenn Schwankungen in der Filmdicke auftreten und sich die Van-der-Waals-Anziehungskräfte in einem bestimmten Bereich erhöhen. Die Grenzfläche vergrößert sich lokal, was zu einer Abnahme der an der Grenzfläche adsorbierten Emulgatoren führt und somit zu einer Erhöhung der Grenzflächenspannung beiträgt. Die Änderung der Grenzflächenspannung mit der Konzentration der adsorbierten Emulgatormoleküle pro Fläche wird Gibbs-Marangoni-Effekt genannt [59]. Ab einer kritischen Filmdicke b_{krit} wird der Film instabil und kollabiert, was durch eine weitere Näherung von Scheludko et al., dargestellt werden kann:

$$b_{krit} = \left(\frac{A\pi}{32K^2\gamma_0} \right)^{\frac{1}{4}} \quad 3-19$$

wobei die Hamaker-Konstante durch A , die Wellenzahl der Schwankung durch K und die Grenzflächenspannung der isolierten Grenzfläche durch γ_0 beschrieben wird [57, 58]. Die Näherung kann nicht für Extrema herangezogen werden.

Wenn $\gamma_0 \rightarrow 0$, sollte b_{krit} so groß sein, dass der Film spontan aufreißt, was nicht beobachtet werden kann, da Emulsionen umso stabiler sind, je geringer die Grenzflächenspannung ist. Kleine Tropfen können koaleszieren, wenn $b_{krit} \rightarrow 0$ [31, 32, 57, 58].

Die Rate der Koaleszenz ist abhängig von der Zahl der Kontaktpunkte in einem Aggregat, wie van den Tempel erläutert [60–62]. Die Theorie berücksichtigt das vorige Auftreten von Flokkulation und die damit einhergehende Bildung von Aggregaten.

In Aggregaten ist der Abstand der Tropfen zueinander verringert, was zur Koaleszenz führen kann. Die Anzahl aller Tropfen n in Emulsionen zum Zeitpunkt t ist gegeben durch:

$$n = n_t + n_v m = \frac{n_0}{1 + kn_0 t} + \frac{kn_0^2 t}{(1 + kn_0 t)^2} \left[\frac{kn_0}{K} + \left(1 - \frac{kn_0}{K}\right) \exp(-Kt) \right] \quad 3-20$$

mit $n_v = \frac{kn_0^2 t}{(1 + kn_0 t)^2}$, der Anzahl primärer Tropfen in allen Aggregaten,

wobei die Anzahl nicht reagierter, primärer Tropfen durch n_t , die Rate der Flokkulation durch k , die Anzahl separater Tropfen in einem Aggregat durch m , die anfängliche Anzahl an Tropfen durch n_0 und die Rate der Koaleszenz durch K dargestellt wird [31, 32, 61].

Gleichung 3-20 kann durch verschiedene Annahmen vereinfacht werden:

- Für konzentrierte Emulsionen gilt $kn_0 \gg K$ und $kn_0 \gg 1$ ($1 + kn_0 t \sim kn_0 t$):

$$n = \frac{n_0}{Kt} [1 - \exp(-Kt)] \quad 3-21$$

Die Rate der Koaleszenz ist für konzentrierte Emulsionen unabhängig von der Rate der Flokkulation [31, 61].

Die Anzahl an Kontaktpunkten erhöht sich und ist proportional zu m :

$$m = \frac{kn_0}{pK} + \left(2 - \frac{kn_0}{pK}\right) \exp(-pKt) \quad \text{mit } 1 \leq p \leq 6 \quad 3-22$$

Die Rate der Koaleszenz steigt mit der Tropfenkonzentration an, abhängig von der Tropfengrößenverteilung, dem Packungsgrad und der Größe der Aggregate [31, 61].

- Für stark verdünnte Emulsionen mit $Kt \gg 1$ wird der zweite Term von Gleichung 3-20 vernachlässigbar klein und die Rate der Flokkulation ist unabhängig von der Koaleszenz. Die Anzahl der Tropfen kann für stark verdünnte Emulsionen durch die Smoluchowski-Gleichung beschrieben werden, die den kinetischen Prozess der Flokkulation beschreibt [31, 32, 61, 63].

$$n = \frac{n_0}{1 + kn_0 t} \quad 3-23$$

- Wenn $Kt \ll 1$ gilt und die Koaleszenz sehr langsam ist, dann sinkt die Konzentration der Tropfen mit der Zeit sehr langsam und es gilt [31, 32, 61]:

$$n = n_0 \left[1 - \frac{Kt}{(1 + kn_0 t)} + \frac{Kt}{(1 + kn_0 t)^2} \right] \quad 3-24$$

- Wenn Flokkulation für eine gewisse Zeit aufgetreten ist und Kt groß ist, gilt mit $\frac{kn_0}{t} \gg 1$ [31, 61]:

$$n = \frac{n_0}{Kt} + \frac{1}{kt} \quad 3-25$$

Um ein Aufreißen des Films zu verhindern, müssen die abstoßenden Kräfte größer sein als die Anziehungskräfte der Van-der-Waals-Wechselwirkung, was durch die Verwendung von Emulgatormischungen möglich ist. Es ist bekannt, dass Mischungen von Emulgatoren einen höheren stabilisierenden Effekt auf Emulsionen haben als die Einzelkomponenten, wofür es verschiedene mögliche Erklärungen gibt:

- Die Senkung der Oberflächenspannung ist bei Emulgatormischungen verstärkt, da die Adsorption an der Grenzfläche durch die Vielzahl an Emulgatorstrukturen effektiver ist.
- Die Grenzflächenviskosität bzw. -elastizität ist erhöht.
- Die Diffusion der Emulgatoren im kondensierten Film und die Desorption der Emulgatoren wird bei Annäherung zweier Tröpfchen eingeschränkt und eine Ausdünnung des Films verhindert.
- Bei Einsatz von hochkonzentrierten Emulgatoren bilden sich flüssigkristalline Phasen, die hochviskos und elastisch sind.
- Polymere Emulgatoren sorgen für eine sterische Abschirmung [31, 32].

3.5.2.3 AUFRAHMUNG UND SEDIMENTATION

Sowohl bei der Aufrahmung (engl. Creaming) als auch bei der Sedimentation handelt es sich um Prozesse, bei denen sich die Tropfengröße nicht ändert. Der Mechanismus beider Phänomene beruht auf Gravitations- oder Zentrifugalkräften. Sind die Gravitations- oder Zentrifugalkräfte größer als die Brown'sche Molekularbewegung, wird ein Konzentrationsgradient aufgebaut, wodurch größere Tropfen in Abhängigkeit von ihrer Dichte im Vergleich zur Dichte des Mediums entweder zum Boden (Sedimentation) oder nach oben (Aufrahmung) wandern. Zur Aufrahmung kommt es, wenn die Dichte der dispersen Phase geringer ist als die der kontinuierlichen Phase, was meist für O/W-Emulsionen der Fall ist. Ist die Dichte der dispersen Phase größer als die der kontinuierlichen Phase, kann es zur Sedimentation kommen, was meist für W/O-Emulsionen der Fall ist [30–32, 38, 54].

Die Rate der Aufrahmung oder Sedimentation kann für stark verdünnte Emulsionen, ohne eine Wechselwirkung der Tropfen untereinander, durch die Stokessche Gleichung näherungsweise beschrieben werden. Die Stokessche Geschwindigkeit v_0 berücksichtigt sowohl die hydrodynamische als auch die Gravitationskraft und ist gegeben durch:

$$v_0 = \frac{2 \Delta \rho g r^2}{9 \eta_0} \quad \text{mit der hydrodynamischen Kraft} = 6\pi\eta_0 r \quad 3-26$$

$$\text{und der Gravitationskraft} = \frac{4}{3}\pi\Delta\rho g r^3$$

wobei der Dichteunterschied der beiden Phasen durch $\Delta\rho$, die Gravitationskraft durch g , der Tropfenradius durch r und die Viskosität des Mediums durch η_0 gegeben ist. Die Geschwindigkeit der Sedimentation oder Aufrahmung steigt mit dem Tropfenradius an [22, 31, 32].

Um die Sedimentationsgeschwindigkeit v für moderat konzentrierte Emulsionen mit einem Phasenvolumenverhältnis von $0,1 < \phi < 0,2$ berechnen zu können, muss die Stokessche Geschwindigkeit um die folgenden Terme ergänzt werden.

$$v = v_0 + (-\phi v_0 - 4,5\phi v_0 + 0,5\phi v_0 - 1,55\phi v_0) = v_0(1 - 6,55\phi) \quad 3-27$$

Gleichung 3-27 – auch als Batchelor-Gleichung für Sedimentationsprozesse bekannt – berücksichtigt die folgenden Annahmen:

- $(-\phi v_0)$: Das Aufsteigen eines Tropfens wird von einem Abwärtsfluss der kontinuierlichen Phase begleitet, um den mittleren Volumenstrom von null in einer homogenen Emulsion aufrechtzuerhalten.
- $(-4,5\phi v_0)$: Die gegenläufigen Flüsse treten auch an den Tropfen selbst auf. Es kommt zu einer Aufwärtsströmung in einer unerreichbaren Schale, die den starren Tropfen umgibt, gefolgt von einer ausgleichenden Abwärtsströmung.
- $(0,5\phi v_0)$: Die Aufraumungsgeschwindigkeit wird durch die Bewegung der Tropfen erhöht.
- $(-1,55\phi v_0)$: Bei Annäherung der Tropfen kommt es zu Wechselwirkungen, die die Geschwindigkeitsverteilung der Tropfen beeinflussen.

Anhand der Annahmen der Batchelor-Gleichung ist die Rate der Sedimentation oder Aufraumung bei Emulsionen mit $\phi = 0,1$ um etwa 65 % reduziert [31, 32, 64].

Bei stark konzentrierten Emulsionen ist die Rate der Phasentrennung eine komplexe Funktion des Phasenvolumenverhältnisses. v sinkt mit steigender Emulsionskonzentration und erreicht den Wert null an einem kritischen Punkt von ϕ_{krit} . Das kritische Phasenvolumenverhältnis ist abhängig von der Beschaffenheit (Packungsart) der Aufraumungs-/Sedimentationslage und liegt meist zwischen 0,64 und 0,74 oder darüber hinaus. Mit steigendem ϕ steigt gleichzeitig die Viskosität der Emulsion exponentiell an. Wird die maximale Packungskapazität am Punkt ϕ_{krit} erreicht, geht $\eta \rightarrow \infty$ [31, 32, 65].

Beide Prozesse, die Aufraumung und die Sedimentation, können durch verschiedene Maßnahmen verhindert werden:

- Die Dichten beider Phasen werden durch den Einsatz einer Mischung aus verschiedenen Ölen angeglichen [31, 32, 66].
- Die Tropfengröße wird verringert. Da die Gravitationskraft proportional zu r^3 ist, kann die Brown'sche Molekularbewegung die Gravitation bei kleinem Tropfendurchmesser übersteigen, wie es bei Nanoemulsionen oftmals der Fall ist [31].
- Es werden Polymere mit hohem Molekulargewicht – auch „Verdicker“ genannt – eingesetzt, um die Viskosität zu erhöhen [31, 32, 67].
- „Inerte“ Feinpartikel formen dreidimensionale Strukturen aufgrund interpartikulärer Wechselwirkungen und bilden in der kontinuierlichen Phase (Wasser) ein Gel [31, 32, 68].
- Hochkonzentrierte Emulgatoren bilden eine flüssigkristalline Phase, was durch die Erhöhung der Viskosität die Sedimentation oder Aufraumung verhindert [31, 32].

3.5.2.4 FLOKKULATION

Der Mechanismus der Flokkulation geht nicht mit einer Änderung der Tropfengröße einher, bei der es zum Aufreißen eines Flüssigkeitsfilms kommt. Es handelt sich bei Flokkulation um eine Aggregation von Tropfen aufgrund der Van-der-Waals-Anziehung, die zum Großteil auf Ladungsfluktuationen der Atome oder Moleküle in den dispersen Tropfen beruht.

Die Anziehungskraft ist abhängig von dem Teilchenabstand und führt bei geringem Teilchenabstand zur Tropfenaggregation, wenn die abstoßenden Kräfte zu schwach sind. Je nach Beteiligung der Anziehungs- und Abstoßungskräfte kann eine starke (irreversible) oder eine schwache (reversible) Flokkulation auftreten [31, 32, 54].

Flokkulation geht oftmals mit einer gesteigerten Aufrahmung oder Sedimentation einher. Es bilden sich mit zunehmender Aggregationszeit Teilchencluster, die ein gelartiges Netzwerk bilden. Die gebildeten Aggregate steigen schneller auf oder ab als vereinzelte Emulsionstropfen. Die Aggregation ist in polydispersen Systemen begünstigt, da sich die Aufrahms- oder Sedimentationsgeschwindigkeiten der verschiedenen Tropfengrößen unterscheiden, was die Wahrscheinlichkeit einer molekularen Annäherung erhöht [31, 32, 54].

Je nach Stabilisierungsart der Emulsion kann Flokkulation auftreten, wenn die Energiebarriere entweder zu niedrig oder nicht vorhanden ist oder sich stabilisierende Ketten schlecht lösen lassen. Bei schneller Flokkulation ist keine Energiebarriere vorhanden und die Tropfen, die bei Kontakt miteinander wechselwirken, aggregieren irreversibel. Die Kinetik der Aggregation kann durch die Smoluchowski-Gleichung beschrieben werden (vgl. Gleichung 3-23, Seite 17) [31, 63]. Die Rate der schnellen Flokkulation k_0 ist vergleichbar mit dem Diffusionskoeffizienten der Tropfen D . Mit der Stokes-Einstein-Gleichung ergibt sich:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad 3-28$$

$$k_0 = \frac{4}{3} \frac{kT}{\eta} \quad \text{mit } k_0 = 8\pi Dr \quad 3-29$$

wobei k_0 antiproportional zu der Anzahl der Tropfen in einem Aggregat n ist. Die Flokkulationsrate für verdünnte Emulsionen mit großen Tropfen ist vernachlässigbar gering [22, 31, 32, 63].

Wenn Emulsionen durch Polymere stabilisiert werden, kommt es zur sterischen Abschirmung der Tropfen und die Van-der-Waals-Anziehung wird vernachlässigbar gering, Näheres hierzu in Kapitel 3.5.3.1. Sind die Polymerketten schlecht löslich, kann es zu Wechselwirkungen unter den Polymerketten und damit zu einer Aggregation der Tropfen kommen. Der Prozess der Kettenwechselwirkungen kann durch die freie Wechselwirkungsenergie G_W beschrieben werden:

$$G_W = \left(\frac{2V_2^2}{V_1}\right) v_2 \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \left(3r + 2\delta + \frac{h}{2}\right) \quad 3-30$$

wobei die molaren Volumina des Lösemittels bzw. des Polymers durch V_1 und V_2 , die Anzahl an Polymerketten pro Fläche durch v_2 , der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter durch χ und der Hildebrand-Löslichkeitsparameter durch δ dargestellt werden. χ ist abhängig von der Lösbarkeit der Polymerketten, ist $\chi > 0,5$, erhöht sich G_W signifikant und es kommt zur Flokkulation [31, 32, 69, 70].

Da Flokkulation meist mit einer Aufräumung/Sedimentation einhergeht, sind die Mechanismen, um Flokkulation zu verhindern, vergleichbar [31, 32, 51]. Ist die Energiebarriere zu niedrig, ist es wichtig diese zu erhöhen, beispielsweise durch die Erhöhung des Grenzflächenpotenzials oder eine niedrige Elektrolytkonzentration [31, 32, 65]. Bei polymerbasierten Stabilisationen ist die Löslichkeit der Polymerketten entscheidend, χ sollte unter 0,5 liegen und die Verankerung an der Grenzfläche sollte durch Wahl eines geeigneten Polymers stark sein [31, 32].

3.5.2.5 PHASENINVERSION

Durch eine Phaseninversion, bei der sich zwei Phasen austauschen, können sich die Eigenschaften von Emulsionen verändern. Abhängig von Parametern wie z. B. Temperatur, Elektrolytkonzentration oder Zeit kann eine O/W-Emulsion in eine W/O-Emulsion invertieren und umgekehrt. Meist durchläuft die Phaseninversion einen Übergangszustand in Form einer Mehrfachemulsion, bis die gesamte kontinuierliche Phase in der zuvor dispergierten Phase emulgiert ist. Der Prozess der Phaseninversion ist meist reversibel [31, 32].

Eine irreversible Phaseninversion kann provoziert werden, wenn das Volumen der dispersen Phase erhöht wird. Wird beispielsweise bei einer W/O-Emulsion Wasser hinzugegeben, steigt die Viskosität bis zu einem Maximum an, das meist durch die dichteste Kugelpackung beschrieben werden kann (Phasenvolumenverhältnis von etwa 0,74) [31, 32, 54]. Wird ein kritischer Wert der Volumenfraktion erreicht, kommt es zur Inversion und die Viskosität der Emulsion sinkt drastisch, da nun wenige Öltröpfchen in Wasser vorliegen. Die Phaseninversion ist abhängig von der Tropfengrößenverteilung, der Deformationsfähigkeit der Tropfen und den Eigenschaften des stabilisierenden Emulgators [31, 32, 54, 71].

Die Phaseninversionstemperatur PIT beschreibt die Temperatur, bei der es zu einer Phaseninversion kommt. Die PIT ist abhängig vom eingesetzten Emulgator. Es kommt vermehrt zu einer Inversion durch Temperaturvariation beim Einsatz von nichtionischen Tensiden beziehungsweise Emulgatoren. Ionische Emulgatoren sind bei niedrigen Temperaturen verstärkt löslich in Wasser und bei höheren Temperaturen in der Ölphase, was eine Phaseninversion begünstigt. Die Konzentration des Emulgators liegt meist über der kritischen Mizellkonzentration (Critical Micelle Concentration – CMC), bei der eine Phasengrenzfläche durch Emulgatormoleküle vollständig belegt ist [31, 32, 72].

Werden mehrere Emulgatoren mit verschiedener Struktur gleichzeitig verwendet, um die Emulsion zu stabilisieren, hängt eine Inversion von der Tropfengrößenverteilung und der Löslichkeit der Emulgatoren in der jeweiligen Phase ab. Die Inversion von Emulsionen, die durch verschiedene Emulgatoren stabilisiert wurden, wird translationale Phaseninversion genannt [31, 32, 54, 71].

3.5.3 STABILISIERUNG VON EMULSIONEN DURCH EMULGATOREN

Emulgatoren werden zur Stabilisierung von Emulsionen verwendet und bestimmen maßgeblich die Eigenschaften und die Lebensdauer einer Emulsion. Ohne den Einsatz von Emulgatoren sind Makro- und Nanoemulsionen thermodynamisch instabil und es kommt durch einen oder mehrere der beschriebenen Brechungsmechanismen zur Phasentrennung (vgl. Abbildung 6). Emulgatoren bilden eine eigene Substanzklasse, zu der Tenside, Polymere und sonstige oberflächenaktive Substanzen (u. a. bestimmte Eiweiße) zählen. Meist handelt es sich um Tenside, die sich aufgrund ihrer zugleich hydrophoben und hydrophilen Struktur an der Grenzfläche zweier Phasen manifestieren und die Grenzflächenspannung herabsetzen. Die Herabsetzung der Grenzflächenspannung führt zu einer Reduktion der Tropfengröße und einer Zunahme der Grenzfläche [30–32, 38].

Kommen anionische Tenside zum Einsatz, handelt es sich meist um Carboxylate, Sulfonate, Sulfate oder Phosphate mit einer Kohlenstoffkette, die acht bis 16 C-Atome umfasst und meist Na^+ als Gegenion enthält. Als kationische Tenside werden quartäre Ammoniumverbindungen mit Cl^- als Gegenion eingesetzt. Amphotere Tenside wie Betaine bestehen aus einer anionischen und einer kationischen Komponente, wobei ihr Verhalten vom pH-Wert abhängig ist. Als Emulgatoren werden bevorzugt Laurylamidopropyldimethylbetaine ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CON}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$) verwendet [30–32, 38].

Nichtionische Tenside, wie Fettsäureethoxylate, basieren meist auf Ethylenoxid (EO). Als Emulgatoren werden häufig Span- und Tween-Typen verwendet. Sie werden sowohl in Lebensmitteln und Kosmetika als auch in pharmazeutischen Produkten eingesetzt. Bei Span handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Tensid, dessen Grundstruktur einen Fettsäuremonoester von Sorbitan darstellt, wobei die freien OH-Gruppen verestert sein können. Span ist unlöslich in Wasser und löslich in den meisten organischen Lösemitteln. Die ethoxylierten Derivate (meist Polyoxyethylen-(20)-) des Fettsäureesters von Sorbitan zählen zu den Tween-Typen und sind gut löslich [30–32, 38].

Polymere Tenside sind oberflächenaktive Polymere und können beispielsweise aus Homopolymeren mit Wiederholungseinheiten aus Polyethylenoxid (PEO), Polypropylenoxid (PPO) oder Polyvinylpyrrolidon (PVP) bestehen. Die Grenzflächenaffinität dieser einfachen Polymere ist gering und wächst bei Strukturen, deren Ketten teilweise hydrolysiert werden, wie bei Polyvinylalkoholen beziehungsweise Polyvinylacetat (PVA). Der hydrophobe Teil des Polymers richtet sich zur Ölphase und die hydrophilen Vinylacetatsegmente richten sich zur Wasserphase aus und es kommt zu einem sterischen Stabilisierungseffekt. Häufig werden lineare Block-Copolymere des Typs A-B (Diblock) oder A-B-A (Triblock) verwendet, darunter Poloxamere (bestehend aus zwei Blöcken PEO und einem Block PPO) [31, 73, 74]. Die Kettenlänge der einzelnen Copolymer-Blöcke kann variieren und hat einen Einfluss auf die Eigenschaften des Emulgators [31, 46]. Neben Block-Copolymeren werden Pfropf-Copolymere effektiv zur sterischen Stabilisierung von Emulsionen eingesetzt. Sie werden im Herstellungsprozess durch das sogenannte „Aufpfropfen“ eines Monomers auf ein polymeres Grundgerüst gewonnen und haben eine typische Kamm-Struktur [74, 75, 77].

3.5.3.1 DIE ROLLE VON EMULGATOREN BEI DER WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN EMULSIONSTROPFEN

Die Wechselwirkungen zwischen Emulsionstropfen werden durch an- und abstoßende Kräfte dominiert. Die anziehenden Kräfte werden durch die Van-der-Waals-Anziehungskraft beschrieben, wobei lediglich die Londoner Dispersionskraft zu berücksichtigen ist, da sowohl Dipol-Dipol-Kräfte als auch induzierte Dipolwechselwirkungen nicht zum Tragen kommen oder vernachlässigbar gering sind. Die Londonkraft tritt bei polaren und unpolaren Molekülen auf und entsteht durch Fluktuationen in der Elektronendichteverteilung. Die Anziehungskräfte der einzelnen Atome im Atom- oder Molekülverband von Emulsionstropfen sind additiv. Die freie Energie der Anziehung G_A zweier Emulsionstropfen im Vakuum ist abhängig von deren Abstand h zueinander, wie Abbildung 8 verdeutlicht [31, 32, 78].

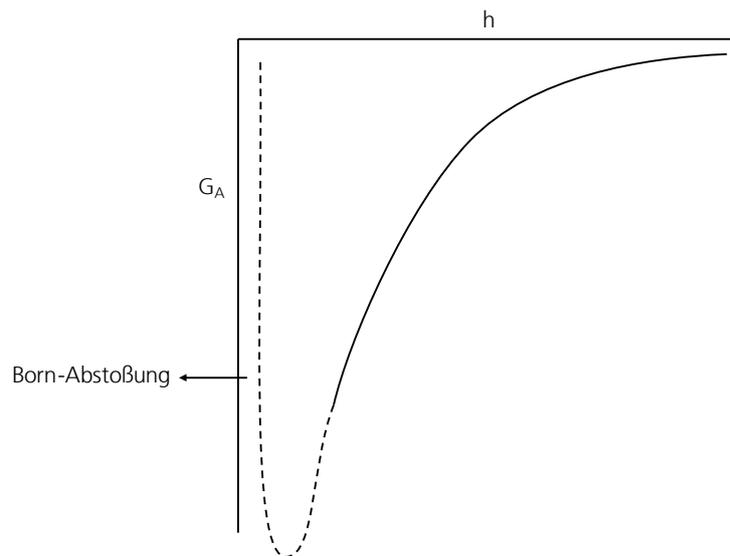


Abbildung 8: Energieschema zur Variation des Abstandes zweier Emulsionstropfen nach Tadros [31, 32]. Die freie Energie der Anziehung G_A zweier Emulsionstropfen im Vakuum ist abhängig von deren Abstand h zueinander. Die Anziehung der Tropfen nimmt mit geringer werdendem Abstand zu und erreicht letztlich ein Minimum. Beträgt der Abstand einige wenige Ångström, überwiegt die Born-Abstoßung. In Abwesenheit eines Abstoßungsmechanismus aggregieren die Emulsionstropfen aufgrund der starken Anziehung bei kurzen Abständen.

G_A aus Abbildung 8 kann für zwei sphärische Tropfen im Vakuum mathematisch durch folgenden Term ausgedrückt werden:

$$G_A = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{(2r+h)^2-4} + \frac{2}{(2r+h)^2} + \ln \frac{(2r+h)^2-4}{(2r+h)^2} \right) \quad 3-31$$

wobei die Hamaker-Konstante durch A , der Radius der Tropfen durch r und der Abstand der Tropfen zueinander durch h gegeben ist.

Die Anziehung nimmt mit geringer werdendem Abstand zu und erreicht letztlich ein Minimum. Beträgt der Abstand einige wenige Ångström, überwiegt die Born-Abstoßung. In Abwesenheit eines Abstoßungsmechanismus aggregieren die Emulsionstropfen aufgrund der starken Anziehung bei kurzen Abständen [31, 32, 78].

Mit einem Emulgator kann den Anziehungskräften durch die Bildung von abstoßenden Doppelschichten elektrostatisch oder sterisch entgegengewirkt werden. Eine elektrostatische Abstoßung wird durch ein ionisches Tensid erzeugt, das an der Grenzfläche zwischen disperser und kontinuierlicher Phase adsorbiert. Hierdurch wird eine elektrostatische, diffuse Doppelschicht gebildet.

Nähern sich zwei geladene Tropfen an, überlappen die Doppelschichten der Tropfen, ein vollständiger Potenzialabbau ist nicht mehr möglich und es kommt zur Abstoßung. Die Ausdehnung der Doppelschichten ist abhängig von der Konzentration des Tensides und der Wertigkeit der Gegenionen [31, 32, 79–81].

Die freie Energie der elektrostatischen Abstoßung zweier sphärischer Tropfen G_{el} ist gegeben durch:

$$G_{el} = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0r^2\psi_0^2 \exp(-\kappa h)}{2r+h} \quad 3-32$$

wobei die Dielektrizitätskonstante durch ϵ_r , die Dielektrizitätskonstante im Vakuum durch ϵ_0 und das Grenzflächenpotenzial durch ψ_0 dargestellt wird. Die Tensidkonzentration beziehungsweise Wertigkeit der Gegenionen ist näherungsweise durch κ gegeben.

Wie Gleichung 3-32 zeigt, bestimmt die Tensidkonzentration beziehungsweise die Wertigkeit der Gegenionen, wie steil der exponentielle Abfall von G_{el} mit h stattfindet. Die elektrostatische Abstoßung sinkt nach Gleichung 3-32 mit der Erhöhung der Tensidkonzentration und/oder der Wertigkeit der Gegenionen [31, 32, 79–81].

Um das Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften näherungsweise zu beschreiben, kann die freie Energie der gesamten Wechselwirkungen G_{total} durch die DeJaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie (DLVO-Theorie) beschrieben werden [31, 32, 52, 82, 83].

$$G_{total} = G_A + G_{el} \quad 3-33$$

Gleichung 3-33 ist in Abbildung 9 graphisch für eine geringe Tensidkonzentration mit starker Abstoßung dargestellt.

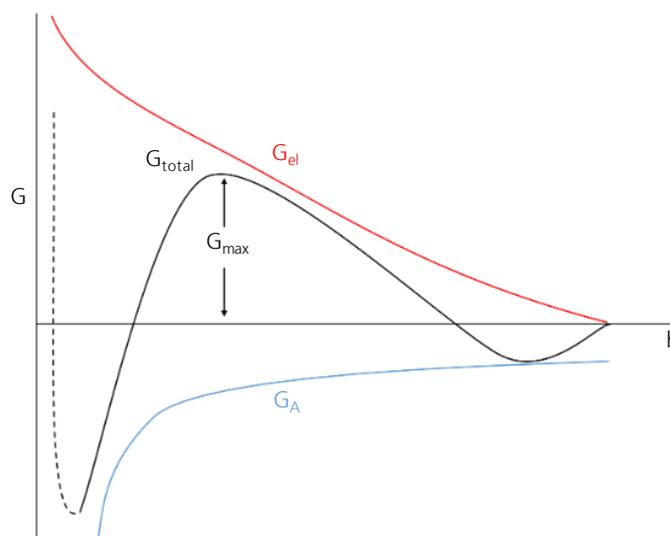


Abbildung 9: Schematische Darstellung der DLVO-Theorie nach Tadros, die die energetische Wechselwirkung zweier Tropfen beschreibt, die elektrostatisch stabilisiert worden sind [31, 32, 52, 82]. Die freie Energie der gesamten Wechselwirkungen G_{total} zweier Tropfen kann durch die Addition der freien Energie der elektrostatischen Abstoßung G_{el} und der freien Energie der Van-der-Waals-Anziehung G_A beschrieben werden. G_{el} sinkt exponentiell mit steigendem Abstand h und G_A ist antiproportional zu h .

G_{el} sinkt exponentiell mit dem steigenden Abstand h und G_A ist antiproportional zu h . Bei großem Tropfenabstand ist $G_A > G_{el}$, was zu einem kleinen sekundären Minimum von G_{total} führt.

Verringert sich der Abstand der Tropfen, wird $G_A < G_{el}$, resultierend in einem Maximum (G_{max}) von G_{total} . G_{max} ist abhängig von der Tensidkonzentration und dem Grenzflächenpotential. Je höher die Tensidkonzentration, desto niedriger G_{el} und desto geringer das Energiemaximum. Nähern sich die Tropfen weiter an, wird $G_A \gg G_{el}$ und G_{total} wird minimal [31, 32, 52, 82].

Eine sterische Abschirmung wird durch nichtionische Tenside oder Polymere erreicht, die an der Grenzfläche adsorbieren und aufgrund ihrer Struktur eine Phasentrennung verhindern. Nähern sich zwei Tropfen, die sterisch stabilisiert sind, an, überlappen die polymeren Ketten des eingesetzten Stabilisators und/oder werden komprimiert, wie Abbildung 10 verdeutlicht [31, 32, 82, 84].

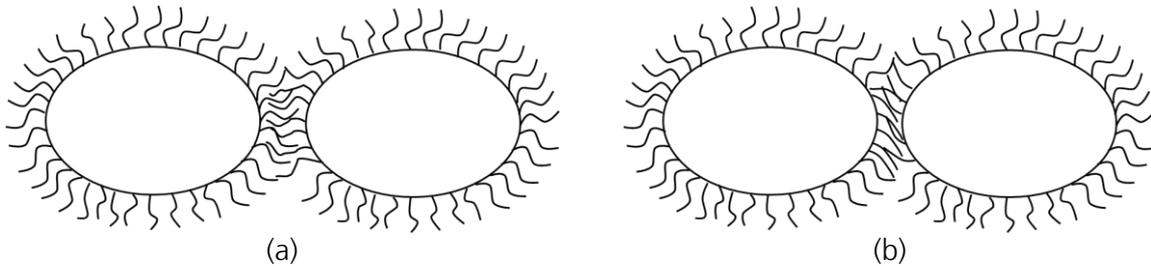


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Wechselwirkungsmöglichkeiten von polymeren Emulgatoren zur sterischen Stabilisierung von Emulsionen nach Tadros, wobei (a) eine Überlappung der Polymerketten und (b) die Komprimierung der Polymerketten anzeigt [31, 32]. Nähern sich zwei sterisch stabilisierte Tropfen an, überlappen die Polymerketten des Emulgators oder werden komprimiert und es kommt zu einer lokalen Erhöhung der Segmentdichte in der Wechselwirkungszone. Der osmotische Druck erhöht sich, die Konfigurationsentropie wird reduziert und es kommt zur Abstoßung.

In beiden Fällen, bei der Überlappung und bei der Komprimierung von Polymerketten des Emulgators, kommt es zu einer Erhöhung der lokalen Segmentdichte der Polymerketten in der Wechselwirkungszone. Durch die Erhöhung der Segmentdichte in der Wechselwirkungszone wird der osmotische Druck erhöht, wodurch die Konfigurationsentropie aufgrund des geringeren verfügbaren Volumens der Ketten reduziert wird, was zu einer starken Abstoßung führt [31, 32, 69, 70, 85–87].

Die Erhöhung des osmotischen Drucks wird beschrieben durch die freie Wechselwirkungsenergie der Polymerketten G_W (vgl. Kapitel 3.5.2.4). Die Erniedrigung der Konfigurationsentropie – auch als elastische Wechselwirkung bezeichnet – wird durch die freie, elastische Wechselwirkungsenergie $G_{elastisch}$ beschrieben:

$$\frac{G_{elastisch}}{kT} = -2\nu_2 \ln \frac{\Omega_h}{\Omega_\infty} = -2\nu_2 f_{elastisch}(h) \quad 3-34$$

wobei die Boltzmann-Konstante durch k , die Temperatur durch T , die Anzahl an Polymerketten pro Fläche durch ν_2 und die unendliche Anzahl an Konfigurationen der Polymerkette durch Ω_∞ dargestellt wird. Nähern sich zwei Tropfen mit Distanz h an, wird die Anzahl an möglichen Konfigurationen der Polymerkette begrenzt, beschrieben durch Ω_h . Der Term $f_{elastisch}(h)$ in Gleichung 3-34 stellt eine geometrische Funktion dar, die von der Segmentdichteverteilung abhängig ist [31, 32, 69, 70, 85–87].

Die Erhöhung der Segmentdichte kann durch die Kombination der beiden freien Wechselwirkungsenergien beschrieben werden:

$$G_S = G_W + G_{elastisch} \quad 3-35$$

Aus der Kombination von G_s mit der Van-der-Waals-Anziehungskraft ergibt sich die freie Wechselwirkungsenergie der gesamten sterischen Stabilisierung:

$$G_{\text{total}} = G_A + G_s \quad 3-36$$

Um eine Phasentrennung durch die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zu verhindern, sollte die Grenzfläche vollständig bedeckt, die polymere Schicht ausreichend dick und der Emulgator fest an dieser Grenzfläche verankert sein. Auch die Löslichkeit der in die kontinuierliche Phase hineinragenden Kette ist von entscheidender Bedeutung [31, 32, 82, 84–87].

3.5.3.2 ADSORPTION VON EMULGATOREN AN DER PHASENGRENZFLÄCHE VON EMULSIONEN

Wie im letzten Unterkapitel beschrieben, verhindert die Adsorption von Emulgatoren an der Phasengrenzfläche durch die Bildung von Doppelschichten beziehungsweise die Bildung eines dicht gepackten, kohärenten Films eine Phasentrennung. Bei der sterischen Stabilisierung von Emulsionen spielt die Grenzflächensättigung eine entscheidende Rolle [31, 51]. In direkten Emulsionen wird die eingenommene Fläche des eingesetzten Emulgators an der Grenzfläche von der hydratisierten, hydrophilen Kopfgruppe bestimmt, da die Querschnittsfläche der Kopfgruppe größer ist als die der aliphatischen Kette. Bei ionischen Emulgatoren wird die belegte Grenzfläche durch die Ladungsabschirmung verringert, wobei die Ladungsabschirmung von der Ionenstärke des Gegenions abhängig ist. Die Adsorptionsrate an der Grenzfläche ist für nichtionische Emulgatoren größer als für ionische Emulgatoren. [31, 32, 51, 88–90].

Die Adsorption des Emulgators an der Grenzfläche kann über die Gibbs'sche Adsorptions-Isotherme näherungsweise beschrieben werden, ausgehend von der Gibbs-Deuhem-Gleichung (vgl. Gleichung 3-7, Seite 12):

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad \text{mit } \Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad 3-37$$

wobei der Grenzflächenüberschuss in Adsorption von Molekülen pro Fläche durch Γ_i dargestellt wird. Der Grenzflächenüberschuss kann unter anderem durch die gleichzeitige Betrachtung der Grenzflächenspannung und der Emulgatorkonzentration C_{Em} erhalten werden [31, 32, 42].

Für ein Zweikomponentensystem, das durch nichtionische Emulgatoren stabilisiert wird, gilt näherungsweise:

$$\Gamma_{2,1}^\sigma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C_{Em}} \right) \quad 3-38$$

Werden ionische Stabilisatoren verwendet, müssen die Abstoßung der Kopfgruppen und der Einfluss ionischer Zusätze berücksichtigt werden. Gleichung 3-38 kann in diesem Fall spezifisch angepasst werden, je nach Emulgator und Zusätzen [31, 32, 42, 51, 88–90].

Neben der Gibbs'schen Betrachtungsweise stellen weitere Gleichungen eine Beziehung zwischen der Emulgatorkonzentration und dem Grenzflächenüberschuss dar. Eine häufig verwendete Näherung ist die Gleichung von Langmuir:

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_m C_{Em}}{C_{Em} + a} \quad \text{mit } a = 55,3 e \left(\frac{\Delta G_{Ads}^0}{RT} \right) \quad 3-39$$

wobei die Adsorptionssättigung einer Monolage durch einen Emulgator durch Γ_m und die freie Energie der Adsorption durch G_{Ads}^0 beschrieben wird [31, 91].

Aus dem Grenzflächenüberschuss kann der Platzbedarf eines Moleküls an der Grenzfläche berechnet werden:

$$\frac{\text{Fläche}}{\text{Molekül}} = \frac{1}{\Gamma_i N_{Av}} \quad 3-40$$

wobei die Avogadro-Konstante durch N_{Av} dargestellt ist [31, 32, 42].

Der Platzbedarf wird von der Orientierung und Struktur des Emulgators an der Grenzfläche bestimmt und hat einen Einfluss auf die Emulgatorkonzentration, die nötig ist, um die Grenzflächenspannung zu reduzieren. Je mehr Grenzfläche durch adsorbierte Emulgatoren belegt ist, desto geringer die Grenzflächenspannung und desto stabiler die Emulsion [31, 32, 42, 51, 88–90]. Ein Emulgator adsorbiert üblicherweise so lange an der Phasengrenzfläche, bis die Grenzfläche vollständig belegt ist.

Die Emulgatorkonzentration bei vollständiger Grenzflächenbelegung wird auch kritische Mizellkonzentration genannt (Critical Micelle Concentration – CMC). Sobald die CMC erreicht ist, bilden Emulgatoren in der kontinuierlichen Phase dreidimensionale Gebilde aus, die sogenannten Mizellen. Die Struktur der Mizellen ist abhängig von der Struktur des Emulgators und dem Lösungsmittel. Da die Stabilisierung von Emulsionen maßgeblich von der Adsorption der Emulgatoren an der Grenzfläche abhängt, spielt die Art der Mizellenbildung in der vorliegenden Arbeit, im Vergleich zu der Berücksichtigung der CMC, eine untergeordnete Rolle. Bei nichtionischen Emulgatoren und/oder Polymeren ist die CMC meist geringer, da der Platzbedarf der Moleküle größer ist. Die vollständige Belegung der Grenzfläche ist aufgrund der Größe der polymeren Moleküle durch eine geringere Anzahl an Molekülen möglich [31, 32, 74].

Neben der Belegung der Grenzfläche und dem Platzbedarf des Emulgators ist auch die Effektivität der Belegung durch Emulgatoren an der Grenzfläche entscheidend. Die Effektivität der Adsorption beeinflusst die sogenannte Grenzflächenaktivität eines Emulgators. Je effektiver die Adsorption des Emulgators an der Grenzfläche ist, desto höher die Grenzflächenaktivität. Ein Emulgator mit hoher Grenzflächenaktivität diffundiert meist schneller durch die kontinuierliche Phase als ein Emulgator mit niedriger Aktivität. In welcher Konzentration der Emulgator eingesetzt wird, ist abhängig von der Grenzflächenaktivität. Bei hoher Aktivität ist die benötigte Emulgatorkonzentration zur Reduktion der Grenzflächenspannung niedriger als bei Emulgatoren mit niedriger Grenzflächenaktivität [30–32, 38, 54].

Die Effizienz der Adsorption an der Phasengrenzfläche wird üblicherweise durch den negativen Logarithmus der Emulgatorkonzentration C_{Em20} bestimmt, die notwendig ist, um eine Reduktion der Grenzflächenspannung um 20 mN/m zu erzielen. Es gilt:

$$C_{Em20} = \left[\frac{-\Delta G_{CH_2}^0}{2,203RT} \right] m + \text{const.} \quad \text{mit } -\log C_{(-\Delta\gamma = 20)} \equiv C_{Em20} \quad 3-41$$

wobei die Änderung der freien Energie pro $-CH_2$ -Gruppe durch $\Delta G_{CH_2}^0$ und die Anzahl an C-Atomen in der Emulgatorstruktur durch m dargestellt wird. Je größer C_{Em20} und je größer m , desto effizienter die Adsorption und die Reduktion der Grenzflächenspannung [31, 32, 42, 91, 92].

Es wird mit einer Reduktion von 20 mN/m gerechnet, da es sich bei dem Wert um eine signifikante Reduktion der Grenzflächenspannung handelt, die in vielen praktischen Anwendungen als ausreichend angesehen wird, um eine effektive Emulsionsstabilisierung zu gewährleisten [31, 32, 42, 91, 92].

Die Effizienz der Adsorption ist, wie der Platzbedarf des Emulgators, abhängig von der Struktur des Emulgators. Lineare Alkylketten sowie eine terminale, hydrophile Kopfgruppe führen zu einer erhöhten Adsorption im Vergleich zu verzweigten Ketten und einer hydrophilen Kopfgruppe in der Strukturmitte [31, 32, 42, 88–92].

Werden gleichzeitig verschiedene Emulgatoren mit unterschiedlichen Strukturen zur Stabilisierung einer Emulsion eingesetzt, zeigen diese Mischungen oftmals eine verstärkte Grenzflächenaktivität im Vergleich zu den Einzelkomponenten. Kleinere Strukturen können den Platz füllen, den größere Strukturen nicht erreichen und die Belegung der Grenzfläche steigt. Die Konzentration der einzelnen Emulgatoren an der Grenzfläche kann über die Steigung von Gleichung 3-41 berechnet werden, wobei eine der Emulgatorkonzentrationen konstant gehalten werden muss [31, 32, 93–95].

Die Adsorption von Homopolymeren an der Phasengrenzfläche ist irreversibel. Meist adsorbieren nur Segmente der Homopolymere und nicht das ganze Polymer an der Grenzfläche. Im Fall von Block- oder Pfropf-Copolymeren, bei denen die eine Kette hydrophil und die andere hydrophob ist, wird sich die eine Kette zur wässrigen Phase und die andere zur Ölphase ausrichten [31, 32, 51, 96].

Es bildet sich ein Grenzflächenbereich mit der Schichtdicke s aus, in dem sich das Polymer befindet, wie Abbildung 11 beispielhaft für ein polymeres Tensid an der Phasengrenze α/β zeigt. Die Ausrichtung bzw. die angenommene Konformation des Tensids wird durch die Netto-Energie-Entropie-Bilanz bestimmt [31, 32, 96].

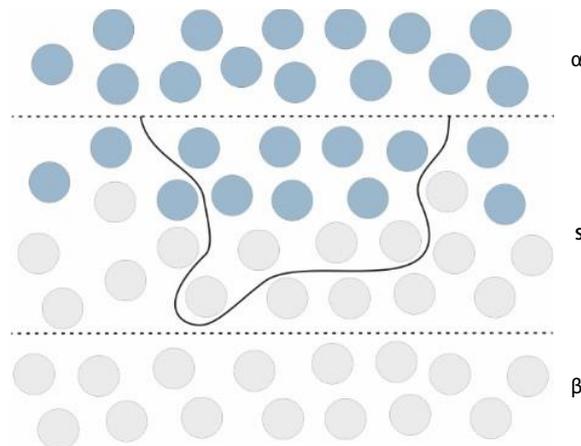


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Adsorption eines Homopolymers an einer Phasengrenzfläche (α/β) unter Bildung eines Grenzflächenbereiches mit der Schichtdicke s nach Tadros [31, 32]. Homopolymere adsorbieren meist nicht vollständig an der Grenzfläche sondern die hydrophilen und hydrophoben Segmente der Polymerstruktur richten sich an der Grenzfläche so aus, dass eine Schichtdicke s entsteht.

3.5.3.3 AUSWAHL GEEIGNETER EMULGATOREN ZUR EMULSIONSSTABILISIERUNG: DAS HYDROPHILE-LIOPHILE-BALANCE-KONZEPT

Zur Vorauswahl geeigneter Emulgatoren für die Formulierungsentwicklung von Emulsionen wurden verschiedene Konzepte entwickelt, die die Eigenschaften der Emulgatoren anhand ihrer Struktur mit einem spezifischen Anwendungsfeld verbinden. Das Konzept, das sich durchgesetzt hat und mit am häufigsten verwendet wird, ist das Hydrophile-Lipophile-Balance-Konzept (Hydrophylic-Lipophylic-Balance – HLB) [31, 97, 98]. Das HLB-Konzept beruht auf einer experimentellen Skala, die 1954 von Griffin eingeführt wurde, um die hydrophilen und lipophilen Eigenschaften der eingesetzten Emulgatoren zu beschreiben und zu kategorisieren [98].

Vielen nichtionischen Tensiden kann aufgrund ihrer Struktur bzw. dem relativen Anteil von hydrophilen zu lipophilen Gruppen über eine simple Berechnung ein HLB-Wert zugeordnet werden. Der HLB-Wert gibt erste Information über die (Stabilisierungs-)Eigenschaften der Emulgatoren in Bezug zur gewünschten Emulsion bzw. deren Verwendung, wie Tabelle 1 verdeutlicht [31, 32, 97, 98].

Tabelle 1: Übersicht der HLB-Bereiche verschiedener Emulgatoren und deren Verwendung nach Griffin [97]. Die HLB-Werte geben einen Anhaltspunkt über das hydrophile und lipophile Verhältnis in der Emulgatorstruktur wieder, wobei es sich um ein empirisches Konzept handelt.

| HLB-Bereich | Verwendung |
|-------------|----------------------|
| 3-6 | W/O-Emulgator |
| 7-9 | Benetzungsmittel |
| 8-18 | O/W-Emulgator |
| 13-15 | waschaktive Substanz |
| 15-18 | Lösungsvermittler |

Die allgemeine Formel zur Berechnung des HLB-Wertes von nichtionischen Emulgatoren wurde für Polyhydroxyfettsäureester aufgestellt. Diese Substanzklasse bildet einen weiten Bereich der nichtionischen Tenside ab und wird häufig zur Stabilisierung von Emulsionen verwendet. Es gilt:

$$\text{HLB} = 20 \left(1 - \frac{S}{A}\right) \quad 3-42$$

wobei die Verseifungszahl durch S und die Säurezahl durch A dargestellt wird [31, 97, 98].

Für Alkoholethoxylate kann der HLB-Wert über die Gewichtsprozentage der Ethylenoxidketten E und der mehrwertigen Alkoholgruppen P berechnet werden [97, 98]:

$$\text{HLB} = \frac{E+P}{5} \quad 3-43$$

Die HLB-Werte verschiedener Emulgatoren in einer Mischung sind additiv, daher gilt [97, 98]:

$$\text{HLB} = x_1\text{HLB}_1 + x_2\text{HLB}_2 \quad 3-44$$

Für ionische Emulgatoren sowie Emulgatoren die Propylenoxid oder Butylenoxid enthalten, können die Berechnungen 3-42 und 3-43 nicht herangezogen werden [31, 32, 97, 98].

Eine Methode zur Berechnung des HLB-Wertes verschiedener Emulgatoren, die auch ionische Emulgatoren berücksichtigt, wurde 1957 von Davies vorgestellt [100]. Die Methode basiert auf Zahlenwerten, die den einzelnen chemischen Gruppen des jeweiligen Emulgators empirisch zugeordnet wurden. Anhand der Zahlenwerte (vgl. einige Zahlenwerte in Tabelle 2) kann der HLB-Wert wie folgt berechnet werden [31, 32, 100]:

$$\text{HLB} = 7 + \sum(\text{hydrophiler Zahlenwerte}) - \sum(\text{lipophiler Zahlenwerte}) \quad 3-45$$

Tabelle 2: Auflistung einiger Zahlenwerte für verschiedene chemische Gruppen möglicher Emulgatoren nach Davis [31, 32, 100]. Je höher der Zahlenwert, desto hydrophiler die Verbindung. Das Konzept basiert auf empirischer Zuordnung der Zahlenwerte.

| Struktureigenschaften | Gruppe | Zahlenwert |
|-----------------------|---|------------|
| hydrophil | SO ₄ Na ⁺ | 38,7 |
| | -COO- | 21,1 |
| | -COONa | 19,1 |
| | N (tertiäre Amine) | 9,4 |
| | Ester (Sorbitanring) | 6,8 |
| | -O- | 1,3 |
| | CH- (Sorbitanring) | 0,5 |
| lipophil | (-CH-), (-CH ₂ -), CH ₃ | 0,457 |
| derivatisiert | -CH ₂ -CH ₂ -O | 0,33 |
| | -CH ₂ -CHCH ₃ -O- | 0,11 |

Der HLB-Wert von ethoxylierten Emulgatoren kann neben der Berechnung durch Gleichung 3-43 über ein Titrationsverfahren bestimmt werden, da laut den Experimenten von Griffin eine Korrelation zwischen dem HLB-Wert und dem Trübungspunkt einer fünfprozentigen, tensidischen Lösung besteht [31, 32, 97, 98]. Wie statistische Untersuchungen belegen, kann der HLB-Wert auch über eine Gas-Flüssigkeitschromatographie (Gas-Liquid-Chromatography – GLC) bestimmt werden.

Aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten vom Substrat und den weiteren Komponenten im Gemisch besteht eine Beziehung zwischen der Retentionszeit R_t und dem HLB-Wert [31, 32, 54]. Es gilt:

$$HLB = 8,55R_t - 6,36 \qquad 3-46$$

Der HLB-Wert kann als Anhaltspunkt für die Auswahl optimaler Zusammensetzungen von Emulgatoren verwendet werden, wobei auch die richtige chemische Zusammensetzung der verschiedenen Emulgatortypen (ionisch, nichtionisch, polymer) eine entscheidende Rolle spielt. So sind Emulgatoren mit ungesättigter Alkylkette zur Stabilisierung einer Emulsion mit ungesättigtem Öl als kontinuierliche Phase besser geeignet als ein Emulgator mit gesättigter Alkylkette und umgekehrt [31, 32].

4. DURCHFÜHRUNG UND DISKUSSION

In Anlehnung an die patentierte Kältespray-Formulierung auf Basis von Chlorethan werden in dieser Arbeit Ansätze zur Formulierung einer gesundheits- und umweltfreundlicheren Alternative erschlossen, die eine signifikant verbesserte Kühlleistung aufweist.

Wird die Schmelzenthalpie von Wasser mit 333 J/g mit der spezifischen Wärmekapazität von Wasser mit 4 J/(gK) verglichen, wird deutlich, dass die Kühlwirkung umso effektiver wäre, wenn es durch den Sprüh- und Verdampfungsprozess des Treibgases zu einem Phasentransfer und damit zu einer Eisbildung kommen würde. Der Phasenwechsel von 1 g Eis zu Wasser benötigt etwa achtmal mehr Energie als die Erwärmung von 1 g flüssigen Wassers um 1 °C [22]. Der Kühleffekt eines Kältesprays, das Wasser als Phasenwechselmaterial (Phase Change Material – PCM) verwendet, würde somit länger anhalten, da der besprühten Hautpartie für den Tauprozess des gebildeten Eises mehr Energie entzogen werden würde als für die reine Erwärmung von flüssigem Wasser.

Chlorethan besitzt einen niedrigen Dampfdruck von etwa 1,57 bar bei 25 °C und einen im Vergleich zu anderen Treibgasen hohen Siedepunkt von 13,1 °C [101]. Die Verdampfungsenthalpie von Chlorethan bei 25 °C liegt bei 24,3 kJ/mol [102]. Würde reines Chlorethan als Treibgas in Kältesprays verwendet werden, würde das Gas beim Versprühen bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C etwa 12 °C kalt werden. Beim Versprühen der patentierten Wasser-Chlorethan-Emulsion ist daher davon auszugehen, dass sich ein kalter Emulsionsschaum auf der Haut bildet, aus dem das Chlorethan langsam verdampft. Das in der Formulierung enthaltene Wasser wird durch die Verdampfung des Chlorethans abgekühlt, gefriert jedoch nicht.

Für die Weiterentwicklung und Optimierung der Formulierung wird Chlorethan durch ein anderes Treibgas substituiert, dessen physikalische Eigenschaften einen Phasenwechsel von Wasser zu Eis ermöglichen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass das Wasser bei um die 0 °C einfrieren sollte, um Unterkühlungen der Haut zu vermeiden. Das Wasser sollte in dem verwendeten Treibgas emulgiert – als kleine Wassertropfen – vorliegen, um eine kontinuierliche Eisbildung während des Sprühvorgangs zu gewährleisten. Eine kontinuierliche Eisbildung bezieht sich in diesem Kontext auf den Sprühstrahl. Besteht der Sprühstrahl während des gesamten Sprühvorgangs aus feinem Eis, das sich gleichmäßig auf dem besprühten Substrat verteilt, wird dies im weiteren Verlauf als kontinuierliche Eisbildung bezeichnet. Wären die beiden Phasen Wasser und Treibgas getrennt und die Emulsion nicht stabil, hätte dies einen Einfluss auf den Sprühprozess. Beim Versprühen der beiden getrennten Phasen würde erst die eine Phase und dann die andere Phase versprüht werden. Es würde demnach reines Treibgas versprüht werden, was abhängig von den physikalischen Eigenschaften des Treibgases zu Unterkühlungen der Haut führen kann (vgl. konventionelle Kältesprays, Kapitel 3.2). Ein Sprühstrahl, der aus mehreren Komponenten besteht, die in unterschiedlichen Aggregatzuständen nacheinander versprüht werden, wird daher im weiteren Verlauf als diskontinuierlich bezeichnet.

Die Herausforderung bei der Substitution des Treibgases ist die Stabilisierung der zu erzeugenden W/O-Emulsion unter Druck, ohne das Gefrierverhalten von Wasser beim Versprühen der Emulsion zu beeinflussen. Bei der Entwicklung des neuartigen Kältesprays sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

- Mit der Änderung des Treibgases ändern sich auch die physikalischen Eigenschaften des Wasser/Treibgas-Systems. Ein Treibgas mit einem niedrigeren Siedepunkt verdampft beispielsweise auch bei niedrigeren Temperaturen als Chlorethan, was einen Einfluss auf die Kühlwirkung hat. Viele verflüssigte Treibgase, wie Propan, dienen zudem als Emulsionsspalter [103]. So konnte gezeigt werden, dass sich Emulgatoren in gebrauchten Emulsionen bei Zugabe von verdichtetem Propan in Propan lösen, was die Verfügbarkeit der Emulgatoren an der Phasengrenzfläche reduzierte und die Emulsionen destabilisierte [103]. Ob und mit welchen Emulgatoren eine Emulsion mit Treibgasen wie Propan stabilisiert werden kann, ist nicht bekannt.
- Eiskristallisationskeime sind üblicherweise wenige Nano- bis Mikrometer groß [104]. Damit die emulgierten Wassertropfen gefrieren können, sollten die Tropfengrößen bei über 1 µm liegen, da sich bei zu kleinem Tropfendurchmesser kein Kristallisationskeim ausbilden kann und die Gefahr der Unterkühlung des Wassers besteht [104]. Zu große Tropfen begünstigen hingegen die verschiedenen Phasentrennungsmechanismen und können zur Emulsionsspaltung führen (vgl. Kapitel 3.5.2) [31, 32].
- Verschiedene Zusätze, wie Salze oder Gegenionen von ionischen Tensiden, die als Emulgator dienen, können zur Gefrierpunktserniedrigung führen [31, 32]. Es besteht die Gefahr, dass das Wasser bei unter 0 °C gefriert und es zu Unterkühlungen der besprühten Hautpartie kommt.

4.1 VERSUCHSDESIGN

Für die Weiterentwicklung der Kältespray-Formulierung war die Ausarbeitung eines Konzeptes notwendig, das die genannten Punkte zur Emulsionsstabilisierung unter Druck und die Einstellung der Kühlleistung berücksichtigt. Die Untersuchungen zur Ausarbeitung dieses Konzeptes erfolgten durch eine evolutionäre Versuchsentwicklung. Anhand einer Recherche und Katalogisierung wurden zunächst geeignete Treibgase und Emulgatoren für die Kältespray-Emulsion identifiziert. Für die Untersuchungen der Emulsionsstabilität verschiedener Formulierungen unter Druck sowie weiterer Einflussfaktoren auf die Kältespray-Formulierungen (Emulgatoreigenschaften, Applikationstemperatur, Konzentrationen der Einzelkomponenten oder Verdampfungsgeschwindigkeit des Treibgases) wurden spezielle, transparente Experimentierbehälter verwendet. Über die Experimentierbehälter konnten die Emulsionsstabilität sowie das Sprühbild optisch beurteilt werden. Unter Verwendung der transparenten Experimentierbehälter als Objektträger konnte die Emulsionsstabilität zudem unter Druck mittels Digitalmikroskopie untersucht werden. Zur Untersuchung der Kühlleistung und zur Bewertung des Phasentransfers von Wasser zu Eis wurde eine Apparatur konstruiert und optimiert, die die Kühlung auf der Haut simuliert.

Anhand der Untersuchungsmöglichkeiten ist es neben der Identifizierung geeigneter Grundkomponenten (Wasser, Treibgas, Emulgator) und deren Konzentrationen möglich zu überprüfen, inwieweit weitere Zusätze (Öle, Binder und Verdicker) die Kühlwirkung einer Wasser/Treibgas-Emulsion beeinflussen, um auf der Grundlage der Erkenntnisse eine praxisnahe Kältespray-Formulierung zu entwickeln.

4.2 IDENTIFIZIERUNG GEEIGNETER KOMPONENTEN

4.2.1 TREIBGAS- UND EMULGATORAUSWAHL

Die Recherche mit anschließender Katalogisierung für die Komponentenauswahl wurde anhand folgender Kriterien durchgeführt:

Treibgasauswahl

Das Treibgas sollte:

- nicht umweltgefährdend oder toxisch sein,
- eine niedrige Wasserlöslichkeit besitzen, um eine effektive Emulgierung zu gewährleisten und
- einen Siedepunkt unterhalb von 0 °C aufweisen, um einen Phasenwechsel von Wasser zu Eis und somit eine sanfte Kühlwirkung zu ermöglichen.

Bei Treibgasen, bei denen der Siedepunkt unterhalb von 0 °C liegt, sollte der Kühleffekt durch die Menge an Treibgas in der Emulsion reguliert werden. Je niedriger der Siedepunkt des Treibgases ist, desto schneller verdampft das Treibgas und je ausgeprägter ist die Kälteentwicklung, was einen Einfluss auf die Dauer und Intensität der Kühlwirkung auf der Haut haben kann. Die Treibgasmenge sollte so gewählt werden, dass möglichst die gesamte Energie, die für die Verdampfung des Treibgases benötigt wird, dem Wasser entzogen wird, wodurch es zu einem Phasenwechsel kommt.

Ist die Wassermenge zu niedrig, sodass das Wasser während des Sprühprozesses bereits vollständig eingefroren ist, obwohl noch verflüssigtes Treibgas vorhanden ist, dann kann die Energie, die zur Verdampfung des restlichen Treibgases nötig ist, nicht mehr dem Wasser entzogen werden. Die Energie für die restliche Verdampfung des Treibgases wird so vorzugsweise der besprühten Gewebepartie entzogen, was, abhängig von den physikalischen Eigenschaften des Treibgases, die Gefahr einer Unterkühlung des Gewebes erhöht.

Unabhängig von einer sanften Kühlwirkung sollte der Dampfdruck des Treibgases bei 50 °C nicht über 12 bar liegen, da abgefüllte Aerosoldosen einen Bersttest bei 50 °C überstehen müssen [105–108]. Die Druckbehälter sowie die Aerosolabfüllanlage können bis zu einem Dampfdruck von 15 bar betrieben werden. Die Richtlinie 75/324/EWG zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Aerosolpackungen begrenzt den Maximaldruck von Aerosolverpackungen bei 50 °C auf 12 bar, was die Auswahl des Treibgases begrenzt [105–108].

Der Einsatz folgender Treibgase im Kältespray, das auf einer Wasser-in-Treibgas-Emulsion basiert, wurde in Betracht gezogen:

Tabelle 3: Aufzählung von verschiedenen Treibgasen und ihren physikalischen Eigenschaften, die als Treibgas in der zu entwickelnden Kältespray-Formulierung in Betracht gezogen werden können [109–112]. Propan und Dimethylether werden zunächst als Treibgase für weitere Untersuchungen ausgewählt.

| Bezeichnung | Dampfdruck bei 20 °C [bar] | Siedepunkt bei 1 bar [°C] |
|---------------|-------------------------------|------------------------------|
| Propan | 8,4 | -42,1 |
| Butan | 2,1 | -0,5 |
| Isobutan | 3,0 | -11,7 |
| Dimethylether | 5,1 | -24,8 |

Propan, Butan und Isobutan bestehen aus unpolaren Kohlenstoffketten und ähneln sich strukturell. Sie sind aufgrund des unpolaren Charakters nicht bzw. kaum in Wasser löslich.

Der Siedepunkt von Butan ist zu hoch, um einen ausreichenden Wärmeübergang zwischen Wasser und dem Treibgas beim Versprühen zu gewährleisten. Der Wärmeübergang zwischen zwei Substanzen findet aufgrund von Temperaturdifferenzen statt. Je größer die Temperaturdifferenz ist, desto schneller findet der Wärmeübergang statt. Wenn die Temperaturdifferenz zwischen dem Treibgas und dem Wasser gering ist, erfolgt die Energieübertragung so langsam, dass ein Phasenwechsel und eine Eisbildung nicht sichergestellt sind. Butan eignet sich demnach nicht zur Anwendung als Treibgas in einer Kältespray-Emulsion.

Isobutan besitzt zwar gute physikalische Eigenschaften für den Einsatz als Treibgas in einer Kältespray-Emulsion, es ist aber im Vergleich zu Propan schwerer zu beschaffen und die Beschaffung ist mit höheren Kosten verbunden, insbesondere in einer hohen Reinheitsstufe. Unter Berücksichtigung der Praxisrelevanz eignet sich Isobutan daher ebenfalls weniger gut als Treibgas für das zu entwickelnde Kältespray.

Mischungen aus Propan und beispielsweise Butan zur Einstellung des Siedepunktes könnten sich als Komponenten in der Kältespray-Emulsion eignen. Die Herstellung von Treibgasmischungen ist jedoch weniger praktikabel, da sie einen weiteren Arbeitsschritt in der Kältesprayproduktion darstellen würde. Um das System einfach zu halten, werden daher bevorzugt reine Stoffe für die Kältespray-Entwicklung betrachtet. Sollte sich durch die folgenden Untersuchungen herausstellen, dass sich reine Treibgase für die Kältespray-Formulierung nicht eignen, würden im späteren Verlauf der Arbeit Treibgasmischungen in Betracht gezogen werden.

Propan und DME könnten sich beide als Treibgas für die neuartige Kältespray-Entwicklung eignen. In handelsüblichen Kältesprays wird häufig Propan verwendet und DME wird neben Propan als Treibgas in konventionellen Haarsprays verwendet, da polymere Binder gut in DME löslich sind [113].

Die Siedepunkte der Treibgase sind beide deutlich unterhalb von 0 °C, wodurch beim Versprühen einer Wasser/Treibgas-Emulsion eine Eisbildung gewährleistet sein müsste. Das Verhältnis von Wasser zu Treibgas müsste aber so eingestellt werden, dass beim Versprühen ausreichend Wasser zur Verfügung steht, dem Energie für die Verdampfung entzogen werden kann, um eine Unterkühlung der Haut zu verhindern.

DME ist polarer als Propan und besitzt ein permanentes Dipolmoment. Die Wasserlöslichkeit des verflüssigten Gases unter Druck bei 20 °C liegt bei etwa 36 Gew.%, und die Löslichkeit von Wasser in flüssigem DME bei etwa 7 Gew.% [114, 115]. Die erhöhte wechselseitige Löslichkeit von DME und Wasser wird einen Einfluss auf das Phasengleichgewicht der Formulierung und auf die Eigenschaften der Emulgatoren und Emulsionen haben.

Propan und DME wurden zunächst beide als Treibgase für weitere Versuche ausgewählt, um zu überprüfen inwieweit die Stabilisierung einer Wasser-in-Treibgas möglich ist, wenn ein geeigneter Emulgator identifiziert wird und wie die Sprüheigenschaften einer solchen Emulsion sind.

Emulgatorauswahl

Neben der Auswahl eines geeigneten Treibgases, ist die Wahl des Emulgators entscheidend.

Der Emulgator sollte:

- nicht gesundheitsgefährdend und wenn möglich hautfreundlich,
- nichtionisch und
- leicht zu beschaffen sein.

Da das neu zu entwickelnde Kältespray für die kosmetische Anwendung bei Menschen und Tieren gedacht ist, soll der Emulgator vorzugsweise aus der kosmetischen Industrie stammen, bei der europäischen Kosmetikdatenbank (European Commission database for information on cosmetic substances and ingredients – CosIng) gelistet und als unbedenklich eingestuft sein [116]. Um eine Gefrierpunktniedrigung des Wassers durch das Lösen von ionischen Emulgatoren oder deren Gegenionen im Wasser und ein Eindringen von kleinen Molekülen durch die Hautbarriere zu verhindern, wurde die Auswahl auf nichtionische, polymere Emulgatoren mit makromolekularer Struktur begrenzt. Neben diesen Auswahlkriterien war auch die Beschaffung des Emulgators entscheidend. Manche Tenside waren im Probenmaßstab von 50 g bis 200 g für Laborversuche schwer erhältlich, andere Emulgatoren wurden für Laborzwecke hergestellt, werden jedoch nicht kommerziell vertrieben.

Um die Praxisrelevanz zu berücksichtigen, wurden ausschließlich kommerziell erhältliche Emulgatoren ausgewählt, die für eine spätere Produktion des Kältesprays in Hinblick auf die Verfügbarkeit und Kosten als Basis dienen können.

Es wurden anhand der genannten Auswahlkriterien 33 Emulgatoren verschiedener Emulgatorklassen für erste Stabilisierungs- und Sprühversuche ausgewählt. Das zentrale Grundgerüst der Emulgatorstrukturen, von dem sich verschiedene Seitenketten verzweigen, bestand entweder aus einer Polyglyceryl-Kette (PG) oder einer Glyceryl-Gruppe, aus Sorbitan oder einer Polyethylenglykol-Kette (PEG).

Die Bezeichnung nach der Nomenklatur für kosmetische Inhaltsstoffe (INCI) der ausgewählten Emulgatorklassen lauten, gelistet nach funktioneller Seitenkette, wie folgt:

- Stearate
 - PG-X (hydroxy-; iso-)Stearate
 - PEG-X hydroxy-Stearate
- Oleate
 - PG-X (Sesqui-)Oleate
 - SPAN 80 (Sorbitanmonooleat)
 - weitere Oleate oder verwandte (Oleth)
- Laurate oder Verwandte
 - Laureth
- Caprate und Caprylate
 - PG-X Caprate und Caprylate
- Rizinusöle
 - PEG-X Rizinusöle
 - PEG-X hydrierte Rizinusöle

- Weitere Emulgatoren und Mischungen
 - PG-X Polyricinoleate
 - PG-X Ester verschiedener Öle und Wachse (Jojobawachs, Mandelöl, Leinöl, Olivenöl, Babassuöl)
 - PG-X Cocoate

wobei das X für den Gesamtpolymerisationsgrad der PG- oder PEG-Kette im Emulgator steht. Eine Liste aller verwendeten Emulgatoren, der Produktnamen und weitere Informationen zu den Herstellern sind im Anhang aufgeführt (siehe Kapitel 6.2). Der HLB-Wert und die Löslichkeit der Emulgatoren in der kontinuierlichen Treibgasphase variiert dabei abhängig von der Emulgatorstruktur.

Weitere Zusätze für eine praxisnahe Kältespray-Formulierung

Zur Einstellung der Kühlwirkung der Kältespray-Formulierung und für ein besseres Haft- und Hautgefühl des geplanten Produktes wurden weitere Zusätze wie Binder, Verdicker oder pflegende Öle ausgewählt, darunter Paraffinöle, Polyacrylate und -acetate. Eine Liste aller verwendeten Zusätze, deren Produktnamen und weitere Informationen zu den Herstellern sind im Anhang aufgeführt (siehe Kapitel 6.2). Die Zusätze dienen der Produktenwicklung und Kundenakzeptanz und spielen mit Fokus auf das Struktur-Wirkungs-Prinzip der Emulgatoren in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle.

4.2.2 STABILISIERUNGSTESTS UND SPRÜHVERSUCHE MIT PROPAN ZUR IDENTIFIZIERUNG GEEIGNETER EMULGATOREN: ERARBEITUNG EINER BEWERTUNGSGRUNDLAGE FÜR DME-VERSUCHE

In der wissenschaftlichen Literatur besteht eine Forschungslücke hinsichtlich des Verhaltens und der Eigenschaften von Emulsionen, bei denen die kontinuierliche Phase aus einem verflüssigtem Treibgas besteht [117]. Um die Stabilisierungseigenschaften ausgewählter Emulgatoren unter Druck zu prüfen, wurden transparente Druckgasbehälter, sogenannte Experimentierbehälter, mit einem Innenvolumen von etwa 100 mL verwendet, siehe Abbildung 12.

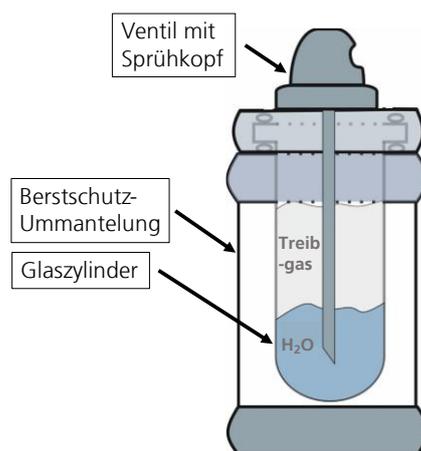


Abbildung 12: Schematische Darstellung eines befüllten Experimentierbehälters vor Emulgierung mit einem Innenvolumen von etwa 100 ml. Der Behälter besteht aus einem Glaszylinder, einer Berstschutz-Ummantelung inklusive Metallverschraubungen und Dichtungsringen sowie einem 360°-Ventil (Up/Down-Ventil) inklusive Steigrohr und passendem Aerosol-Sprühkopf.

Der Behälter besteht aus einem Glaszylinder, einer Berstschutz-Ummantelung inklusive Metallverschraubungen und Dichtungsringen sowie einem 360°-Ventil (einem sogenannten Up/Down-Ventil) inklusive Steigrohr und passendem Aerosol-Sprühkopf.

In die Experimentierbehälter wurden VE-Wasser und der jeweilige Emulgator sowie ein Magnetstäbchen vorgelegt. Die anschließende Beaufschlagung mit Treibgas erfolgte mit einer Aerosolabfüllanlage (AVA Maschinen Service GmbH, Viernheim, Deutschland), die auf die sicherheitstechnischen Erfordernisse zum Umgang mit entzündlichen Treibgasen umgerüstet wurde. Der Prozess der Abfüllung mithilfe der Abfüllanlage ist schematisch in Abbildung 13 zu sehen. Eine Aufnahme der Anlage sowie eine detailliertere Zeichnung inklusive der Darstellung aller einzelnen Ventile im Rohrleitungs- und Instrumentierungsfließschema sind im Anhang zu finden (siehe Kapitel 6.3.1 und 6.3.2).

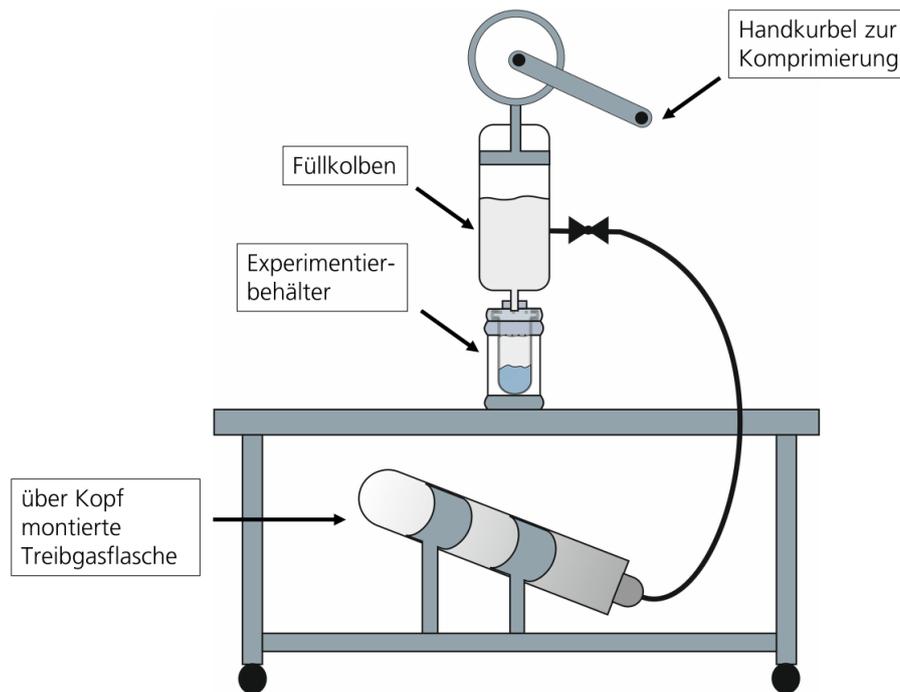


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Treibgasbefüllung mittels umgerüsteter Aerosolabfüllanlage. Eine Treibgasflasche wurde über Kopf in der Anlage montiert und über eine Hochdruckleitung mit einem Kolben verbunden. In den Kolben lief das Treibgas, das dort (nachdem ein Ventil zur Flasche geschlossen wurde) über eine Kurbel so lange komprimiert wurde, bis der Druck so hoch war, dass ein Ventil öffnete, das mit dem Experimentierbehälter gekoppelt war. Das Treibgas konnte über den Kolben in die Experimentierbehälter dosiert werden. Der Experimentierbehälter wurde anschließend von der Anlage abgekoppelt.

Eine Treibgasflasche ist über Kopf in der Abfüllanlage montiert, um eine Flüssiggasentnahme zu gewährleisten, da die Treibgasflaschen nicht mit Steigrohr erhältlich sind. Die Gasflasche wurde über eine Hochdruckleitung mit einem Kolben verbunden. Das Treibgas fließt über die Hochdruckleitung in den Kolben, bis dieser gefüllt ist. Die Verbindung zwischen der Treibgasflasche und dem Kolben wird über ein Ventil geschlossen, um das Zurückfließen des Treibgases durch eine anschließende weitere Komprimierung des Gases über ein Handkurbelventil zu verhindern. Der Kolben ist über ein weiteres Ventil mit dem Experimentierbehälter gekoppelt. Das Ventil öffnet ab einem Druck von etwa 10 bar. Der Druck im Kolben wird so lange über die Kurbel erhöht, bis der Druck über 10 bar liegt und das Treibgas in den Behälter fließen kann. Die Dosierung des Treibgases wird über das Kurbelventil gesteuert und über Markierungen auf dem Behälter gemessen. Der Druckbehälter wird nach der Treibgasbefüllung von der Abfüllanlage abgekoppelt und die Treibgasmenge zurückgewogen, um die exakte, abgefüllte Treibgasmenge zu bestimmen. Der Fehler der Dosierung über das Kurbelventil wird anhand der zurückgewogenen Treibgasmenge auf etwa ± 2 mL Treibgas abgeschätzt. Der Behälter wird für drei Minuten kontinuierlich geschüttelt, um eine Emulsion zu erzeugen.

Das Magnetstäbchen soll dabei den Emulgierprozess unterstützen, indem es die Durchmischung bzw. Homogenisierung der Komponenten – ähnlich einer Mischkugel in konventionellen Sprühdosen – mechanisch unterstützt.

Die Temperatur wurde während der Probenherstellung konstant bei 23 °C gehalten. Hierzu wurden die Experimentierbehälter, alle Komponenten und der Kolben der Aerosolabfüllanlage auf 23 °C vortemperiert. Da es sich bei den verwendeten Treibgasen um brennbare und extrem entzündliche Gase handelt, musste die Abfüllung des Treibgases in die Experimentierbehälter aus sicherheitstechnischen Gründen außerhalb des Gebäudes stattfinden.

Während der Treibgasabfüllung könnten daher geringe Temperaturschwankungen aufgetreten sein. Innerhalb dieser kurzen Zeitspanne von wenigen Minuten konnte die Temperatur nicht reguliert werden. Zur Equilibrierung der Temperaturen aller Komponenten erfolgte die Emulgierung nach einer einstündigen Lagerung der befüllten Experimentierbehälter in einem temperierten Bereich bei 23 °C. So konnte eine Änderung der Probentemperatur durch die Abfüllung ausgeglichen, und eine konstante Emulgiertemperatur gewährleistet werden.

Konzentrationen der Einzelkomponenten (Wasser, Propan, Emulgator)

Es wurde die Menge an Propan berechnet, die nötig ist, um 10 g Wasser von 20 °C Umgebungstemperatur abzukühlen und Eis zu bilden. Mit der Wärmekapazität von Wasser mit 4 J/(gK), der Schmelzenthalpie von Wasser mit 333 J/g und der Verdampfungsenthalpie von Propan mit 19 kJ/mol ergibt sich eine Gesamtmenge von etwa 10 g Propan, die verwendet werden muss, um 10 g Wasser abzukühlen und einzufrieren [22, 118]. Der Rechenweg zur Abschätzung der benötigten Propanmenge kann exemplarisch für alle weiteren berechneten Treibgasmengen wie folgt dargestellt werden:

Um 10 g Wasser von 20 °C auf 0 °C abzukühlen werden

$$20\text{ °C} * 4\text{ J/(g°C)} * 10\text{°g} = 800\text{ J} \quad 4-1$$

benötigt, wobei 4 J/(gK) = 4 J/(g°C) ist.

Um 10 g 0 °C kaltes Wasser einzufrieren werden

$$333\text{ J/g} * 10\text{°g} = 3333\text{ J} \quad 4-2$$

benötigt. In Summe werden

$$3333\text{ J} + 800\text{ J} = 4133\text{ J} \quad 4-3$$

benötigt, um 10 g 20 °C warmes Wasser einzufrieren.

Mit der Verdampfungsenthalpie von Propan mit 19 kJ/mol und der molaren Masse von Propan mit etwa 44 g/mol ergibt sich eine Gesamtmenge an Propan von

$$\frac{4133\text{ J}}{426\text{ J/g}} = 9,7\text{ g} \approx 10\text{ g}, \quad 4-4$$

um 10 g 20 °C warmes Wasser einzufrieren.

Da während des Sprühvorgangs nicht von einem vollständigen Energietransfer zwischen Wasser und Treibgas ausgegangen werden kann, wurde die Gesamtmenge von Propan geringfügig erhöht um eine vollständige Phasenumwandlung des Wasser zu gewährleisten. So wurden für die Stabilisierungs- und Sprühscreenings 25 Gew.% vollentsalztes Wasser (VE) und 74 Gew.% Propan verwendet, wobei das Gesamtvolumen der Formulierung etwa 50 ml betrug.

Die Konzentration des Emulgators betrug 5 Gew.% in der Wasserphase, da sich an der in kosmetischen Emulsionen üblicherweise verwendeten Emulgatorkonzentration von 2 Gew.% bis 5 Gew.% in der Wasserphase orientiert wurde [31].

Kriterien zur Beurteilung der Emulsionsstabilität und des Gefrierverhaltens

Es sollte geprüft werden, ob die Stabilisierung einer Wasser-in-Propan Emulsion möglich ist, obwohl Propan üblicherweise als Destabilisator von Emulsionen verwendet wird.

Anhand der Untersuchungen mit Propan wurden Kriterien für die Beurteilung der Stabilisierungstests und Sprühscreenings erprobt und ausgearbeitet, um über die Strukturvariation der Emulgatoren Rückschlüsse auf die Emulgiereigenschaften ziehen zu können. Die Kriterien für die Beurteilung wurden wie folgt gewählt:

Da das anvisierte Produkt einfach zu handhaben und zu produzieren sein soll, sollte die Emulsion einfach aufzuschütteln und nicht durch anderweitige Emulgierv Verfahren hergestellt werden. Eine Bedingung für die Formulierungsentwicklung war die stabile Emulsionsbildung durch Aufschütteln. Die Emulsionsbildung und eine mögliche Phasentrennung wurden optisch über die gläsernen Experimentierbehälter wie folgt beurteilt:

- Phasenanzahl,
- Trübheitsgrad der Mischung,
- Phasentrennung (Startzeitpunkt einer sichtbaren Phasentrennung) und
- weitere Auffälligkeiten, wie Aggregation, Viskositätsänderung oder Ähnliches.

Das menschliche Auge hat ein Auflösungsvermögen von etwa 1 Bogenminute, was bei einem Abstand zu einem Objekt von 30 cm einer Ortsauflösung von etwa 90 μm entspricht [119]. Emulsionstropfen mit einem Durchmesser von etwa 90 μm sollten daher in den Experimentierbehältern optisch erkennbar gewesen sein.

Eine Emulsionsbildung lag demnach vor, wenn entweder nach dem Aufschütteln bei geringem Emulsionstropfendurchmesser (unterhalb von 90 μm) optisch nur noch eine (meist trübe) Phase oder bei größerem Emulsionstropfendurchmesser (oberhalb von 90 μm) kleine Tropfen in einer umgebenen Phase erkennbar waren. Emulsionen sind zudem oft viskoser als die voneinander getrennten Phasen (hier Wasser und Propan): Kam es zu einer Viskositätssteigerung, die durch leichtes Schwenken der Experimentierbehälter optisch beurteilt werden konnte (erhöhte Viskosität = langsames Fließverhalten), deutete dies auf eine Emulsionsbildung hin. Kam es anschließend zu einer Phasentrennung, konnte im Umkehrschluss ebenfalls von einer zuvor gebildeten Emulsion ausgegangen werden (Hintergründe zur Emulsionsbildung: vgl. Kapitel 3.5).

War die Emulsion für einige Sekunden stabil bzw. ein Teil der Phasen noch nicht getrennt, wurde optisch bestimmt, ob es sich um eine W/O- oder eine O/W-Emulsion handelt. Meist waren klare Wassertropfen erkennbar, die zu sedimentieren begannen. Falls die Emulsionsart nicht klar erkennbar war, wurde die Formulierung mit Patentblau V oder Neutralrot angefärbt. Diese Farben lösen sich nur in der Wasserphase, wodurch eine klare Unterscheidung möglich war.

Eine akzeptable Emulsionsstabilität lag vor, solange eine Phasentrennung für den Sprühprozess (von maximal 15 Sekunden) noch nicht abgeschlossen war. Die Emulsionsstabilität ist ausschlaggebend, um eine homogene Verteilung der Wassertropfen und eine kontinuierliche Eisbildung zu ermöglichen, wie eingangs erläutert wurde.

Im Anschluss an die Emulsionsbetrachtung wurden die Formulierungen für 15 Sekunden mit einem Abstand von etwa 30 cm auf ein Substrat (Laborpapier) aufgesprüht, um den Sprühkegel und das Sprühbild zu beurteilen. Hierbei waren folgende Kriterien ausschlaggebend:

- Eisbildung (ja/nein),
- Sprühbild (grobe/feine Eisbildung),
- Sprühstrahl (dis-/kontinuierlich),
- Schmelzverhalten und
- weitere Auffälligkeiten, wie ein Verstopfen der Sprühkappe oder Ähnliches.

Ein gutes Sprühergebnis lag vor, wenn es zu einem kontinuierlichen Sprühstrahl mit feiner Eisbildung kam, die durch eine feine, weiße Schicht auf dem Substrat erkennbar war und zu schmelzen begann.

Die Versuche wurden bei einer Umgebungstemperatur von 23 °C und jeweils dreifach durchgeführt.

Über die Beziehungen zwischen der Emulgatorstruktur und den daraus resultierenden Emulgiereigenschaften des jeweiligen Emulgators sollte der Emulgator der entsprechenden Emulgatorklasse identifiziert werden, der die Wasser-in-Propan-Emulsion am effektivsten stabilisieren kann. Die Untersuchungen berücksichtigten die Auswahl der Grundkomponenten-Konzentrationen (Wasser, Propan, Emulgator) und deren Eignung zur Bewertung der Emulgatoreigenschaften. Die Erkenntnisse zur Bewertung der Propan-Versuche sollten nachfolgend auf die Emulgatorausswahl der Wasser-in-DME-Emulsionen übertragen werden können.

Ergebnisse der Versuche zur Identifizierung einer geeigneten Emulgatorklasse

Tabelle 4 zeigt exemplarisch für alle durchgeführten Versuche die Bewertungskriterien für die Stabilisierungstests anhand der Ergebnisse mit Emulgatoren verschiedener Emulgatorklassen und verschiedenem HLB-Wert. Manche Emulgatoren wurden mehrfach von unterschiedlichen Herstellern bezogen. Von welchem Hersteller der Emulgator bezogen wurde, von dem die Untersuchungsergebnisse stammen, ist in diesem Fall in der Tabelle angegeben.

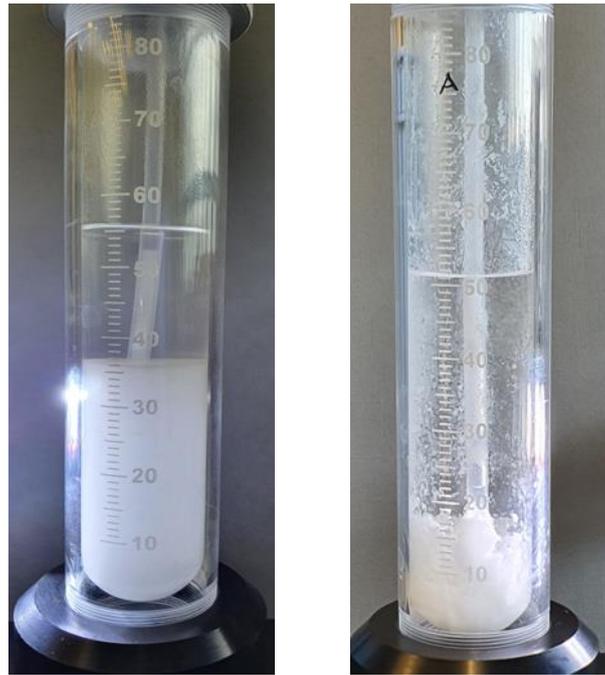
Emulsionsstabilität

Tabelle 4: Bewertung verschiedener Emulgatorklassen bezüglich deren Emulsions-Stabilisierungseigenschaften anhand der ersten Versuche mit Propan (Reinheitsgrad 99,95 %). Zur Interpretation der Ergebnisse sind die HLB-Werte der Emulgatoren ebenfalls aufgelistet. Die besten Ergebnisse wurden mit Emulgatoren der Polyglyceryl-Stearat-Familie erhalten.

| INCI-Name des Emulgators | HLB-Wert | Bewertung der Emulsionsstabilität |
|---------------------------------------|-----------------|--|
| PG-3 Diisostearat (von Gattefossè) | 5 | sehr feine Emulsion, sofortiger Sedimentationsbeginn, Bläschenbildung, Phasentrennung nach ca. 60 Sekunden abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase erkennbar, organische Phase trüb W/O-Emulsion |

| INCI-Name des Emulgators | HLB-Wert | Bewertung der Emulsionsstabilität |
|---------------------------------|-----------------|---|
| PG-3 Dioleat | 4-5 | trübe Emulsion, sofortiger Sedimentationsbeginn, Schlierenbildung, Phasentrennung nach ca. 15 Sekunden abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase erkennbar, organische Phase trüb W/O-Emulsion |
| PG-3 Polyricinoleat | 4 | Flokkulation, keine Emulsionsbildung |
| PG-2 Dipolyhydroxystearat | 5 | es fällt ein Feststoff aus, keine Emulsionsbildung |
| Laureth-3 | 8 | trübe Emulsion, sofortiger Sedimentationsbeginn, große Tropfen, Phasentrennung nach ca. 10 Sekunden abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase erkennbar, organische Phase klar W/O-Emulsion |
| PG-3 Caprat | 13 | trübe Emulsion, sofortiger Sedimentationsbeginn, Tropfen größer, Phasentrennung nach ca. 10 Sekunden abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase erkennbar, organische Phase klar W/O-Emulsion |
| PEG-40 Rizinusöl (von Sabo) | 13 | trübe Emulsion, sofortiger Sedimentationsbeginn, große Tropfen, Phasentrennung nach ca. 10 Sekunden abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: klare Wasserphase erkennbar, organische Phase klar W/O-Emulsion |
| PEG-60 hydriertes Rizinusöl | 14 | löst sich schlecht, trübe Emulsion, sofortiger Sedimentationsbeginn, große Tropfen, Phasentrennung nach ca. 10 Sekunden abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: klare Wasserphase erkennbar, organische Phase klar W/O-Emulsion |

Abbildung 14 zeigt exemplarisch das Ergebnis des Stabilisierungstests mit PG-3 Diisostearat als Emulgator bei beginnender Phasentrennung links und das Ergebnis des Stabilisierungstests mit PG-3 Polyricinoleat rechts.



PG-3 Diisostearat

PG-3 Polyricinoleat

Abbildung 14: Aufnahme des Emulsions-Stabilisierungstests mit PG-3 Diisostearat in Propan links und mit PG-3 Polyricinoleat in Propan rechts. Es kam zur Emulsionsbildung und anschließenden Sedimentation nach dem Emulgierprozess durch Schütteln für PG-3 Diisostearat. Es bildete sich oberhalb eine klare Propanphase und unterhalb eine trübe/emulgierte Wasserphase aus. Bei Verwendung von PG-3 Polyricinoleat kam es zur Flokkulation und anschließenden Sedimentation der Aggregate.

Wie die Ergebnisse in Abbildung 14 verdeutlichen, kam es unter Verwendung von PG-3 Diisostearat zur Emulsionsbildung (trübe untere Phase) und anschließend zur Sedimentation, erkennbar an der sich bildenden oberen klaren Treibgasphase. Wurde PG-3 Polyricinoleat verwendet, kam es zur Flokkulation und einer anschließenden Sedimentation der sich gebildeten Aggregate.

Bei allen Emulsionen kam es nach einer gewissen Zeit zu einer Phasentrennung durch Sedimentation der Emulsionstropfen. Da die Dichte von Propan kleiner ist als die Dichte von Wasser, kann es nur zur Sedimentation kommen, wenn es sich bei den Emulsionstropfen, die sedimentiert sind, um Wassertropfen handelt. Hätte es sich um Propantropfen gehandelt, wäre es zur Aufrahmung gekommen. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich bei allen gebildeten Emulsionen um W/O-Emulsionen handelte.

Laut dem HLB-Konzept sollten Emulgatoren, die einen HLB-Wert im Bereich von 3 bis 6 aufweisen, Wasser-in-Öl-Emulsionen und bei einem HLB-Wert von 8 bis 18 Öl-in-Wasser-Emulsionen bilden (vgl. Kapitel 3.5.3.3). Einige Ergebnisse der Stabilisierungstests widersprechen dem allgemeinen HLB-Konzept, da die mit Caprat- und Lauratresten sowie die PEG-X (hydrierten) Rizinusöle aus Tabelle 4 W/O-Emulsionen bildeten, obwohl der HLB-Wert dieser Emulgatoren über 8 lag. Das HLB-Konzept ist ein empirisches Konzept, das anhand von Wasser- und Öl-Systemen entwickelt worden ist. Es bildet lediglich einen Richtwert ab. Bei dem hier vorliegenden Wasser- und Treibgas-System und den bisher vorliegenden Ergebnissen scheint das HLB-Konzept nicht anwendbar zu sein. Es ist zu beachten, dass die Emulsionen durch das verflüssigte Propan unter Druck stehen (etwa 8,4 bar bei 20 °C), was die Eigenschaften des Emulgators z. B. hinsichtlich der Löslichkeit beeinflussen kann.

Die Löslichkeit des Emulgators kann einen Einfluss auf die Molekülorientierung an der Grenzfläche und damit auf die Emulgierfähigkeit des Emulgators haben. Der HLB-Wert gibt jedoch Aufschluss über die Hydrophilie bzw. Polarität des Emulgators. Ist der HLB-Wert in einem niedrigen Bereich, überwiegt der lipophile Anteil in der Emulgatorstruktur, weswegen die Hydrophilie bzw. die Polarität des Emulgators niedrig sein sollte (vgl. Kapitel 3.5.3.3). Es ist davon auszugehen, dass die Polarität einen Einfluss auf die Löslichkeit der Emulgatoren in dem Wasser/Propan-System hat.

Wie die Ergebnisse der Stabilisierungstests mit Propan in Tabelle 4 zeigen, weisen insbesondere Emulgatoren der Polyglyceryl-Stearat-Familie stabilisierende Effekte auf. Es konnten Emulsionen mit Emulgatoren der Polyglyceryl-Stearat-Familie gebildet werden, deren Phasentrennung nach einer Sprühzeit von 15 Sekunden noch nicht abgeschlossen war. Emulgatoren aus anderen Emulgatorklassen bildeten entweder keine Emulsion aus oder die Phasen trennten sich bereits innerhalb der Sprühzeit von 15 Sekunden vollständig.

Die HLB-Werte lagen für PG-3 Diisostearat, PG-3 Dioleat, PG-3 Polyricinoleat und PG-2 Dipolyhydroxystearat aus Tabelle 4 zwischen 4 und 5. Trotz der vergleichbaren HLB-Werte konnten Unterschiede in der Emulgierfähigkeit dieser Emulgatoren beobachtet werden. Eine Interpretation ist daher, dass die Unterschiede in der Emulgierfähigkeit bei Emulgatoren mit vergleichbaren HLB-Werten auf die Struktur der Seitenketten der jeweiligen Emulgatoren und damit auf die Emulgatorklasse zurückzuführen sind.

Der Stearatrest der Emulgatoren aus der PG-Stearat-Familie weist eine lineare, gesättigte C-18-Kettenstruktur auf [120]. Propan ist unpolar und Wasser ist polar. Die polare PG-Kette wird sich daher in der Wasserphase und der unpolare Stearatrest wird sich in der Propanphase ausgerichtet haben, was zu einer effektiven Adsorption des Emulgators an der Grenzfläche beigetragen haben wird.

Emulgatoren mit Oleatresten weisen im Vergleich zu den Stearaten eine Doppelbindung in der C-18-Kette auf [121–123]. Doppelbindungen führen zu einer geringeren Flexibilisierung der Polymerkette, wodurch sich das Polymer in einer Emulsion weniger effektiv an der Phasengrenzfläche ausrichten kann. Eine Erklärung, warum Emulgatoren mit Oleatresten einen geringeren stabilisierenden Effekt auf die Emulsion hatten als Emulgatoren mit Stearatresten wäre somit, dass die Adsorption an der Phasengrenzfläche weniger effektiv war.

PG-X Polyricinoleate und PEG-X hydroxy-Stearate weisen im Ricinoleatrest bzw. im Stearatrest eine Hydroxygruppe auf [124]. Die Hydroxygruppe erhöht die Polarität der Seitenkette. Der Ricinoleatrest ist durch die Hydroxygruppe polarer als der Stearatrest, was einen Einfluss auf die Ausrichtung der Seitenketten in der Propanphase und damit auf die Adsorption an der Grenzfläche haben kann. Ist die Adsorption der Emulgatoren an der Grenzfläche weniger effektiv, kann es zu einer Annäherung der Emulsionstropfen und durch erhöhte Anziehungskräfte schließlich zur Flokkulation kommen, was eine Erklärung für die Ergebnisse der Versuche mit PG-3 Polyricinoleat und PG-2 Dipolyhydroxystearat wäre (vgl. auch Kapitel 3.5.2.4).

Die Seitenketten der Emulgatoren mit Caprylat- und Capratresten sowie Lauratresten weisen mit C-8 bzw. C-10 sowie C-12 eine kürzere Kettenlänge auf als die Emulgatoren mit Stearat- oder Oleatresten [125, 126]. Das Verhältnis von hydrophoben zu hydrophilen Strukturelementen im Emulgatormolekül verschiebt sich. Die Hydrophilie erhöht sich und der HLB-Wert steigt, wie Tabelle 4 zeigt. Auch der HLB-Wert von PEG-40 und PEG-60 (hydriertem) Rizinusöl ist mit 13 bzw. 14 höher als der HLB-Wert von PG-3 Diisostearat.

Die PEG-Polymerketten von PEG-40 und PEG-60 (hydriertem) Rizinusöl sind um ein Vielfaches länger als die PG-Seitenketten der anderen untersuchten Emulgatoren. Jede PEG-Wiederholungseinheit beinhaltet in ihrer Struktur ein Sauerstoffatom, was die Polarität der Gesamtstruktur mit der Anzahl an PEG-Wiederholungseinheiten erhöht. Eine hohe Anzahl an PEG-Wiederholungseinheiten im Emulgatormolekül erhöht die Hydrophilie und damit auch den HLB-Wert. Wie die Ergebnisse in Tabelle 4 nahelegen, verschlechtert sich die Emulgierfähigkeit der Emulgatoren mit Erhöhung der Emulgatorpolarität (hoher HLB-Wert). Eine Erklärung der Ergebnisse wäre, dass sich die Emulgatoren mit erhöhter Polarität schlechter in dem unpolaren Propan lösen und daher weniger effektiv an der Grenzfläche adsorbieren als Emulgatoren mit niedriger Polarität.

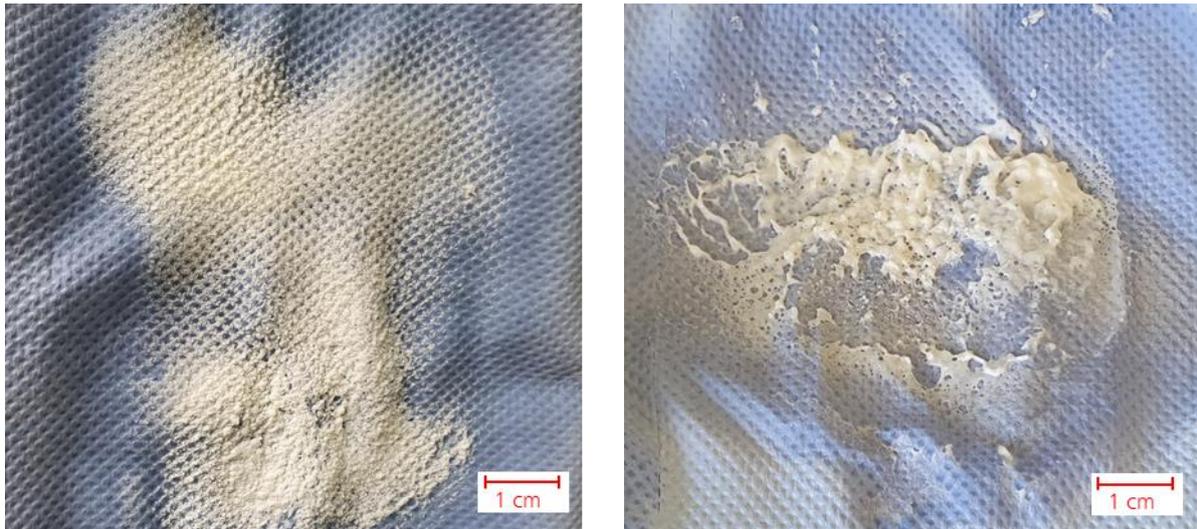
Sprühversuche/Eisbildung

Die Bewertungskriterien der Sprühversuche sind exemplarisch für alle durchgeführten Versuche für die zuvor hergestellten Wasser/Propan-Emulsionen mit jeweils einem Emulgator aus den verschiedenen Emulgatorklassen in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Bewertung verschiedener Emulgatorklassen bezüglich deren Einfluss auf das Sprühverhalten der zuvor hergestellten Emulsionen mit Propan (Reinheitsgrad 99,95 %). Die besten Ergebnisse wurden mit Emulgatoren der Polyglyceryl-Stearat-Familie erhalten.

| INCI-Name des Emulgators | Bewertung des Sprühverhaltens |
|---------------------------------------|---|
| PG-3 Diisostearat (von Gattefossè) | kontinuierliche und feine Eisbildung |
| PG-3 Dioleat | Schaumbildung, fester eisiger Rückstand in Experimentierbehälter |
| PG-3 Polyricinoleat | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus Gas und Schaum, keine Eisbildung |
| PG-2 Dipolyhydroxystearat | diskontinuierlicher Sprühstrahl hauptsächlich aus Gas, kurz Schaumbildung, keine Eisbildung |
| Laureth-3 | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus einer Schaum-/Eismischung und später Schaum-/Gasmischung |
| PG-3 Caprat | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus Gas, Schaum und später feiner Eisbildung |
| PEG-40 Rizinusöl (von Sabo) | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus einer Schaum-/Eismischung, gefriert innerhalb des Sprühkopfes |
| PEG-60 hydriertes Rizinusöl | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus einer Schaum-/Eismischung, gefriert innerhalb des Sprühkopfes |

Abbildung 15 zeigt exemplarisch das Ergebnis der Sprühversuche unter Verwendung von PG-3 Diisostearat links und PG-3 Polyricinoleat rechts im Vergleich. Die Formulierungen wurden auf ein texturiertes Substrat (Laborpapier) gesprüht.



PG-3 Diisostearat

PG-3 Polyricinoleat

Abbildung 15: Aufnahme der Sprühbilder mit PG-3 Diisostearat in Propan links und PG-3 Polyricinoleat in Propan rechts jeweils auf texturiertem Substrat (Laborpapier). Die Emulsion mit PG-3 Diisostearat (links) blieb während des Sprühprozesses so stabil, dass sich durch Versprühen der Formulierung eine feine Eisschicht auf dem Laborpapier bildete. Unter Verwendung von PG-3 Polyricinoleat (rechts) bildete sich keine Emulsion und es kam während des Sprühprozesses zu einer Schaumbildung.

Wie die Ergebnisse der Sprühversuche in Tabelle 5 und in Abbildung 15 verdeutlichen, hatte die Emulsionsstabilität einen Einfluss auf das Sprühbild. Je stabiler die Emulsion war, desto eher war eine kontinuierliche Eisbildung möglich, wie ein Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 4 und Tabelle 5 zeigt. So wurden die kontinuierlichsten Sprühbilder mit Ausbildung einer feinen Eisbildung bei Emulsionen beobachtet, die mit Emulgatoren der Polyglyceryl-Stearat-Familie stabilisiert wurden (siehe Abbildung 15 links). Bei Emulsionen, die eine geringe oder keine Emulsionsstabilität aufwiesen, war der Sprühstrahl diskontinuierlich und bestand meist aus einer Mischung aus Gas und Schaum (siehe Abbildung 15 rechts). Zur kontinuierlichen Eisbildung kam es nur, wenn die Phasentrennung während des Sprühprozesses noch nicht fortgeschritten war. Der Einfluss der Emulsionsstabilität auf das Sprühbild wird auf die homogene Verteilung der Wassertropfen in der Emulsion zurückzuführen sein. Je homogener die Wassertropfen verteilt sind, desto effizienter ist der Energieübertrag zwischen dem Wasser und dem verdampfenden Propan, was eine kontinuierliche Eisbildung begünstigt. Sind die Wassertropfen in dem Propan nicht homogen verteilt, wird, wie eingangs erläutert wurde, reines Propan versprüht. Das Verhältnis von Propan zu Wasser verändert sich. Die Menge an verdampfendem Propan reicht anschließend nicht mehr aus, um das Wasser einzufrieren, und es bildet sich ein Schaum.

Es wäre möglich, die Sprühversuche nähergehend zu analysieren und beispielsweise die kinetischen Prozesse am Sprühkopf mittels Hochgeschwindigkeitsaufnahmen zu untersuchen. Bei der Beurteilung der Sprühbilder ist das Ergebnis, ob es zu einer Eisbildung kommt oder nicht, entscheidend. Ausschlaggebend für eine Eisbildung ist aber die Emulsionsstabilisierung mittels Emulgatoren und nicht die Kinetik am Sprühkopf. Die Ergebnisse von Untersuchungen mittels Hochgeschwindigkeitskamera würden somit keine neuen Erkenntnisse bezüglich der Emulsionsstabilisierung und der damit einhergehenden Eisbildung liefern und spielen in dieser Arbeit daher keine Rolle. Die Sprühstrahlfeinheit kann über die Wahl des Sprühkopfes eingestellt werden, wie weitere Untersuchungen zeigten, der Sprühkopf hatte aber keinen Einfluss darauf, ob eine Eisbildung auftrat oder nicht, dies hing maßgeblich ebenfalls von der Emulsionsstabilität ab.

Da laut der Versuchsergebnisse die Stabilisierung einer Emulsion mit Propan und eine Eisbildung beim Versprühen der Emulsion vom verwendeten Emulgator abhängig war, ist davon auszugehen, dass die gewählten Konzentrationen der Grundkomponenten (Wasser, Propan, Emulgator) geeignet sind, um die Emulgatoreigenschaften in Wasser/Propan-Emulsionen zu beurteilen. Wären die Konzentrationen der Einzelkomponenten ungeeignet für die Stabilisierung einer Emulsion, wäre die Stabilisierung der Wasser-in-Propan-Emulsion mit Emulgatoren der Polyglyceryl-Stearat-Familie nicht möglich gewesen.

Ergebnisse der Versuche zur Identifizierung der geeignetsten Emulgatoren innerhalb der PG-Stearat-Familie

Da Emulgatoren aus der Emulgatorklasse der PG-Stearat-Familie die Kältespray-Emulsion am effektivsten stabilisierten, wurde die Struktur innerhalb der Emulgatorklasse weiter variiert, um den Einfluss der Emulgatorstruktur hinsichtlich des Verzweigungsgrades (Anzahl Stearatrete) und der PG-Kettenlänge auf die Kältespray-Emulsion nähergehend zu untersuchen.

Emulgatoren aller anderen Emulgatorklassen wurden für weitere Untersuchungen nicht weiter verwendet, da sie, wie die Ergebnisse in Tabelle 4 und Tabelle 5 zeigen, zu keiner effektiven Emulsionsstabilität oder Eisbildung durch Versprühen führten.

Emulsionsstabilität

Tabelle 6 zeigt exemplarisch für alle durchgeführten Versuche die Bewertungskriterien für die Stabilisierungstests anhand der Ergebnisse mit acht Emulgatoren aus der PG-Stearat-Familie. Der HLB-Wert lag für die in Tabelle 6 gelisteten Emulgatoren bei 3-5 mit Ausnahme des PG-6 Distearat, dessen HLB-Wert bei etwa 9 lag. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der Versuche mit PG-3 Diisostearat nochmals aufgeführt.

Tabelle 6: Bewertung von Emulgatoren der PG-Stearat-Familie und deren Emulsions-Stabilisierungseigenschaften anhand der ersten Versuche mit Propan (Reinheitsgrad 99,95 %). Die besten Ergebnisse wurden für PG-2 Isostearat, PG-2 Diisostearat und PG--3 Diisostearat erhalten.

| INCI-Name des Emulgators | Bewertung der Emulsionsstabilität |
|--------------------------|--|
| PG-2 Isostearat | trübe Emulsion, sofortiger Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 50 Sekunden abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase erkennbar, organische Phase klar W/O-Emulsion |
| PG-2 Diisostearat | sehr feine Emulsion, sofortiger Sedimentationsbeginn, Bläschenbildung, Phasentrennung nach ca. 60 Sekunden abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase erkennbar, organische Phase klar W/O-Emulsion |
| PG-2 Triisostearat | schnellere Sedimentation als bei Diisostearaten, Tropfen = kleine Gasperlen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar W/O-Emulsion |

| INCI-Name des Emulgators | Bewertung der Emulsionsstabilität |
|------------------------------------|---|
| PG-2 Tetrastearat | <p>sofortige Phasentrennung, farblose, große Bläschen</p> <p>nach Sedimentation/Phasentrennung: klare Wasserphase, Schlieren am Rand</p> <p>W/O-Emulsion</p> |
| PG-2 Dipolyhydroxystearat | es fällt ein Feststoff aus, keine Emulsionsbildung |
| PG-3 Diisostearat (von Gattefossè) | <p>sehr feine Emulsion vgl. PG-2 Diisostearat, sofortiger Sedimentationsbeginn, Bläschenbildung, Phasentrennung nach ca. 60 Sekunden abgeschlossen</p> <p>nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase erkennbar, organische Phase trüb</p> <p>W/O-Emulsion</p> |
| PG-4 Isostearat | <p>feine Emulsion, sofortiger Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 45 Sekunden abgeschlossen</p> <p>nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar</p> <p>W/O-Emulsion</p> |
| PG-6 Distearat | Flokkulation, keine Emulsionsbildung |

Abbildung 16 zeigt exemplarisch das Ergebnis des Stabilisierungstests nach Phasentrennung der Wasser/Propan-Emulsion mit PG-2 Diisostearat als Emulgator.

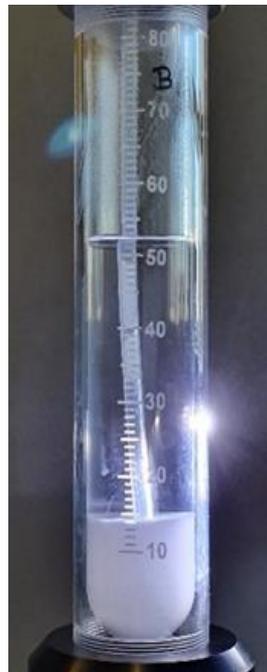


Abbildung 16: Aufnahme des Emulsions-Stabilisierungstests mit PG-2 Diisostearat in Propan nach Phasenseparation.
Es kam zur Sedimentation nach dem Emulgierprozess durch Schütteln. Es bildeten sich oberhalb eine klare Propanphase und unterhalb eine trübe/emulgierte Wasserphase aus.

Wie das Ergebnis in Abbildung 16 verdeutlicht, kam es zur Sedimentation nach dem Emulgierprozess durch Aufschütteln. Es bildeten sich oberhalb eine klare Propanphase und unterhalb eine trübe/emulgierte Wasserphase aus.

Auch bei den Stabilisierungstests zur Identifizierung der geeignetsten Emulgatoren innerhalb der PEG-Stearat-Familie kam es, wenn eine Emulsionsbildung möglich war, ausschließlich zu einer Phasentrennung durch Sedimentation der Emulsionstropfen. Es ist daher ebenfalls davon auszugehen, dass es sich bei allen gebildeten Emulsionen um W/O-Emulsionen handelte (vgl. Diskussion der Versuche zuvor).

Wie Tabelle 6 zeigt, hatte die Kettenlänge des PGs einen Einfluss auf die Stabilität der Emulsion. Mit zunehmender PG-Kettenlänge steigt die Polarität des Emulgators und damit der HLB-Wert, da die PG-Wiederholungseinheit Sauerstoffatome enthält. Eine PG-Kettenlänge von 6 oder höher sowie hydroxylierte Polyesterketten führten zu einer sofortigen Aggregation und Flokkulation. Wie bereits zuvor beobachtet werden konnte, sank die Emulgierfähigkeit der Emulgatoren mit Erhöhung der Emulgatorpolarität, was auf eine geringere Löslichkeit in dem unpolaren Propan zurückgeführt werden könnte (vgl. Interpretation zum Einfluss der Polarität auf die Löslichkeit der Emulgatoren zuvor).

Eine geringe Polarität scheint zum anderen dennoch von Vorteil zu sein, da eine ausgeprägtere Emulsionsbildung bei Mono- und Diestern auftrat. Mono- und Diester sind im Vergleich zu Tetraestern, die eine höhere Anzahl an Stearatgruppen aufweisen, polarer. Eine geringe Polarität, die auch von dem Verzweigungsgrad der Polymere abhängig sein wird, könnte notwendig sein, damit sich ein Teil der Polymerketten in der Wasserphase anlagern und stabil an der Grenzfläche positionieren kann. Tri- und Tetraester weisen aufgrund der höheren Anzahl an Stearatgruppen einen höheren Verzweigungsgrad und eine niedrigere Polarität auf, was die Ausrichtung der Emulgatoren an der Grenzfläche erschweren könnte.

Die molekulare Größe wird ebenfalls eine Rolle spielen. Je höher die Anzahl an Stearatketten im Polymer, desto größer wird das Molekül. Ein verzweigungsreicher Ester, bei dem sich die Seitenketten von einem zentralen PG-Gerüst verzweigen, wird mehr Platz an der Grenzfläche benötigen als ein Mono- oder Diester mit geringerer Verzweigung. Je verzweigter die Moleküle sind, desto weniger Moleküle werden daher an der Grenzfläche Platz finden. Es würden demnach weniger Moleküle zur Stabilisierung der Grenzfläche zur Verfügung stehen und die Emulsion wäre instabiler als bei Verwendung von Mono- oder Diestern mit geringerer Verzweigung.

Sprühversuche/Eisbildung

Die Ergebnisse der Sprühscreenings unter Verwendung von acht Emulgatoren, die ausschließlich aus der Emulgatorklasse der PG-Stearat-Familie stammten, sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Bewertung von Emulgatoren der PG-Stearat-Familie bezüglich deren Einfluss auf das Sprühverhalten der zuvor hergestellten Emulsionen mit Propan (Reinheitsgrad 99,95 %). Die besten Ergebnisse wurden für PG-2 Diisostearat und PG--3 Diisostearat erhalten.

| INCI-Name des Emulgators | Bewertung des Sprühverhaltens |
|--------------------------|---|
| PG-2 Isostearat | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus Gas und feiner Eisbildung, ganz am Ende nur Gas, Eis bleibt übrig |
| PG-2 Diisostearat | kontinuierliche und feine Eisbildung |
| PG-2 Triisostearat | geringe, aber beim Schütteln kontinuierlicher Sprühstrahl aus einer Schaum-/Eismischung |

| INCI-Name des Emulgators | Bewertung des Sprühverhaltens |
|------------------------------------|---|
| PG-2 Tetraisostearat | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus Wasser, Gas und feiner Eisbildung |
| PG-2 Dipolyhydroxystearat | diskontinuierlicher Sprühstrahl hauptsächlich aus Gas, kurz Schaumbildung, keine Eisbildung |
| PG-3 Diisostearat (von Gattefossè) | kontinuierliche und feine Eisbildung |
| PG-4 Isostearat | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus viel Gas und zuletzt Schaum, Eisbildung innerhalb des Sprühkopfes |
| PG-6 Distearat | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus viel Gas und Schaum, Sprühkopf verstopft |

Abbildung 17 zeigt exemplarisch das Ergebnis des Sprühversuchs der Wasser/Propan-Emulsion bei Verwendung von PG-2 Diisostearat als Emulgator. Die Emulsion wurde auf ein texturiertes Substrat (Laborpapier) gesprüht.



Abbildung 17: Aufnahme des Sprühbildes mit PG-2 Diisostearat in Propan auf einem texturierten Substrat (Laborpapier). Die Emulsion blieb während des Sprühprozesses so stabil, dass sich durch Versprühen der Formulierung eine feine Eisschicht auf dem Laborpapier bildete.

Die Emulsion, die mit PG-2 Diisostearat stabilisiert wurde, blieb während des Sprühprozesses ähnlich stabil wie die Emulsion, die mit PG-3 Diisostearat stabilisiert wurde, sodass sich durch Versprühen der Formulierung ebenfalls eine feine Eisschicht auf dem Laborpapier bildete (vgl. weiße Schichten auf den texturierten Laborpapieren in Abbildung 17 und Abbildung 15). Die Eisschichten begannen jeweils nach dem Sprühvorgang zu schmelzen und bildeten anschließend einen wässrigen, farblosen Rückstand auf dem Laborpapier.

Im Allgemeinen führte eine stabile Emulsion, wie bereits während der Versuche zur Identifizierung einer geeigneten Emulgatorklasse beobachtet, zu einer kontinuierlichen Eisbildung beim Versprühen (vgl. Tabelle 5 und Tabelle 7).

Die besten Ergebnisse wurden unter Berücksichtigung einer akzeptablen Emulsionsstabilität, die zu einer kontinuierlichen Eisbildung durch Versprühen der Emulsionen führte, erreicht mit:

- PG-2 Diisostearat und
- PG-3 Diisostearat.

Fazit

Wie die Ergebnisse der ersten Stabilisierungstests und Sprühversuche mit Propan zeigen, ist es mit einem geeigneten Emulgator möglich, Wasser-in-Treibgas-Emulsionen mit Propan zu stabilisieren, obwohl Propan als Destabilisator für Emulsionen gilt. Die gewählten Kriterien und die Konzentrationen der Einzelkomponenten (Wasser, Propan, Emulgator) zur Beurteilung der Emulsionsstabilität und des Sprühverhaltens sind geeignet, um eine Emulgatorklasse für eine Kältespray-Emulsion zu identifizieren. Die strukturelle Vielfalt der Emulgatoren ermöglichte anhand der gewählten Beurteilungskriterien die Aufstellung eines Struktur-Wirkungs-Prinzips für Emulsionen mit verflüssigtem Propan:

Es stellte sich heraus, dass für die Emulgierung von unpolaren Treibgasen, wie Propan, Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 4 bis 5 verwendet werden sollten, die ein kleines polares Molekülzentrum mit einer geringen Anzahl an polymeren, unpolaren Seitenketten aufweisen.

Die Seitenketten sollten für eine sterische Abschirmung und eine effektive Ausrichtung des Emulgators an der Phasengrenzfläche eine Kettenlänge von mindestens C-18 aufweisen und nicht funktionalisiert sein. Die besten Ergebnisse konnten daher mit Emulgatoren der PG-Stearat-Familie erzielt werden. Innerhalb dieser Emulgatorklasse konnten Mono- und Diester mit geringer Verzweigung die Emulsion am effektivsten stabilisieren.

Die Emulsionsstabilität hatte einen Einfluss auf das Sprühergebnis. Nur Emulsionen, die während einer Sprühzeit von 15 Sekunden stabil waren, lieferten eine kontinuierliche Eisbildung beim Versprühen. Die homogene Verteilung der Wassertropfen in stabilen Emulsionen wird während des Sprühvorgangs einen kontinuierlichen Energieübertrag zwischen dem Wasser und dem verdampfenden Treibgas gewährleisten und so zu einem kontinuierlichen Sprühbild beitragen.

Zur Entwicklung eines Kältesprays oder anderweitiger Produkte auf Basis einer Wasser-in-Propan-Emulsion sollten den Erkenntnissen zufolge Emulgatoren wie das PG-2 Diisostearat oder das PG-3 Diisostearat verwendet werden.

Da die sich die Struktur, die Polarität und die Wasserlöslichkeit von Propan, Butan und Isobutan ähneln, ist davon auszugehen, dass die Ergebnisse der Versuche mit Propan auf Emulsionssysteme mit Butan oder Isobutan übertragbar sind. Da die Emulsionsbildung mit reinen Treibgasen wie Propan möglich ist, werden Treibgasgemischungen aufgrund der geringeren Praktikabilität in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

Beim Versprühen einer Wasser/Propan-Emulsion beginnt das flüssige Propan zu sieden und entzieht dem Wasser für den Verdampfungsprozess Energie, sodass das in der Emulsion enthaltene Wasser einfriert. Energetisch betrachtet ist eine Unterkühlung der Haut durch Versprühen einer Wasser/Propan-Emulsion ausgeschlossen, wenn nur so viel Propan verwendet wird, dass die gesamte Energie, die für die Verdampfung des Propans nötig ist, dem Wasser entzogen werden kann. Kinetisch betrachtet ist der Sprühstrahl aber auch bei energetisch effizient gewählter Wasser/Propan-Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Applikationsdistanz und der Zeit inhomogen. So besteht der Sprühstrahl während des Sprühprozesses aus siedendem Propan, flüssigem Propan, Eis und kaltem Wasser, dem die Energie noch nicht entzogen wurde. Innerhalb des Sprühstrahls besteht eine große Temperaturdifferenz. Ist die Applikationsdistanz sehr gering, besteht daher das Risiko, dass der Energietransfer von Wasser zu Propan noch nicht vollständig abgeschlossen ist und eine Mischung aus noch nicht gefrorenem Wasser und flüssigem Propan auf die Haut gesprüht wird.

Unveröffentlichte Ergebnisse aus einem Forschungsantrag zu Untersuchungen der Kühlwirkung auf der Haut bestätigen, dass beim Versprühen von Wasser/Propan-Emulsionen flüssiges Propan auf die Haut gelangt, was aufgrund des niedrigen Siedepunkts von Propan zu Unterkühlungen der Haut führen kann.

Zudem ist der Dampfdruck von Propan bei 50 °C mit 17,2 bar für die Aerosoldosen und die Abfüllung zu hoch, um den eingangs beschriebenen Bersttest für Aerosolverpackungen zu bestehen [109]. DME hat einen höheren Siedepunkt und bei 50 °C mit 11,4 bar einen niedrigeren Dampfdruck als Propan, was unter dem Maximaldruck für den Bersttest der Aerosoldosen liegt [112]. Alle weiteren Emulsionsuntersuchungen zur Kältespray-Entwicklung wurden daher mit Dimethylether (DME) durchgeführt, welches als finales Treibgas ausgewählt wurde.

4.2.3 STABILISIERUNGSTESTS UND SPRÜHVERSUCHE MIT DME ZUR IDENTIFIZIERUNG EINER GEEIGNETEN EMULGATORKLASSE

DME besitzt ein permanentes Dipolmoment und weist eine höhere Polarität auf als Propan. Die physikalischen Eigenschaften von DME, darunter die hohe Löslichkeit von DME in Wasser, machen genauere Untersuchungen zur Stabilisierung einer Wasser-in-DME-Emulsion interessant. Die Untersuchungen zu Wasser/DME-Emulsionen sind daher umfangreicher als die Versuche mit Propan und beinhalten eine Vielzahl an Experimenten, um ein umfassendes Verständnis der Eigenschaften und der Stabilität dieser Emulsionen zu gewinnen.

Die Menge an DME, die nötig ist, um 10 g Wasser von 20 °C abzukühlen und einzufrieren, beträgt etwa 9 g und ist damit annähernd dieselbe Menge, die bei Einsatz von Propan als Treibgas nötig wäre. Die Versuchsbedingungen (Konzentrationen der Komponenten sowie das Versuchsdesign) und die Bewertungskriterien der Stabilisierungstests und Sprüh screenings mit DME entsprechen daher den Bedingungen und Kriterien der Versuche mit Propan (vgl. Kapitel 4.2.2).

Anhand der Versuche sollte im ersten Schritt eine Emulgatorklasse identifiziert werden, die am geeignetsten ist, Wasser-in-DME-Emulsionen zu stabilisieren und eine kontinuierliche Eisbildung beim Versprühen zu gewährleisten.

Emulsionsstabilität

Tabelle 9 zeigt exemplarisch die besten Ergebnisse der Stabilisierungstests mit Emulgatoren verschiedener Emulgatorklassen für alle durchgeführten Versuche mit DME als Treibgas zur Identifizierung einer geeigneten Emulgatorklasse anhand der erprobten Bewertungskriterien.

Bei allen weiteren getesteten Emulgatoren, die in Tabelle 8 nicht aufgeführt sind (vgl. Auflistung im Anhang, Kapitel 6.2), konnte keine Emulsionsbildung beobachtet werden oder die Phasentrennung war innerhalb von 15 Sekunden abgeschlossen.

Tabelle 8: Bewertung verschiedener Emulgatorklassen bezüglich deren Emulsions-Stabilisierungseigenschaften anhand der ersten Versuche mit DME (Reinheitsgrad 99,9 %). Zur Interpretation der Ergebnisse sind die HLB-Werte der Emulgatoren ebenfalls aufgelistet. Die besten Ergebnisse wurden für PEG-40 Rizinusöl und PEG-60 hydriertem Rizinusöl erhalten.

| INCI-Name des Emulgators | HLB-Wert | Bewertung der Emulsionsstabilität |
|--|----------|--|
| SPAN 80 | 4 | lässt sich leicht aufschütteln, sofortiger Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 45 Sekunden abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: klare Wasserphase, organische Phase klar W/O-Emulsion |
| PG-3 Polyricinoleat | 4 | vgl. SPAN 80: Emulsion etwa 5 Sekunden länger stabil |
| PG-2 Dipolyhydroxystearat | 5 | lässt sich leicht aufschütteln, Emulsion etwa 30 Sekunden stabil bis zum Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 60 Sekunden abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: klare Wasserphase, organische Phase klar W/O-Emulsion |
| PG-6 Distearat | 9 | Emulsion etwa 30 Sekunden stabil bis zum Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 60 Sekunden abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar W/O-Emulsion |
| Mischung aus Jojoba- und Bienenwachs-PG-Estern | - | Emulsion etwa 60 Sekunden stabil bis zum Sedimentationsbeginn, Trübheitsgrad ist im Vergleich zu den vorigen Emulgatoren höher, Ausbildung eines Dreiphasensystems, Phasentrennung nach ca. 2 Minuten abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar W/O-Emulsion |
| PG-3 Coccoat | 12 | Emulsion etwa 3 Minuten stabil bis zum Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 4 Minuten abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar W/O-Emulsion |

| INCI-Name des Emulgators | HLB-Wert | Bewertung der Emulsionsstabilität |
|-----------------------------|----------|--|
| PEG-40 Rizinusöl (von Sabo) | 13 | lässt sich leicht aufschütteln, Viskosität und Trübheitsgrad im Vergleich zu vorigen Emulgatoren erhöht, Emulsion über mehrere Minuten stabil bis zum Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 20 Minuten abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar W/O-Emulsion |
| PEG-60 hydriertes Rizinusöl | 14 | lässt sich leicht aufschütteln, Viskosität und Trübheitsgrad im Vergleich zu PEG-40 Rizinusöl erhöht, Emulsion über 30 Minuten stabil bis zum Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 45 Minuten abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar W/O-Emulsion |

Die Emulsionsstabilität ist exemplarisch für die Wasser/DME-Emulsion bei Verwendung von PEG-60 hydriertem Rizinusöl als Emulgator in Abbildung 18 dargestellt.



Abbildung 18: Aufnahme des Emulsions-Stabilisierungstests mit PEG-60 hydriertem Rizinusöl in DME nach 25 Minuten.
Die Emulsion ist lange stabil, was an der weißen, viskosen und trüben Flüssigkeit in dem Experimentierbehälter nach dem Emulgierprozess durch Schütteln erkennbar ist.

Wie das Ergebnis in Abbildung 18 zeigt, ist die Emulsion über 25 Minuten stabil, was an der weißen, viskosen und trüben Flüssigkeit in dem Experimentierbehälter nach dem Emulgierprozess durch Schütteln erkennbar ist. Der Trübheitsgrad der Emulsion ist so hoch, dass die weiße Skalierung der Experimentierbehälter auf der Aufnahme kaum erkennbar ist.

Es handelt sich um den gleichen Experimentierbehälter, der zuvor für Experimente mit Propan verwendet wurde (vgl. Abbildung 16). Die Phasentrennung beginnt mit sinkendem Trübheitsgrad und endet mit einer Phasentrennung durch Sedimentation.

Bei allen Emulsionen fand, wie bei den Propan-Versuchen, eine Phasentrennung durch Sedimentation statt. Die Dichte von DME ist kleiner als die Dichte von Wasser, es ist daher auch bei den DME-Versuchen davon auszugehen, dass es sich um die Ausbildung von W/O-Emulsionen handelte [112].

Die beiden untersuchten Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie mit einem höheren HLB-Wert (HLB ~13 bis 14) wiesen einen deutlich längeren stabilisierenden Effekt auf als die anderen untersuchten Emulgatoren mit niedrigerem HLB-Wert. Folgende Interpretation der Ergebnisse mit Propan als Treibgas ist auf die Ergebnisse der DME-Versuche übertragbar: Die Löslichkeit der Emulgatoren hat einen Einfluss auf die Emulgierfähigkeit der Emulgatoren. Da DME polarer ist als Propan, besteht die Möglichkeit, dass sich die langen, polaren PEG-Ketten des PEG-40 und PEG-60 (hydrierten) Rizinusöls im Vergleich zu den anderen Emulgatoren mit kürzerer Seitenkette und geringerer Polarität besser in DME lösen und effektiver in dem polaren Wasser/DME-Gemisch ausrichten. Die Adsorption an der Phasengrenzfläche könnte für Moleküle mit höherer Polarität aufgrund der Löslichkeit effizienter sein. PEG-60 hydriertes Rizinusöl zeigte im Vergleich zu dem unhydrierten, kürzerkettigen PEG-40 Rizinusöl einen positiveren Stabilisierungseffekt. Die Hydrierung der Doppelbindungen in der Rizinolkette erhöht die Flexibilität der Kette. Die Flexibilität könnte zu einer besseren Verankerung an der Grenzfläche beitragen. Zusätzlich könnte eine größere Molekülkette für eine größere sterische Hinderung sorgen, was zur stärkeren Abstoßung der Emulsionstropfen führen würde.

Sprühversuche/Eisbildung

Die Sprühergebnisse der zuvor hergestellten Wasser/DME-Emulsionen mit akzeptabler Emulsionsstabilität sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Bewertung verschiedener Emulgatorklassen bezüglich deren Einfluss auf das Sprühverhalten der zuvor hergestellten Emulsionen mit DME. Emulsionen, die während einer 15-sekündigen Sprühzeit stabil waren, gewährleisteten eine überwiegend kontinuierliche und feine Eisbildung.

| INCI-Name des Emulgators | Bewertung des Sprühverhaltens |
|--|--|
| SPAN 80 | kontinuierliche und feine Eisbildung |
| PG-3 Ricinoleat | kontinuierliche und feine Eisbildung |
| PG-2 Dipolyhydroxystearat | zunächst kontinuierliche und feine Eisbildung, dann Gas, Wasser bleibt zurück |
| PG-3 Coccoat | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus feiner Eisbildung und Schaum, Wasser bleibt zurück |
| PG-6 Distearat | kontinuierliche Eisbildung zunächst grob, dann fein |
| Mischung aus Jojoba- und Bienenwachs-PG-Estern | kontinuierliche und feine Eisbildung, ganz am Ende Schaum/Gas-Mischung |
| PEG-40 Rizinusöl (von Sabo) | zunächst eisige Schaumbildung, danach kontinuierliche und feine Eisbildung |
| PEG-60 hydriertes Rizinusöl | kontinuierliche und feine Eisbildung |

Das Sprühergebnis ist exemplarisch für die Wasser/DME-Emulsion bei Verwendung von PEG-60 hydriertem Rizinusöl als Emulgator in Abbildung 19 dargestellt.

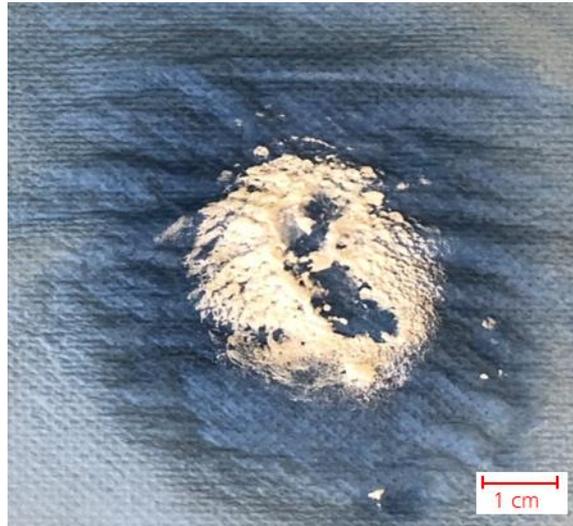


Abbildung 19: Aufnahme des Sprühbildes mit PEG-60 hydriertem Rizinusöl in DME auf einem texturierten Substrat (Laborpapier). Die Emulsion blieb während des Sprühprozesses so stabil, dass sich durch Versprühen der Formulierung feine, weiße überlagerte Eisschichten auf dem Laborpapier bildeten, die im äußeren Bereich zu Schmelzen begannen.

Wie das Ergebnis in Abbildung 19 zeigt, blieb die Emulsion während des Sprühprozesses so stabil, dass sich durch Versprühen der Formulierung feine Eisschichten auf dem texturierten Substrat (Laborpapier) bildeten. Die Eisschichten überlagerten sich und bildeten Eiskristalle.

Die Emulsionsstabilität hatte, wie bereits bei Versuchen mit Propan beobachtet, einen Einfluss auf das Sprühergebnis. Nur Emulsionen, die während einer 15-sekündigen Sprühzeit stabil waren, gewährleisteten eine überwiegend kontinuierliche und feine Eisbildung. Da die in Tabelle 8 aufgeführten Emulgatoren alle eine akzeptable Emulsionsstabilität aufwiesen, konnte für diese Emulgatoren ebenfalls eine Eisbildung beobachtet werden. Die stabilen Emulsionen werden eine homogene Verteilung der Wassertropfen gewährleistet haben, was zu einem gleichmäßigen Sprühbild beitrug.

Fazit

Einige Erkenntnisse, die während der Stabilisierungs- und Sprühversuche mit Propan gewonnen wurden, können durch die Versuche mit DME bestätigt werden. So hat die Emulsionsstabilität und die homogene Verteilung der Wassertropfen in der Emulsion einen Einfluss auf das Gefrierverhalten des Wassers beim Versprühen der Emulsion. Nur Emulsionen, die während des Sprühprozesses stabil waren, führten zu einer kontinuierlichen Eisbildung beim Versprühen der Emulsionen. DME ist polarer als Propan und löst sich teilweise in Wasser. Es entsteht ein polares Wasser/DME-Emulsionssystem, in dem sich polare Emulgatoren besser lösen als unpolare.

Erste Erkenntnisse zur Aufstellung eines Struktur-Wirkungs-Prinzips für Wasser/DME-Emulsionen lauten daher wie folgt:

Liegt der HLB-Wert der Emulgatoren zwischen 13 und 14 und sind die Seitenketten polar, ist eine effektive Stabilisierung der Wasser/DME-Emulsionen mit kontinuierlicher Eisbildung beim Versprühen der Emulsionen möglich. Innerhalb der zur Verfügung stehenden Emulgatoren erzielten die Emulgatoren aus der Emulgatorklasse der PEG-X Rizinusöl-Familie mit langen, polaren PEG-Ketten und einem hohen HLB-Wert daher die besten Ergebnisse.

Die Seitenketten sollten flexibel sein, um eine effektive Adoption an der Phasengrenzfläche zu gewährleisten. Das PEG-60 hydrierte Rizinusöl war daher besser geeignet für die Stabilisierung der Kältespray-Emulsion auf Basis von DME als das unhydrierte PEG-40 Rizinusöl.

Zur Formulierung eines Kältesprays auf Basis einer Wasser/DME-Emulsion sollte den Untersuchungen der Stabilisierungs- und Sprühscreenings zufolge ein Emulgator aus der Emulgatorklasse der PEG-X Rizinusöl-Familie verwendet werden.

4.3 STRUKTURVARIATION DER EMULGATORKLASSE: PEG-X RIZINUSÖL

Im weiteren Verlauf wird die Struktur der Emulgatoren aus der PEG-X Rizinusöl-Familie hinsichtlich des Ethoxylierungsgrads, des Hydrierungsgrads und der Hersteller bzw. Rohstoffquelle variiert, um ein Struktur-Wirkungs-Prinzip zwischen der Emulgatorstruktur und den Stabilisierungs- und Gefriereigenschaften der Wasser/DME-Emulsion ableiten zu können. Alle zu untersuchenden Emulgatoren sind nichtionische, polymere Emulgatoren, deren Stabilisierungsprinzip auf der sterischen Hinderung beruht.

Es ist zu beachten, dass PEG-ethoxylierte Rizinusöle eine Struktur-Mischung darstellen. Öle, bestehen üblicherweise aus einer Mischung von primären Triglyceriden (sowie Mono- und Diglyceriden) und verschiedenen Fettsäuren [127]. Rizinusöl (Englisch: castor oil) wird aus den Samen der tropischen Pflanze *Ricinus communis* gewonnen. Die Rizinussamen enthalten etwa 46-55 % Öl [128–131]. Das Triglycerid des Rizinusöls besteht je nach Rohstoffquelle zu etwa 87 % aus Rizinolsäure, zu 7 % aus Ölsäure, zu 3 % aus Linolsäure, zu 2 % aus Palmsäure und zu 1 % aus Stearinsäure [127, 128, 132].

Die Zusammensetzung ist abhängig von der Herkunft der Rizinussamen (Bodenbeschaffenheit und weitere Klimabedingungen) und dem Extraktionsverfahren (Lösemittelextraktion oder mechanische Extraktion) [130, 131]. Kaltgepresstes Rizinusöl hat eine niedrigere Säurezahl und eine etwas höhere Verseifungszahl als Rizinusöl, das über eine Lösemittelextraktion gewonnen wurde [131].

PEG-X Rizinusöl besteht hauptsächlich aus Polyethylenglykol Glyceryl Triricinoleat bzw. Polyethylenglykol Triricinolein [132]. Die PEG-Ethoxylierung der Glyceride erfolgt als Veretherung der freien Alkoholgruppe und über eine Umesterung und eine Insertion von PEG-Gruppen zwischen die Glyceryl- und Fettsäuregruppen. Es ist möglich, PEG-Gruppen an sechs Stellen in der Struktur wiederzufinden, wie die allgemeine Grundstruktur des PEG-X Rizinusöls in Abbildung 20 verdeutlicht [127].

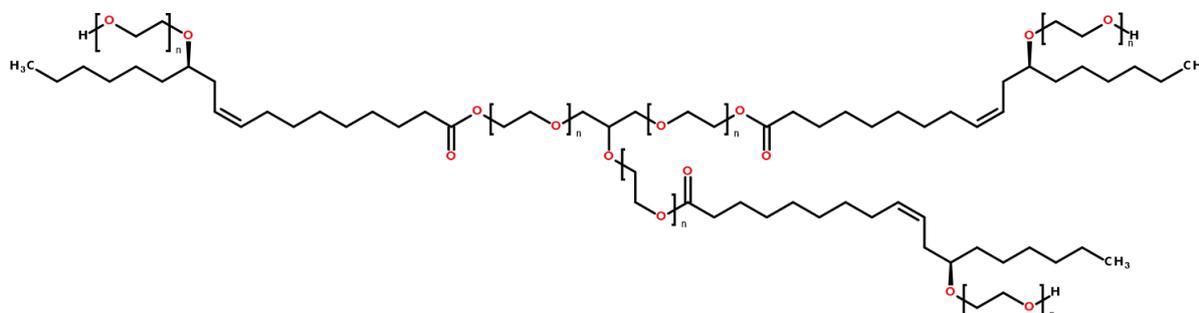


Abbildung 20: Allgemeine Struktur eines primär ethoxylierten PEG-X Rizinusöl Triglycerids nach Burnett [127]. Die Insertion von PEG-Gruppen zwischen die Glyceryl- und Fettsäuregruppen sind zweimal wahrscheinlicher als die Veretherung der freien Alkoholgruppe. Der stöchiometrische Faktor X gibt nicht den Ethoxylierungsgrad der reinen ethoxylierten Triglyceride an, sondern die Summe aller PEG-n-Ketten in der Mischung.

Zur Herstellung von PEG-X Rizinusöl werden 1 Mol Rizinusöl mit X Mol Ethylenoxid (EO) umgesetzt, die Reaktion wird dabei über die Molanzahl des Ethylenoxids gesteuert [127, 132]. Die Ethoxylierung erfolgt üblicherweise über einen säure- oder basenkatalysierten Prozess, sie kann aber auch enzymatisch über Lipasen katalysiert werden [133–135]. Die Länge aller PEG-Ketten im gesamten Molekül liegt im Mittel bei X als stöchiometrischem Faktor [127, 132]. Die Kettenlänge der einzelnen PEG-n-Ketten kann jedoch variieren, dabei ist die Umesterung und Insertion von PEG-Ketten zwischen den Glyceryl- und Fettsäure-Gruppen bei einer säure- oder basenkatalysierten Synthese zweimal wahrscheinlicher als eine Reaktion an den Alkoholgruppen [127, 136]. Bei einer enzymatisch gesteuerten Reaktion findet selektiv eine Umesterung und Insertion von PEG-Ketten zwischen den Glyceryl- und Fettsäure-Gruppen statt. Es ist davon auszugehen, dass die Hydroxy-Gruppen der Fettsäure-Reste bei enzymatisch katalysierter Reaktion nicht reagieren [134, 135].

Die Ethoxylierung des Rizinusöl-Gemisches erhöht die Variabilität der Strukturmischung im späteren Produkt. Im Produkt können, neben dem PEG-X Triricinolein, beispielsweise freie oder ethoxylierte Fettsäuren vorliegen. Da der Ethoxylierungsgrad nur über die Zugabe der Gesamtmenge an Ethylenoxid gesteuert wird, ist es wahrscheinlich, dass im Produkt nieder- und höher ethoxylierte Strukturen vorhanden sind, als es der INCI-Name angibt [127, 128, 132]. Der stöchiometrische Faktor X gibt demnach nicht den Ethoxylierungsgrad der reinen ethoxylierten Triglyceride an, sondern die Summe aller PEG-n-Ketten in der Mischung [127].

Eine Hydrierung der Doppelbindungen des Triricinoleins führt hauptsächlich zu 12-Hydroxystearyl Triglyceriden. Die Ethoxylierung erfolgt analog zu der Synthese von PEG-X Rizinusölen. Die ethoxylierten Triglyceride (PEG-X hydrierte Rizinusöle) unterscheiden sich strukturell durch die Abwesenheit der Doppelbindungen an C-9 und C-10 der Hydroxystearylgruppen [127, 132].

Für die Spezifizierung des Struktur-Wirkungs-Prinzips von Wasser/DME-Emulsionen wird in dieser Arbeit eine Strukturvariation von PEG-3 Rizinusöl bis PEG-190 Rizinusöl näherungsweise unter Berücksichtigung einer vorliegenden Strukturmischung für die PEG-X Rizinusöl-Grundstruktur untersucht. Anschließend erfolgt eine weitergehende Charakterisierung der Struktur, unter Einbeziehung verschiedener weiterer Untersuchungen für sechs Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie, die ein Gesamtbild der Strukturvariation darstellen sollen.

4.3.1 STABILISIERUNGSTESTS UND SPRÜHVERSUCHE MIT EMULGATOREN DER PEG-X RIZINUSÖL-FAMILIE

Die Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie mit verschiedener Struktur und Bezugsquelle sollten auf ihre Eigenschaften untersucht werden, Wasser/DME-Emulsionen zu stabilisieren und beim Versprühen Eis zu bilden. Die Probenvorbereitung, die Versuchsdurchführung und die Auswertung erfolgten analog zu den ersten Stabilisierungstests und Sprühversuchen. Die Emulsionsstabilität und das Sprühbild wurden durch die in Kapitel 4.2.2 genannten Kriterien beurteilt.

In Tabelle 10 sind die untersuchten Emulgatoren für die Strukturvariation innerhalb der PEG-X Rizinusöl-Familie dargestellt, wobei die INCI-Namen der PEG-X Rizinusöle im Folgenden aus Übersichtsgründen mit PEG-X R. und die hydrierten Emulgatoren mit PEG-X h. R. abgekürzt werden.

Tabelle 10: Liste der untersuchten PEG-X (h.) R.s mit Variation der PEG-X-Kettenlänge, des Hydrierungsgrads und der Hersteller mit Angabe der HLB-Werte laut Hersteller. Die Auswahl stellt eine weitreichende Variation der Emulgatorstruktur innerhalb der PEG-X Rizinusöl-Familie dar.

| Bezeichnung des Emulgators | Hersteller | HLB-Wert |
|-----------------------------------|-------------------|-----------------|
| PEG-3 R. | Wall Chemie | 2,7 |
| PEG-5 R. | Wall Chemie | 3,7 |
| PEG-6 R. | Aoki Oil | 4,4 |
| PEG-11 R. | Wall Chemie | 6,9 |
| PEG-15 R. | Wall Chemie | 8,3 |
| PEG-18 R. | Wall Chemie | 10,5 |
| PEG-20 R. | Wall Chemie | 9,7 |
| PEG-20 R. | Aoki Oil | 9,7 |
| PEG-26 R. | Wall Chemie | 11,6 |
| PEG-30 R. | Erca Wilmar | 11,8 |
| PEG-30 R. | Aoki Oil | 12,0 |
| PEG-35 R. | Wall Chemie | 12,2 |
| PEG-35 R. QL | Wall Chemie | ~14 |
| PEG-40 R. | Wall Chemie | 13,5 |
| PEG-40 R. QL | Wall Chemie | 13,5 |
| PEG-40 R. | Erca Wilmar | 12,7 |
| PEG-190 R. | Wall Chemie | 18,2 |
| PEG-20 h. R. | Nikkol | 10,5 |
| PEG-25 h. R. | Wall Chemie | 10,3 |
| PEG-30 h. R. | Nikkol | 11,0 |
| PEG-40 h. R. | Sabo | 12,5 |
| PEG-60 h. R. | Sabo | 14,0 |

Emulgatoren aller anderen Emulgatorklassen wurden für die folgenden Untersuchungen nicht weiter verwendet, da sie, wie die Ergebnisse in Tabelle 8 und Tabelle 9 zeigen, zu keiner effektiven Emulsionsstabilität oder Eisbildung durch Versprühen führten (vgl. auch Versuchsdesign der Propan-Versuche: 1. Identifizierung der Emulgatorklasse; 2. Variation innerhalb der identifizierten Emulgatorklasse).

Emulsionsstabilität

Tabelle 11 zeigt aufgrund der hohen Versuchsanzahl eine repräsentative Auswahl der Versuchsergebnisse zur Bewertung der Emulsionsstabilität verschiedener Emulgatoren mit unterschiedlicher Struktur, Qualität und Bezugsquelle innerhalb der PEG-X Rizinusöl-Familie.

Tabelle 11: Bewertung von Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie und deren Emulsions-Stabilisierungseigenschaften mit DME als Treibgas anhand einer repräsentativen Auswahl an Versuchsergebnissen. Die besten Ergebnisse wurden für PEG-20 h. R. und PEG-30 h. R von Nikkol erhalten.

| INCI-Name des Emulgators | Hersteller | Bewertung der Emulsionsstabilität |
|--|-------------------|--|
| PEG-5 R. | Wall-Chemie | <p>sofortiger Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 30 Sekunden abgeschlossen</p> <p>nach Sedimentation/Phasentrennung: klare Wasserphase, organische Phase klar</p> <p>W/O-Emulsion</p> |
| PEG-20 R. | Wall-Chemie | <p>sofortiger Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 90 Sekunden abgeschlossen</p> <p>nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar</p> <p>W/O-Emulsion</p> |
| PEG-20 R. | Aoki Oil | <p>sofortiger Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 60 Sekunden abgeschlossen</p> <p>nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar</p> <p>W/O-Emulsion</p> |
| PEG-35 R. (Industriequalität) | Wall-Chemie | <p>sofortiger Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 60 Sekunden abgeschlossen</p> <p>nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar</p> <p>W/O-Emulsion</p> |
| PEG-35 R. QL (Kosmetik- bzw. Lebensmittelqualität) | Wall-Chemie | <p>sofortiger Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 2 Minuten abgeschlossen</p> <p>nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar</p> <p>W/O-Emulsion</p> |
| PEG-190 R. | Wall-Chemie | <p>sofortiger Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 45 Sekunden abgeschlossen</p> <p>nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar</p> <p>W/O-Emulsion</p> |

| INCI-Name des Emulgators | Hersteller | Bewertung der Emulsionsstabilität |
|---------------------------------|-------------------|---|
| PEG-20 h. R | Nikkol | sofortiger Sedimentationsbeginn, Phasentrennung nach ca. 3 Minuten abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar W/O-Emulsion |
| PEG-40 h. R | Sabo | Stabilität variiert sehr stark, je nach Ansatz, Emulsion meist über mehrere Minuten stabil bis zum Sedimentationsbeginn, Phasentrennung zwischen 80 Sekunden und 30 Minuten abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar W/O-Emulsion |
| PEG-60 h. R | Sabo | Stabilität variiert sehr stark, je nach Ansatz, Emulsion meist über mehrere Minuten stabil bis zum Sedimentationsbeginn, Phasentrennung zwischen 80 Sekunden und 45 Minuten abgeschlossen nach Sedimentation/Phasentrennung: trübe Wasserphase, organische Phase klar W/O-Emulsion |

Wie für die Versuche zuvor, kam es bei allen Emulsionen nach einer gewissen Zeit zu einer Phasentrennung durch Sedimentation der Emulsionstropfen. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich bei allen gebildeten Emulsionen um W/O-Emulsionen handelte. Wie die vorliegenden Ergebnissen zeigen, scheint das HLB-Konzept für Emulsionen, bei denen die flüssige Phase aus einem verflüssigten Treibgas besteht, nicht vollumfänglich anwendbar zu sein. Die Löslichkeiten der Emulgatoren könnten neben der Polarität von dem Druck abhängig sein, der innerhalb des Experimentierbehälters durch das verflüssigte Treibgas entsteht (vgl. Interpretationen zum HLB-Konzept zuvor).

Die Sedimentationszeiten unterscheiden sich je nach Struktur des Emulgators, wie Tabelle 11 nahelegt. Die besten stabilisierenden Effekte traten bei PEG-X R. mit einem Ethoxylierungsgrad von 20 bis 40 auf. Bei Emulgatoren mit einem Ethoxylierungsgrad von 20 bis 40 kam es nach Bildung der Emulsion durch Aufschütteln meist nach ein bis drei Minuten zu einer Phasentrennung durch Sedimentation. Bei PEG-X R. mit geringerem EO-Anteil als 20 oder höherem EO-Anteil als 60 kam es nach unter einer Minute zur Phasentrennung.

Die Hydrophilie der Emulgatoren steigt proportional mit dem EO-Grad aufgrund des erhöhten Sauerstoff-Anteils in der PEG-Kette an. PEG-X R.s mit einem EO-Grad von 20 bis 40 sind hydrophiler als Emulgatoren mit einem niedrigeren EO-Grad. Die unterschiedliche Hydrophilie ist ebenfalls an den HLB-Werten erkennbar, die mit dem EO-Grad steigen (vgl. Tabelle 10). Eine Erklärung wäre, dass sich PEG-X R.s mit einem EO-Grad von 20 bis 40 besser in dem hydrophilen DME/Wasser-System lösen und dadurch einen effektiveren stabilisierenden Effekt haben.

Neben der Hydrophilie könnte die Länge der PEG-Ketten einen Einfluss auf die Verankerung der Emulgatoren an der Phasengrenzfläche und den Abstand der Emulsionstropfen zueinander haben. Je länger die Ketten sind, desto größer die sterische Hinderung, desto größer der Abstand der Tropfen und desto besser dadurch die Emulsionsstabilisierung (vgl. Kapitel 3.5.3). Eine Interpretation ist, dass bei Emulsionen, die durch Emulgatoren mit kurzen PEG-Ketten (Emulgatoren mit einem EO-Grad von unter 20) stabilisiert werden, der Abstand der Emulsionstropfen zueinander kleiner ist als bei Emulsionen, die durch Emulgatoren mit längeren PEG-Ketten (EO-Grad größer 20) stabilisiert werden. Der geringere Abstand der Emulsionstropfen zueinander könnte schneller zu einer Phasentrennung führen als ein größerer Abstand, wodurch die Stabilisierung der Emulsionen durch Emulgatoren mit einem EO-Grad größer 20 effektiver gewesen sein könnte. Eine weitere Interpretation ist, dass es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen in den PEG-Ketten und den Wassermolekülen der dispersen Phase kommt. Je höher die Anzahl an Sauerstoffatomen im Emulgator ist, also je höher der EO-Grad des Emulgators ist, desto mehr Wasserstoffbrückenbindungen werden vorhanden sein. Emulgatoren mit einem EO-Grad größer 20 bilden mehr Wasserstoffbrückenbindungen aus als Emulgatoren mit einem niedrigeren EO-Grad. PEG-X (h.) R.s mit einem EO-Grad größer 20 könnten durch die Brückenbindungen stärker mit der dispersen Phase verbunden und damit besser an der Grenzfläche verankert sein und die Emulsion somit effektiver stabilisieren.

Im Fall des PEG-20 R.s, des PEG-30 R.s und des PEG-40 R.s, die jeweils zweimal von unterschiedlichen Herstellern bezogen worden sind, konnten Unterschiede in der Emulsionsstabilität festgestellt werden. Die Sedimentationszeiten unterschieden sich für das PEG-20 R. und für das PEG-30 R. um etwa 30 Sekunden und für das PEG-40 R. um mehrere Minuten. Auch für das PEG-35 R und das PEG-40 R., die jeweils zweimal vom selben Hersteller in unterschiedlichem Qualitätszustand bezogen wurden – einmal in Industriequalität und einmal in Kosmetik- beziehungsweise Lebensmittelqualität (Abkürzung QL in Tabelle 10) – konnten Unterschiede in der Emulsionsstabilität festgestellt werden.

Der Emulgator in Lebensmittelqualität konnte die Emulsion geringfügig besser stabilisieren als der Emulgator in Industriequalität. Die Emulsion blieb bei den Emulgatoren in Lebensmittelqualität etwa eine Minute länger stabil als in Industriequalität. Die Unterschiede in der Emulsionsstabilität werden auf die unterschiedlichen Strukturmischungsverhältnisse der Emulgatoren zurückzuführen sein, die, wie zuvor beschrieben wurde, von der Gewinnung des Rizinusöls und der Ethoxylierungsreaktion abhängig sind. Je nach Strukturmischungsverhältnis des Emulgators wird es somit zu Unterschieden in der Emulsionsstabilisierung kommen, da die Effizienz der Emulgator-Adsorption an der Phasengrenzfläche von der Emulgatorstruktur abhängig ist.

Eine Interpretation für die schlechteren stabilisierenden Effekte von PEG-190 R. ist, dass die Hydrophilie des Moleküls zu groß ist. Der HLB-Wert von PEG-190 R. ist etwa eineinhalbmal größer als der HLB-Wert von PEG-20 (h.) R oder PEG-30 R., die eine gute Emulsionsstabilität zeigten. PEG-190 R. wird, wie der HLB-Wert nahelegt, eine stärkere Affinität zu Wasser haben. DME ist zwar polar, die Polarität ist im Vergleich zu Wasser aber gering. DME fungiert in dieser Emulsion als kontinuierliche Phase. Hat der Emulgator eine größere Affinität zur Wasserphase, wird er sich nicht effektiv in der DME-Phase ausrichten, was eine effektive Emulsionsstabilisierung erschweren könnte.

Die Polarität von DME wird einen Einfluss auf das Phasengleichgewicht der Wasser/DME-Emulsionen haben. Holldorff et al. untersuchten die Löslichkeit von flüssigem DME in Wasser und stellten ein Flüssig-Flüssig-Phasendiagramm für Temperaturen zwischen $-19,45\text{ °C}$ und $47,95\text{ °C}$ auf [115]. Das Phasendiagramm nach Holldorff et al. stellt somit einen Auszug des gesamten Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichtes (Liquid-Liquid-Equilibrium – LLE) von Wasser und DME dar (vgl. Abbildung 4). Der Auszug des LLE-Phasendiagramms von DME und Wasser nach Holldorff et al. stellt den für diese Arbeit relevanten Temperaturbereich dar, da es den gesamten Temperaturbereich, in dem das Kältespray zum Einsatz kommen kann, umschließt.

Abbildung 21 zeigt den Auszug des LLE-Phasendiagramms von DME und Wasser nach Holldorff et al. im angegebenen Temperaturbereich, wobei die DME-Konzentration für den Anwendungsbezug in Gew.% dargestellt ist.

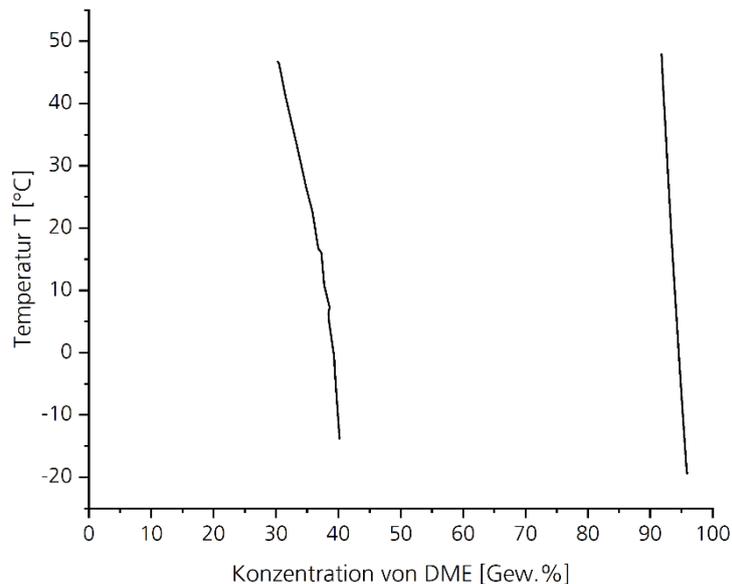


Abbildung 21: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Konzentration von DME [Gew.%] (Auszug des LLE-Phasendiagramms von DME und Wasser nach Holldorff et al. für einen Temperaturbereich zwischen $-19,45\text{ °C}$ und $47,95\text{ °C}$) [115]. Innerhalb des dargestellten Temperaturbereichs, befindet sich eine Mischungslücke. Es lösen sich bei 20 °C bis 23 °C etwa 36 Gew.% DME im Wasser und etwa 7 Gew.% Wasser im DME.

Die Angaben von Holldorff et al. können durch Daten der Dortmunder Datenbank (DDB), die die meisten jemals veröffentlichten LLEs von DME und Wasser zusammenfasst, bestätigt werden [115, 137]. Wo die kritische Entmischungstemperatur liegt, ist in diesem Temperaturbereich nicht erkennbar und hier nicht relevant. Anhand der Daten der DDB, die Daten bis zu $154,25\text{ °C}$ umfasst, ist von einem Phasengleichgewicht auszugehen, bei dem die kritische Entmischungstemperatur bei über $154,25\text{ °C}$ liegt [137].

Der Fokus dieser Arbeit liegt im Temperaturbereich von 20 °C bis 23 °C . Wie Abbildung 21 zeigt, befindet sich bei 20 °C bis 23 °C eine Mischungslücke zwischen etwa 36 Gew.% und 93 Gew.% DME. Es lösen sich bei 20 °C bis 23 °C etwa 36 Gew.% DME im Wasser und etwa 7 Gew.% Wasser im DME. Die erhöhte, wechselseitige Löslichkeit von DME und Wasser ineinander ist durch die Polarität von DME zu erklären. DME besitzt ein permanentes Dipolmoment von 1,30 Debye [138]. Wasser besitzt ein Dipolmoment von 1,85 Debye [22]. Anhand der Dipolmomente zeigt sich die erhöhte Polarität von DME im Gegensatz zu unpolaren Ölen, die üblicherweise als kontinuierliche Phase in W/O-Emulsionen verwendet werden und keinen Dipolmoment besitzen. Durch die erhöhte Polarität löst sich ein Teil des DMEs im polaren Wasser. Es bildet sich ein System (DME gelöst in Wasser)/(Wasser gelöst in DME).

Durch die gegenseitigen Löslichkeiten von DME und Wasser könnte die Ausrichtung der Emulgatoren an der Phasengrenzfläche, die teilweise polare und unpolare funktionelle Gruppen enthalten und sich bei Verwendung von unpolaren Ölen zu der jeweiligen Phase klar ausrichten können, erschwert sein (vgl. Kapitel 3.5.3.2). Es ist möglich, dass sich die Emulgatoren bei dem vorherrschenden System (DME gelöst in Wasser)/(Wasser gelöst in DME) nicht so eindeutig ausrichten wie bei Systemen mit unpolaren Ölen. Es könnte zu Verdrehungen der polymeren Moleküle und der Ausbildung einer Phasengrenze mit einer Schichtdicke s kommen, wie in Kapitel 3.5.3.2 beschrieben. Die Verdrehung der polymeren Strukturen könnte umso besser möglich sein, je flexibler die Struktur ist.

Die hydrierten PEG-X h. R.s stabilisierten die Emulsion im Allgemeinen besser als die nicht hydrierten PEG-X R.s. Wie bereits in den Untersuchungen mit Propan und mit DME zur Identifizierung der geeigneten Emulgatorklasse beschrieben, sind Polymerketten ohne Doppelbindungen flexibler als Polymerketten mit Doppelbindungen. Die Hydrierung der Doppelbindungen in den PEG-X R.s (vgl. Abbildung 20) führt zu einer Flexibilisierung der Kette. Eine Erklärung der Ergebnisse wäre, dass die Flexibilisierung der Polymerkette zu einer effektiveren Emulsionsstabilisierung führt. Die hydrierten Emulgatoren könnten sich aufgrund ihrer Flexibilität einfacher und sterisch effizienter an der Phasengrenzfläche ausrichten und verankern, was zu einer effektiveren Stabilisierung beitragen würde.

Die Sedimentationszeiten des PEG-40 h. R.s und des PEG-60 h. R.s variierten je nach Ansatz stark um mehrere Minuten, obwohl die Temperatur und die Konzentration der Komponenten konstant gehalten wurden. PEG-40 h. R. und PEG-60 h. R. haben im Vergleich zu den übrigen hydrierten, flüssigen Emulgatoren eine wachsartige Konsistenz. Das Strukturmischungsverhältnis wird sich je nach Entnahme aus dem Aufbewahrungsbehältnis zur Probenvorbereitung unterscheiden haben, da die Homogenisierung des Emulgators aufgrund seiner Konsistenz nicht gewährleistet ist, ohne die gesamte Charge vor jeder Entnahme und für jeden Versuch zu erwärmen. T. Cech et al. zeigten in einer Studie von 2018, dass das Strukturmischungsverhältnis für PEG-40 h. R. nur homogenisiert werden kann, wenn die gesamte Charge intensiv erwärmt und gerührt wird [139]. Das unterschiedliche Strukturmischungsverhältnis je nach Entnahme könnte daher einen Einfluss auf die Emulsionsstabilität gehabt und so zu der schlechten Reproduzierbarkeit der Versuche beigetragen haben.

Unter Berücksichtigung der Reproduzierbarkeit der Versuche stabilisierten PEG-20 h. R. und PEG-30 h. R. die Emulsion demnach am besten.

Sprühversuche/Eisbildung

Tabelle 12 zeigt exemplarisch für alle Versuche die Ergebnisse der Sprühversuche der zuvor dargestellten Auswahl an Versuchsergebnissen zur Bewertung der Emulsionsstabilität verschiedener Emulgatoren mit unterschiedlicher Struktur, Qualität und Bezugsquelle innerhalb der PEG-X Rizinusöl-Familie.

Tabelle 12: Bewertung von Sprühbildern verschiedener Wasser/DME-Emulsionen, die mit Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie stabilisiert wurden, anhand einer repräsentativen Auswahl an Versuchsergebnissen. Die besten Ergebnisse wurden für PEG-20 h. R. und PEG-30 h. R. von Nikkol erhalten.

| INCI-Name des Emulgators | Hersteller | Bewertung der Emulsionsstabilität |
|--|-------------------|---|
| PEG-5 R. | Wall-Chemie | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus viel Schaum und später feiner Eisbildung |
| PEG-20 R. | Wall-Chemie | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus Schaum und später feiner Eisbildung |
| PEG-20 R. | Aoki Oil | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus Schaum und später feiner Eisbildung |
| PEG-35 R. (Industriequalität) | Wall-Chemie | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus wenig Schaum und feiner Eisbildung |
| PEG-35 R. QL (Kosmetik- bzw. Lebensmittelqualität) | Wall-Chemie | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus wenig Schaum und feiner Eisbildung |
| PEG-190 R. | Wall-Chemie | diskontinuierlicher Sprühstrahl aus viel Schaum und feiner Eisbildung |
| PEG-20 h. R | Nikkol | kontinuierliche und feine Eisbildung |
| PEG-40 h. R | Sabo | Sprühversuche variierten je nach Emulsionsstabilität, bei stabiler Emulsion = diskontinuierlicher Sprühstrahl aus Schaum und später feiner Eisbildung; sonst keine Eisbildung |
| PEG-60 h. R | Sabo | Sprühversuche variierten je nach Emulsionsstabilität, bei stabiler Emulsion = kontinuierliche, feine Eisbildung; sonst keine Eisbildung |

Die Emulsionsstabilität hatte einen Einfluss auf das Sprühergebnis, was bereits während der Untersuchungen mit Propan und der ersten Versuche mit DME zur Identifizierung einer geeigneten Emulgatorklasse beobachtet werden konnte. Generell konnte festgestellt werden: Je stabiler die Emulsion war, desto besser war das Sprühbild. Es ist davon auszugehen, dass die Komponentenverteilung und die Emulsionstropfenverteilung in einer stabileren Emulsion homogener ist, was zu einem kontinuierlicheren Sprühbild führt. Es wird durch den Sprühprozess am Sprühkopf ein weiterer Emulgierschritt stattfinden, der die Tropfengröße der Emulsionen verringern wird. Je homogener die Tropfengrößenverteilung der Emulsion am Sprühkopf ist, desto besser wird die Emulgierung und desto besser wird dadurch das Sprühergebnis sein, da der Energieübertrag zwischen Wasser und dem verdampfenden DME für gleich große, homogen verteilte Tropfen effizienter ist. So bildeten PEG-X R.s mit einem EO-Grad von 20 bis 40 ein besseres Sprühbild als PEG-X R.s mit einem EO-Grad darunter oder darüber, da die Emulsionen stabiler waren. Beim Versprühen der Emulsionen, die durch Emulgatoren mit einem EO-Anteil zwischen 20 und 40 stabilisiert wurden, bildete sich zunächst ein kalter Schaum und anschließend ein kontinuierlicher Eissprühstrahl. Die hydrierten Emulgatoren zeigten bessere Stabilisierungseigenschaften und damit ein besseres Sprühbild als die nicht hydrierten PEG-X R.s. Bei PEG-20, PEG-30 und PEG-60 h. R. konnte von Sprühbeginn an eine kontinuierliche Eisbildung beobachtet werden, wobei das Sprühergebnis von PEG-60 h. R. von der Emulsionsstabilität der jeweiligen Probe abhing.

Bei geringer Stabilität der PEG-60 h. R.-Emulsion konnte keine Eisbildung beobachtet werden. PEG-40 h. R. hatte ähnliche Sprüheigenschaften, wie der unhydrierte Emulgator. Es bildete sich zunächst ein kalter Schaum. Das schlechtere Sprühergebnis für PEG-40 h. R. im Vergleich zu den anderen hydrierten Rizinusölen mit einem EO-Grad zwischen 20 und 60 könnte auf die unterschiedlichen Strukturmischungsverhältnisse je nach Probe aufgrund der wachsartigen Konsistenz oder auf weitere Faktoren zurückzuführen sein, die das Sprühergebnis beeinflussen, wie dem EO-Grad oder der Temperatur.

Fazit

Alle Emulgatoren bildeten eine W/O-Emulsion aus, was durch den Phasentrennungs-Mechanismus (Sedimentation) identifiziert werden konnte. Das empirische HLB-Konzept findet bei dem polaren Wasser/DME-System keine Anwendung. Es bestehen wechselseitige Löslichkeiten von Wasser und DME. Es wird sich ein System aus (DME gelöst in Wasser)/(Wasser gelöst in DME) mit einer Schichtdicke ausbilden, was die Verankerung der Emulgatoren an der Grenzfläche beeinflussen könnte.

Die Variation der Emulgatorstruktur ermöglichte die Spezifizierung des Struktur-Wirkungs-Prinzips von Wasser/DME-Emulsionen. Im Allgemeinen sollten Emulgatoren zur Stabilisierung einer Wasser/DME-Emulsion folgende Merkmale aufweisen:

- eine flexible Seitenkette (keine Doppelbindungen in den Seitenketten)
 - Die Flexibilisierung könnte die Ausrichtung an der Phasengrenzfläche erleichtern.
- eine PEG-Kettenlänge mit Wiederholungseinheiten von 20 bis 30 (HLB ~ 10 bis 11)
 - Die erhöhte Hydrophilie bzw. Polarität im Vergleich zu Emulgatoren mit geringerem EO-Grad verbessert die Löslichkeit in dem polaren Wasser/DME-System. Eine zu hohe Hydrophilie bei Emulgatoren mit höherem EO-Grad sorgt für eine zu starke Affinität zur Wasserphase und destabilisiert die Emulsion.
 - Die Anzahl an Sauerstoffatomen in der PEG-Kette wird für eine effektive Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen sorgen, was die Verankerung an der Grenzfläche verbessern könnte.
 - Die Länge der Kette könnte zu einer effizienteren sterischen Hinderung beitragen, dadurch könnten sich die Emulsionstropfen weniger stark annähern, was Koaleszenz minimieren würde. Mit der Länge der Kette ändert sich aber auch die Polarität (siehe erster Punkt).
 - Die Viskosität des Emulgators erhöht sich mit der Kettenlänge, eine wachsartige Konsistenz führt zu unreproduzierbaren Ergebnissen bzw. würde die spätere Kältespray-Produktion verkomplizieren, da der Emulgator erst aufgeschmolzen und homogenisiert werden müsste.
- eine hohe Qualität
 - Das Strukturmischungsverhältnis des Emulgators wird die Emulsionsstabilität beeinflussen.

Da die Emulsionsstabilität einen Einfluss auf das Sprühergebnis der Kältespray-Emulsionen hat, sollte der Emulgator anhand der Emulsionsstabilisierungsergebnisse ausgewählt werden.

Basierend auf den Ergebnissen der Stabilisierungstests und Sprühscreenings sollten PEG-20 oder PEG-30 h. R. für die geplante Kältespray-Formulierung verwendet werden. Die gebildeten Emulsionen waren ausreichend lange stabil, um während des Sprühvorgangs eine kontinuierliche Eisbildung zu gewährleisten. Die Ergebnisse von PEG-20 oder PEG-30 h. R. waren am reproduzierbarsten.

4.3.2 UNTERSUCHUNGEN WEITERER EINFLUSSFAKTOREN AUF DIE STABILITÄT DER KÄLTESPRAY-EMULSION UND DAS SPRÜHVERHALTEN

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Emulsions- und Applikationstemperatur sowie der Zusammensetzung der verschiedenen Komponenten auf das Emulsions- und Sprühverhalten bei Wasser/DME-Emulsionen nähergehend untersucht. Die Ergebnisse der Wasser/DME-Emulsions-Untersuchungen sind für die Entwicklung von Kältespray-Anwendungen von Bedeutung, da sie zur Optimierung der Dosierung der Komponenten und weiteren Anpassungen beitragen können.

Da die reproduzierbarsten Ergebnisse der Stabilitäts- und Sprühscreenings mit PEG-20 h. R. und PEG-30 h. R. erzielt worden sind, wurden diese beiden Emulgatoren für Untersuchungen der weiteren Einflussfaktoren auf die Wasser/DME-Emulsion verwendet. Die beiden Emulgatoren wurden vom selben Hersteller (Nikkol Group, Nikko Chemicals Co. Ltd., Tokyo, Japan) bezogen. Einige der Untersuchungen wurden mit PEG-30 h. R. durchgeführt. PEG-30 h. R. war ab einem bestimmten Zeitpunkt der Versuche nicht mehr lieferbar. Die weiteren Versuche wurden daher mit PEG-20 h. R. durchgeführt, wobei die Beschreibung der Versuche nicht im zeitlichen Verlauf, sondern nach thematischer Anordnung erfolgt.

Die Ergebnisse der Stabilitäts- und Sprühscreenings sind für beide Emulgatorstrukturen vergleichbar (siehe Kapitel 4.2.2). Es ist daher davon auszugehen, dass die Ergebnisse der Untersuchungen zu weiteren Einflussfaktoren unabhängig davon sind, ob PEG-20 h. R. oder PEG-30 h. R. verwendet wurde.

4.3.2.1 EINFLUSS DER PROBENTEMPERATUR UND DER ZUSAMMENSETZUNG AUF DAS FLÜSSIG-FLÜSSIG-PHASENGLEICHGEWICHT VON WASSER UND DME

Zur Ausbildung einer Emulsion sind zwei Phasen notwendig. Das geplante Kältespray wird meist im Temperaturbereich von 5 °C bis 30 °C Anwendung finden. Nach dem aufgestellten LLE für DME und Wasser nach Holldorff et al. sollte in diesem Temperaturbereich eine Mischungslücke bei etwa 36 Gew.% und 93 Gew.% DME liegen [115].

Um die Literaturdaten zu validieren und sicherzustellen, dass in dem Temperaturbereich der Kältespray-Anwendung mit der gewählten Zusammensetzung der Grundkomponenten von 25 Gew.% VE-Wasser und 74 Gew.% DME eine Mischungslücke auftritt, wurden verschiedene Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung von 25 Gew.% bis 98 Gew.% DME hergestellt. Es wurden die transparenten Experimentierbehälter verwendet, die zuvor für die Stabilisierungstests und Sprühscreenings verwendet wurden (vgl. Abbildung 12). Die Proben wurden über Nacht in ein temperiertes Wasserbad gestellt. Das Wasserbad war mit einem Kryostaten verbunden. Die Glaswand der Experimentierbehälter hatte Kontakt mit dem temperierten Wasser. Nach 24 Stunden wurden die gläsernen Behälter aus dem Wasserbad entnommen und das befindliche Wasser zwischen Glaszylinder und Berstschutz entfernt. Die transparenten Behälter wurden optisch auf die Ausbildung einer Phasengrenze untersucht und das Volumen der Phasen über die Skala am Glaszylinder bestimmt. Die Temperatur wurde zwischen 5 °C und 30 °C variiert.

Die Ergebnisse der Experimente zeigen hinsichtlich der Zusammensetzung von DME und Wasser eine Übereinstimmung von etwa ± 2 Gew.% mit den Literaturdaten [115, 137]. Bei 20 °C konnte eine Mischungslücke zwischen etwa 34 Gew.% und etwa 94 Gew.% DME festgestellt werden. Die Temperatur hatte im Bereich von 5 °C bis 30 °C keinen Einfluss auf das LLE von DME und Wasser.

Der Temperaturbereich ist zu gering für einen größeren Einfluss auf das Phasengleichgewicht, wie auch die Literatur bestätigt [115]. Bei der gewählten Zusammensetzung von 74 Gew.% DME für die Emulsionsentwicklung liegt demnach eine Mischungslücke vor, die zur Ausbildung der Emulsion nötig ist.

Fazit

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum LLE von Wasser und DME stimmen mit den Literaturdaten überein. Die Grundvoraussetzung zur Bildung einer Wasser/DME-Emulsion ist durch die vorhandene Phasengrenzfläche zwischen Wasser und DME bei einer Konzentration von 74 Gew.% DME innerhalb des Temperaturbereichs der geplanten Kältespray-Anwendung erfüllt.

4.3.2.2 EINFLUSS DER APPLIKATIONSTEMPERATUR AUF DIE KÄLTESPRAY-EMULSION

Je nach Applikationstemperatur wird theoretisch eine unterschiedliche Menge an Treibgas benötigt, um das in der Emulsion befindliche Wasser einzufrieren. Bei einem theoretischen Energieübertrag von 100 % von Wasser auf das verdampfende Treibgas beim Versprühen werden bei einer Applikationstemperatur von 15 °C bis 30 °C, 8,4 g bis 9,7 g DME benötigt, um 10 g Wasser einzufrieren. Für einen Phasenwechsel von flüssigem Wasser zu Eis werden demnach etwa 45 Gew.% bis 50 Gew.% Treibgas benötigt.

Bei der zuvor für die Sprühversuche gewählten Treibgaskonzentration von 74 Gew.% DME ist, unter Berücksichtigung, dass der Energietransfer nicht bei 100 % liegt, theoretisch davon auszugehen, dass das Wasser bei einer Applikationstemperatur zwischen 15 °C bis 30 °C einfriert.

Da die Verdampfungsgeschwindigkeit und die Wasserlöslichkeit von DME von der Temperatur abhängig sind, was einen Einfluss auf das Sprühergebnis haben könnte, wurde der Einfluss der Applikationstemperatur bei konstanter Zusammensetzung der Einzelkomponenten (Wasser, Treibgas, Emulgator) auf das Sprühverhalten untersucht.

Es wurden Proben in den transparenten Experimentierbehältern mit 5 Gew.% PEG-30 h. R. in der Wasserphase, 25 Gew.% VE-Wasser und 74 Gew.% DME hergestellt. Die Behälter wurden für 30 Minuten bei unterschiedlichen Temperaturen (15 °C, 20 °C und 30 °C) in einem Wasserbad temperiert, das mit einem Kryostaten verbunden war. Der Kryostat hielt die vorgegebene Temperatur im Wasserbad konstant. Die Glaswand der Experimentierbehälter hatte wie bei den Messungen des LLEs Kontakt mit dem temperierten Wasser. Die Proben wurden nach 30 Minuten aus dem Wasserbad genommen und das Wasser zwischen Glaszylinder und Berstscheibe wurde entfernt. Die Komponenten in den Glaszylindern wurden nach der Temperierung über dreiminütiges Schütteln emulgiert und für 15 Sekunden in einem Abstand von etwa 30 cm auf ein Substrat (Laborpapier) gesprüht. Das Sprühbild wurde optisch auf eine mögliche Eisbildung hin untersucht.

Die Sprühergebnisse zur Untersuchung des Einflusses der Applikationstemperatur auf die Kältespray-Emulsion sind in Abbildung 22 dargestellt.

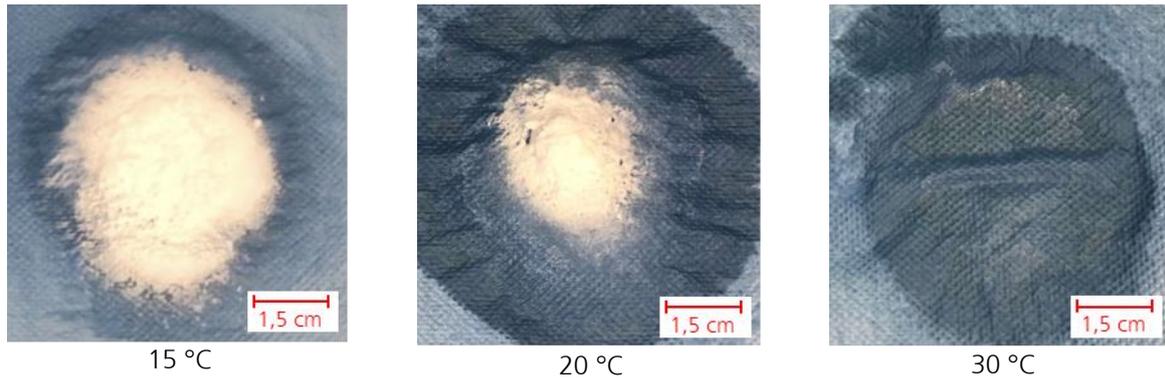


Abbildung 22: Aufnahmen der Sprühergebnisse einer Wasser/DME-Emulsion mit konstanter Konzentration der Einzelkomponenten unter Variation der Proben­temperatur zwischen 15 °C und 30 °C. Die Eisbildung sinkt mit steigender Proben­temperatur. Eine Eisbildung ist bei hohen Temperaturen durch die erhöhte Temperatur des Wassers und die veränderten kinetischen Prozesse am Sprühkopf nicht mehr gewährleistet.

Wie die Ergebnisse in Abbildung 22 zeigen, bildete sich mit steigender Applikationstemperatur weniger Eis. Bei einer Applikationstemperatur von 30 °C wurde kein Eis durch den Sprühvorgang gebildet. Der Einfluss der Applikationstemperatur auf das Sprühverhalten und die Eisbildung der Emulsion ist auf verschiedene Phänomene zurückzuführen.

Bei erhöhter Temperatur erhöht sich die Löslichkeit von DME in Wasser. Bei verschiedenen Temperaturen ist das Verhältnis zwischen disperser und kontinuierlicher Phase unterschiedlich. Bei einer Applikationstemperatur von 15 °C ist das Verhältnis zwischen DME und Wasser größer als bei 30 °C. Bei höheren Temperaturen verringert sich die kontinuierliche DME-Phase und die disperse Wasserphase vergrößert sich, da sich mehr DME in Wasser löst. Die Änderung des Wasser/DME-Verhältnisses bzw. die Abhängigkeit der Wasser/DME-Mischungsenthalpie von der Temperatur ist jedoch vernachlässigbar gering, wie das Flüssig-Flüssig-Phasendiagramm nach Holldorf bestätigt (vgl. Kapitel 4.3.1, Abbildung 21, Seite 62), und wird daher nicht weiter betrachtet [115].

Den größten Einfluss auf den Gefrierprozess hat die Wassertemperatur selbst. Dem Wasser muss bei 30 °C mehr Energie entzogen werden als bei 15 °C, um Eis zu bilden, da das Wasser zunächst stärker abgekühlt werden muss. Bei hohen Temperaturen wird eine höhere Treibgasmenge benötigt, um dem Wasser genügend Energie entziehen zu können, sodass es einfriert. Das Kältespray soll jedoch in einem Temperaturbereich von etwa -5 °C bis 35 °C angewendet werden können. Denkbar ist eine Erhöhung der Treibgasmenge, sodass das Wasser in dem gesamten Temperaturbereich, in dem es angewendet werden kann, einfriert. Bei der Erhöhung der Treibgasmenge ist aber zu berücksichtigen, dass die Treibgaserhöhung bei einer niedrigen Anwendungstemperatur zu einer Unterkühlung des Wassers bzw. Eises führen kann, was das Risiko von Kälteverbrennungen des Gewebes erhöht.

Bei einer hohen Applikationstemperatur erhöht sich auch der Druck innerhalb des Experimentierbehälters. Der erhöhte Druck innerhalb des Behälters hat einen Einfluss auf die Kinetik am Sprühkopf. In Abhängigkeit von der Applikationstemperatur ändert sich die Geschwindigkeit, mit der die Probe beim Versprühen aus der Düse gelangt. Die Zeit für einen Energietransfer, um das Wasser einzufrieren, wird sich aufgrund der geänderten Kinetik am Sprühkopf für eine Emulsion, die bei 30 °C versprüht wird, von einer Emulsion, die bei 15 °C versprüht wird, unterscheiden. Eine Eisbildung ist daher bei hohen Temperaturen durch die erhöhte Temperatur des Wassers und die veränderten kinetischen Prozesse am Sprühkopf nicht mehr sichergestellt.

Verdampfungsgeschwindigkeit von DME

Die Verdampfungsgeschwindigkeit von Treibgasen nimmt im Allgemeinen an der Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit mit steigender Temperatur und sinkendem Druck zu [140]. Die Zunahme der Verdampfungsgeschwindigkeit von Treibgasen bei hohen Temperaturen gilt für reine Treibgase. Werden in DME weitere Komponenten gelöst, ändert sich die Verdampfungsenthalpie. Die Löslichkeit von DME in Wasser kann daher einen Einfluss auf die Verdampfungsgeschwindigkeit des DME haben. Das DME könnte im Vergleich zu einer reinen DME-Probe ohne Wasserzugabe verzögert verdampfen, wodurch der Effekt der schnelleren Verdampfung bei hohen Temperaturen für Wasser/DME-Proben einen geringeren Einfluss hat als reine DME-Proben.

Welchen Einfluss eine Wasser/DME-Emulsion auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von DME bzw. auf das Gemisch Wasser/DME hat, wurde daher geprüft.

Bei 23 °C wurden reines DME und eine Emulsion aus 5 Gew.% PEG-20 h. R. in der Wasserphase, 25 Gew.% VE-Wasser und 74 Gew.% DME in den transparenten Experimentierbehältern angesetzt und anschließend für 30 Sekunden in einem Abstand von etwa 30 cm in eine Schale gesprüht. Die Schale wurde zuvor auf einer Waage platziert, die über einen Datenlogger jede Sekunde die aufgetragene Masse aufgezeichnet hat. Die Experimentierbehälter wurden vor und nach dem Sprühvorgang gewogen, um die versprühte Gesamtmasse zu ermitteln. Während des Sprühprozesses verdampft ein Großteil des DMEs noch bevor es die Schale erreicht und wird daher von der Waage nicht registriert. Der Teil, der in die Schale gelangt und von der Waage registriert wird, befindet sich noch in flüssigem Zustand und verdampft erst im Anschluss, was durch den Datenlogger aufgezeichnet werden kann. Es wird überprüft, wie groß der Anteil des flüssigen DMEs ist, der aus der Schale verdampft, in Abhängigkeit von der Formulierung und der Zeit. Hierzu wird ein Verhältnis aus der aufgetragenen Masse der Formulierung, die die Schale erreicht und der versprühten Gesamtmenge der Formulierung erstellt. Über die Veränderung des Verhältnisses der aufgetragenen Masse und der versprühten Gesamtmenge kann der Massenverlust berechnet und über den Kurvenverlauf des Massenverlustes das Abdampfverhalten des Treibgases in Abhängigkeit von der Zeit interpretiert werden.

Der Massenverlust in Prozent wird wie folgt über die versprühte Gesamtmenge und die aufgetragene Masse berechnet:

$$\text{Massenverlust [\%]} = \left(1 - \left(\frac{\text{aufgetragene Masse}}{\text{versprühte Gesamtmenge}} \right) \right) \cdot 100. \quad 4-5$$

In Abbildung 23 ist der ermittelte Massenverlust in Abhängigkeit von der Zeit für reines DME im Vergleich zu der erzeugten Wasser/DME-Emulsion dargestellt.

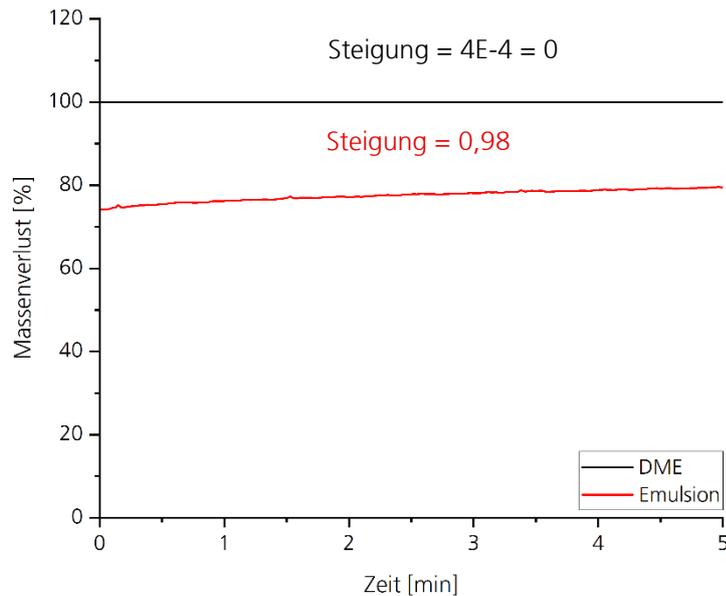


Abbildung 23: Massenverlust [%] in Abhängigkeit von der Zeit [min] unter Variation der Formulierung (reines DME und 5 Gew.% PEG-20 h. R. in der Wasserphase, 25 Gew.% VE-Wasser und 74 Gew.% DME) nach einer Sprühzeit von 30 Sekunden (Vergleich der Abdampfgeschwindigkeit von DME). Der Massenverlust für reines DME liegt direkt nach der Sprühzeit bei 100 %. Das DME ist bereits während der Sprühzeit vollständig verdampft, daher ist die Steigung der Geraden bei nahezu null. Der Massenverlust für die Emulsion ist geringer, da die Formulierung Wasser und Emulgator enthielt, was das Ergebnis beeinflusste. Anhand der Steigung der Geraden ist zu erkennen, dass das DME langsamer verdampft.

Werden die Ergebnisse zum Abdampfverhalten von reinem DME und der Emulsionsformulierung mit PEG-20 h. R. verglichen, zeigt sich, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit von DME durch den Zusatz von Wasser und Emulgator verringert werden kann, siehe Abbildung 23. Anhand der Steigung der Geraden ist erkennbar, wie schnell das DME innerhalb der versprühten Formulierung verdampft ist. Je höher die Steigung des Massenverlustes ist, desto mehr DME verdampfte innerhalb von 5 Minuten aus der Probe.

Das reine DME in Abbildung 23 ist bereits während der Sprühzeit vollständig verdampft, daher ist die Steigung der Geraden bei nahezu null. Der Massenverlust ist nach der Sprühzeit von 30 Sekunden bei etwa 100 %.

Enthielt die Formulierung Wasser, verdampfte ein Teil des DMEs verzögert, wie an der erhöhten Steigung der Geraden im Vergleich zu reinem DME erkennbar ist. Der Massenverlust für die Emulsion ist geringer, da die Formulierung Wasser und Emulgator enthielt, was das Ergebnis beeinflusste.

Wasser hat eine höhere Verdampfungsenthalpie als DME. Die Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 25 °C liegt bei etwa 40,6 kJ/mol und die von DME bei 25 °C bei etwa 21 kJ/mol [22, 141, 142]. Wird Wasser zu DME hinzugefügt, lösen sich zwischen 20 °C und 25 °C theoretisch etwa 36 Gew.% DME in Wasser [115]. Die Verdampfungsenthalpie einer Wasser/DME-Mischung ist höher als die von reinem DME. Es muss zusätzliche Energie aufgebracht werden, um das Gemisch zu verdampfen. Die höhere Verdampfungsenthalpie des Gemisches wird zu einer verlangsamten Verdampfung des DMEs geführt haben.

Fazit

Das Sprühergebnis ist von der Applikationstemperatur abhängig, da die energetischen Prozesse (Treibgasverdampfung: Energietransfer von Wasser auf Treibgas), die während des Versprühens stattfinden, und die kinetischen Prozesse am Sprühkopf von der Temperatur abhängen.

Wie die Ergebnisse der Versuche zur Verdampfungsgeschwindigkeit von DME verdeutlichen, kann die Abdampfrate von DME eingestellt werden, indem Komponenten mit höherer Verdampfungsenthalpie in DME gelöst werden. Für die praxisnahe Verwendung des geplanten Kältesprays und um Unterkühlungen des Wassers und damit des Gewebes zu verhindern, sollte die Treibgasmenge nicht erhöht werden sondern, das Abdampfverhalten von DME – und darüber die Kühlleistung – durch Zusätze wie Binder, Verdicker und Öle angepasst und eingestellt werden (siehe Kapitel 4.6).

4.3.2.3 EINFLUSS DES WASSERGEHALTS AUF DIE EMULSIONSSTABILITÄT

Wie bereits zuvor untersucht, besteht zwischen einem Wassergehalt von etwa 34 Gew.% und 94 Gew.% DME eine Mischungslücke im LLE von Wasser und DME bei Temperaturen um 20 °C. Das Wasser sollte beim Versprühen der Wasser/DME-Mischung bei einem Energietransfer von 100 % und einer Temperatur von 20 °C bis zu einem theoretischen Anteil von etwa 47 Gew.% DME gefrieren. Unter Berücksichtigung, dass der Energietransfer aufgrund der zuvor identifizierten Einflussfaktoren (temperaturabhängige Wasserlöslichkeit und Verdampfungsgeschwindigkeit von DME) nicht bei 100 % liegen wird, sollte die Wasserkonzentration in einer Wasser/DME-Kältespray-Emulsion unter 53 Gew.% liegen.

Welchen Einfluss der Wasseranteil auf die Emulsion hat und ob die gewählten Konzentrationen der Komponenten – Wasser mit 25 Gew.% und DME mit 74 Gew.% – für eine optimale Emulsionsstabilität im Hinblick auf die praxisnahe Kältespray-Formulierung geringfügig angepasst werden sollten, wurde geprüft.

Es wurden Emulsionen mit unterschiedlichem Wasseranteil von 15 Gew.% bis 25 Gew.% in den transparenten Experimentierbehältern hergestellt. Die Emulgatorkonzentration von PEG-30 h. R. wurde mit 5 Gew.% in der Wasserphase konstant gehalten. Nach der Emulsions-Herstellung durch dreiminütiges Schütteln bei 23 °C wurde die Zeit bestimmt, bis es durch Sedimentation zur Phasentrennung kam, was der Fall war, sobald optisch keine Veränderung der Phasen mehr beobachtet werden konnte. Ein zurückbleibendes, weißes Emulsionsvolumen wurde über die volumetrische Skala auf den Glaszylindern der Experimentierbehälter bestimmt.

In Abbildung 24 ist das zurückgebliebene Emulsionsvolumen nach Phasenseparation für die jeweiligen Proben mit einem Wasseranteil von 15 Gew.% bis 25 Gew.% dargestellt.

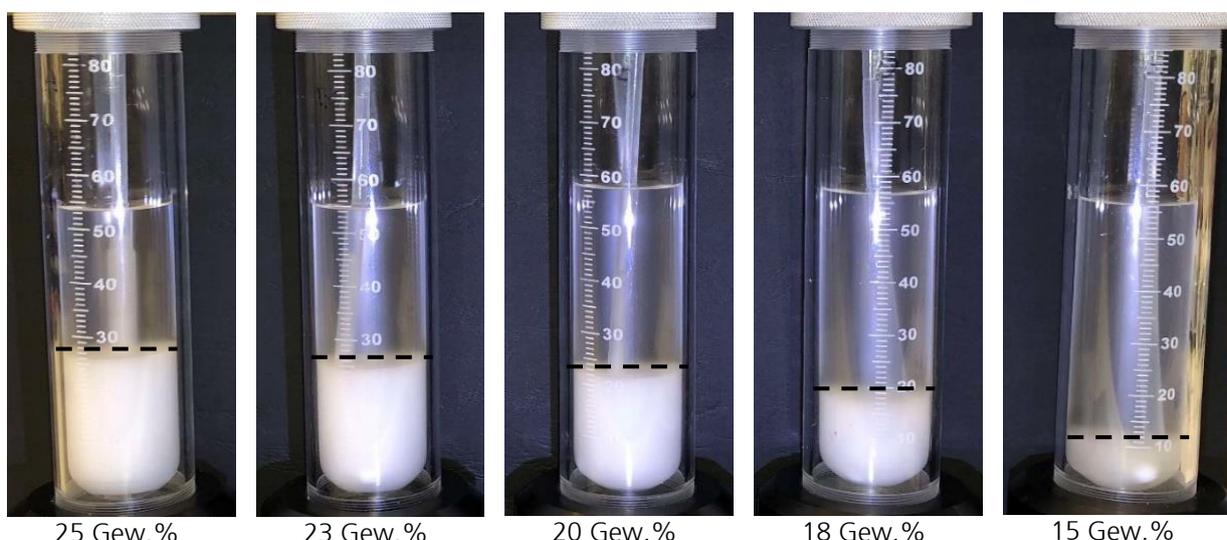


Abbildung 24: Aufnahmen der Wasser/DME-Emulsionen mit konstanter Emulgatorkonzentration unter Variation der Wasserkonzentration zwischen 25 Gew.% und 15 Gew.%. Strichlinie: Phasengrenze nach Sedimentation. Das Emulsionsvolumen und die Emulsionsstabilität sinken mit dem Wassergehalt.

Die Phasentrennung begann jeweils sofort nach dem Aufschütteln der Emulsionen. Die Sedimentationszeit sank proportional mit dem Wassergehalt. Je geringer der Wassergehalt war, desto schneller war die Phasentrennung abgeschlossen. Die Probe mit 25 Gew.% Wasser hatte die höchste Sedimentationszeit von 2 Minuten und das höchste Emulsionsvolumen von etwa 27 mL und erhöhter Viskosität. Die Probe mit 15 Gew.% Wasser hatte die kürzeste Sedimentationszeit von 1 Minute mit einem nahezu transparenten Emulsionsvolumen von etwa 10 mL. Es wird angenommen, dass die Emulsion umso stabiler ist, je länger die Sedimentationszeit und je größer das Emulsionsvolumen ist.

Die Emulsionsstabilität und die Viskosität der Emulsionen stiegen mit steigendem Wassergehalt, was mit der Literatur übereinstimmt. Bei erhöhter Wasserkonzentration können sich mehr Wassertropfen ausbilden, was die Viskosität des Emulsionssystems erhöht und die Wahrscheinlichkeit einer Aggregation oder Sedimentation verringert und zur Stabilität der Emulsion beiträgt [31, 51, 54].

Fazit

Der Wassergehalt hat einen Einfluss auf die Emulsionsstabilität. Je höher der Wassergehalt ist, desto stabiler ist die Emulsion. Ein Wassergehalt von 25 Gew.%, wie er zuvor meist verwendet wurde, ist den Untersuchungen zufolge ideal für die Formulierung einer Kältespray-Emulsion. Es ist zwar davon auszugehen, dass bei weiterer Erhöhung der Wasserkonzentration die Emulsionsstabilität weiter zunimmt. Es konnte jedoch in Vorversuchen beobachtet werden, dass eine Wasserkonzentration von über 30 Gew.% zu einer Verschlechterung des Sprühbildes führte.

Ob es zu einer Eisbildung durch den Sprühprozess bei Emulsionen mit einer Wasserkonzentration von über 30 Gew.% kam, hing stärker von der Temperatur ab als bei einer Wasserkonzentration von etwa 25 Gew.%, da sich das Wasser/DME-Verhältnis änderte.

Bei einer Wasserkonzentration von über 30 Gew.% stand proportional weniger Treibgas zur Verfügung, um das Wasser einzufrieren. Bei höherer Temperatur muss dem warmen Wasser für den Phasentransfer mehr Energie entzogen werden, als wenn das Wasser bereits kälter ist. Die Treibgasmenge ist bei höherem Wassergehalt und hoher Wassertemperatur zu niedrig, um durch Verdampfung des Treibgases die Temperatur der gesamten Wassermenge zu reduzieren und einzufrieren.

Für die Entwicklung einer Kältespray-Emulsion auf Basis von Wasser und DME sollte daher eine Wasserkonzentration von etwa 25 Gew.% bis maximal 30 Gew.% verwendet werden.

4.3.2.4 EINFLUSS DES EMULGATORGEHALTS AUF DIE EMULSIONSSTABILITÄT

Welchen Einfluss die Emulgatorkonzentration auf das Wasser/DME-System hat, wurde untersucht. Hierzu wurden Emulsionen mit einer Emulgatorkonzentration von 2 bis 20 Gew.% PEG-30 h. R. in der Wasserphase in den transparenten Experimentierbehältern bei 23 °C durch dreiminütiges Schütteln hergestellt. Die VE-Wasser und DME-Konzentrationen wurden mit 25 Gew.% und 74 Gew.% konstant gehalten. Die Ermittlung der Sedimentationszeiten und die Beurteilung der Emulsionsstabilitäten erfolgten analog zu den Untersuchungen zum Einfluss des Wassergehalts auf die Emulsionsstabilität.

In Abbildung 25 sind Aufnahmen des zurückbleibenden Emulsionsvolumens nach Phasenseparation durch Sedimentation mit den relevantesten Emulgatorkonzentrationen dargestellt.

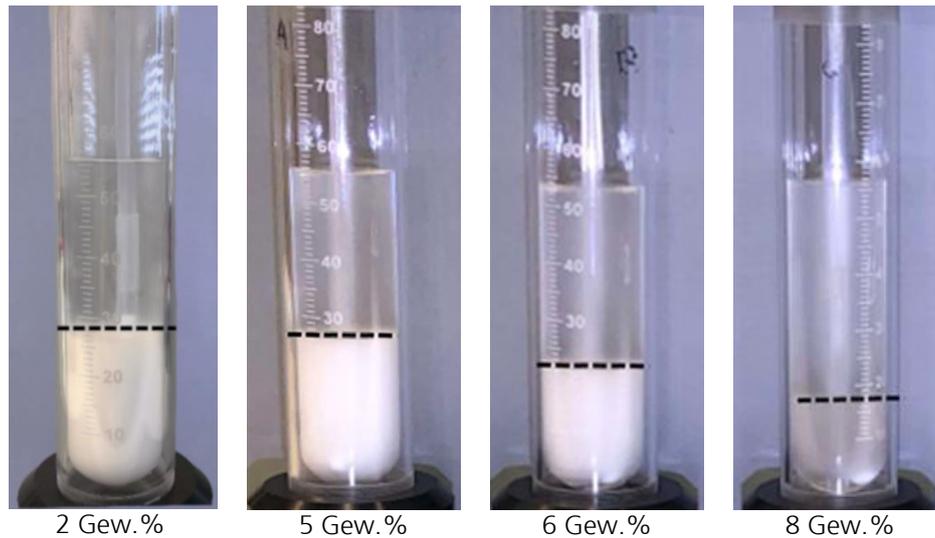


Abbildung 25: Aufnahmen der Wasser/DME-Emulsionen mit konstanten VE-Wasser- und DME-Konzentrationen unter Variation der PEG-30 h. R.-Konzentration von 2 Gew.% bis 8 Gew.% in der Wasserphase. Strichlinie: Phasengrenze nach Sedimentation. Das Emulsionsvolumen und die Emulsionsstabilität sinken ab einem Emulgatorgehalt über 5 Gew.%. Zwischen 2 Gew.% und 5 Gew.% Emulgatorgehalt in der Wasserphase sind keine Unterschiede im Emulsionsvolumen erkennbar.

Die Sedimentation begann bei allen Proben sofort nach dem Aufschütteln der Emulsionen. Das Emulsionsvolumen der Emulsionen mit einem Emulgatorgehalt von 2 Gew.% und 5 Gew.% in der Wasserphase war vergleichbar. Die Viskosität und die Sedimentationszeit der Emulsion mit einem Emulgatorgehalt von 2 Gew.% in der Wasserphase waren geringer (100 Sekunden) als die Viskosität und die Sedimentationszeit (150 Sekunden) der Emulsion mit einem Emulgatorgehalt von 5 Gew.% in der Wasserphase. Es ist möglich, dass eine Emulgatorkonzentration von 2 Gew.% unterhalb der CMC liegt und die Phasengrenzfläche noch nicht vollständig mit Emulgatormolekülen besetzt war, was die geringere Emulsionsstabilität im Vergleich zu einer Emulgatorkonzentration von 5 Gew.% erklären würde (vgl. CMC, Kapitel 3.5.3.2).

Die Größe der Grenzfläche zwischen den Wassertropfen und dem DME, das die Wassertropfen umgibt, ist abhängig von der Tropfengröße. Je kleiner die Tropfengröße ist, desto mehr Tropfen können sich in dem Emulsionssystem bilden und desto größer wird die Grenzfläche. Die Grenzfläche einer Emulsion mit einem homogenen Tropfenradius von $0,5 \mu\text{m}$ beträgt bei einer hypothetischen Emulsion von 50 mL maximal etwa 300 m^2 . Liegt der Tropfenradius bei $10 \mu\text{m}$, wird die maximale Grenzfläche etwa zwanzigmal kleiner und sinkt auf 15 m^2 . Ob die Grenzfläche bei einer bestimmten Emulgatorkonzentration C_{Em} vollständig belegt werden kann, hängt somit von dem mittleren Tropfenradius der Emulsionstropfen ab. Zudem hängt die Grenzflächenbelegung von der Größe der Emulgatorfläche ab. Wie groß der Flächenbedarf des Emulgators ist, hängt von der Ausrichtung der polymeren Seitenketten ab. Ist der Emulgator stärker verknäult, benötigt er weniger Platz und es können mehr Emulgatoren an der Grenzfläche Platz finden als bei einem Emulgator mit geringerer Verknäulung. Unter der Berücksichtigung von Atomradien und Bindungslängen kann die Fläche, die ein Emulgatormolekül PEG-30 Triricinolein einnimmt, mit etwa 40 \AA^2 bis etwa 100 \AA^2 abgeschätzt werden [22].

Abbildung 26 stellt die Berechnung der Grenzflächenbelegung einer hypothetischen Emulsion mit einem Volumen von 50 mL unter Verwendung von PEG-30 h. R. bei unterschiedlichen Konzentrationen dar.

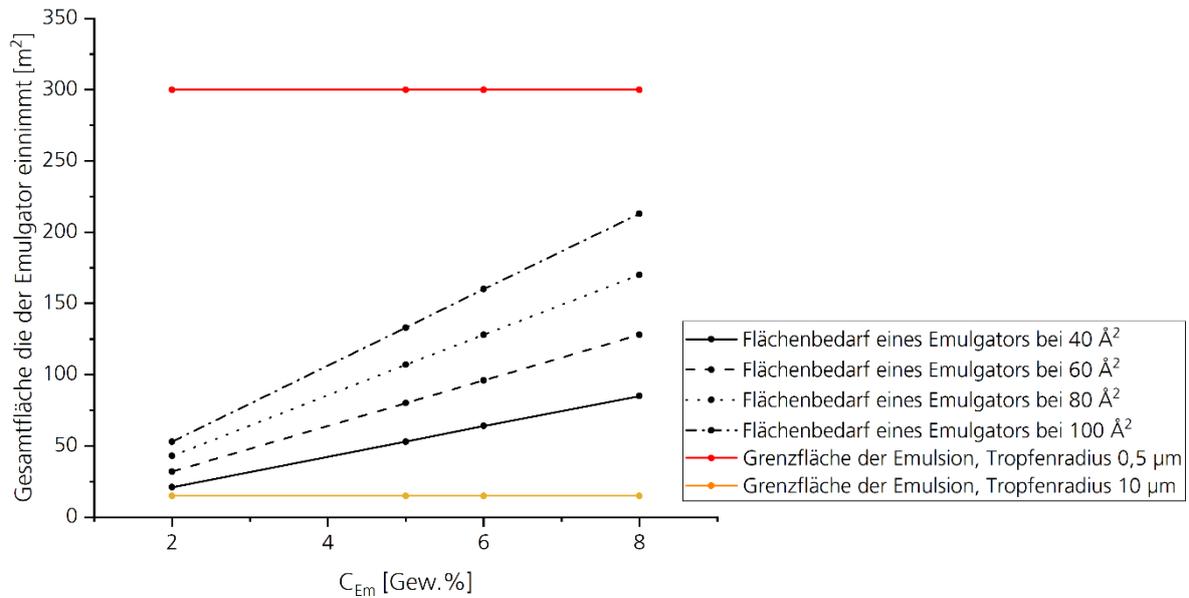


Abbildung 26: Gesamtfläche, die der Emulgator einnimmt [m²], in Abhängigkeit von der C_{Em} [Gew.%] unter Variation des Flächenbedarfs von einem Emulgator. Berechnung der maximalen Grenzflächenbelegung von PEG-30 h. R. in einer W/O-Emulsion von 50 mL. Der Flächenbedarf des Emulgators variiert je nach Ausrichtung der polymeren Seitenketten. Die Größe der Grenzfläche ist abhängig von dem Tropfenradius der Emulsionstropfen. Bei einem Tropfenradius von 10 µm ist die Grenzfläche bereits bei einem Flächenbedarf des Emulgators von 40 Å² bei 2 Gew.% vollständig belegt.

Wie Abbildung 26 zeigt, ist die Gesamtfläche, die der Emulgator bei einem Flächenbedarf eines Einzelmoleküls von etwa 40 Å² bis etwa 100 Å² einnimmt, kleiner als die Grenzfläche, die aufgespannt wird, wenn der mittlere Tropfenradius 0,5 µm beträgt. Die Grenzfläche ist bei kleinen Tropfenradien von 0,5 µm demnach bei einer Emulgatorkonzentration von 2 Gew.% bis 8 Gew.% nicht vollständig belegt. Ist der Tropfenradius größer und liegt bei etwa 10 µm, verringert sich die Grenzfläche und die Gesamtfläche, die der Emulgator einnimmt, liegt bereits bei 2 Gew.% und einem Flächenbedarf des Einzelmoleküls von 40 Å² oberhalb der Grenzfläche der Emulsion. Die Grenzfläche kann bei 2 Gew.% und einem Tropfenradius von 10 µm somit vollständig belegt werden.

Die Sedimentationszeiten sind gering und bereits zu Beginn der Sedimentation sind mit dem Auge Emulsionstropfen erkennbar. Das gesunde, menschliche Auge kann, wie bereits erläutert wurde, Objekte mit einer Größe von etwa 90 µm wahrnehmen [119]. Es ist daher davon auszugehen, dass der Tropfenradius der Emulsion bei 45 µm oder höher liegt. Die Grenzfläche wird unter der Annahme, dass der Tropfenradius größer als 10 µm ist, bei einer Emulgatorkonzentration von 2 Gew.% bereits vollständig belegt sein. Es ist daher nicht davon auszugehen, dass die Unterschiede in der Emulsionsstabilität bei Emulgatorkonzentrationen zwischen 2 Gew.% und 5 Gew.% auf eine unvollständige Grenzflächenbelegung des Emulgators zurückzuführen sind.

Eine Interpretation, warum die Emulsion mit 5 Gew.% Emulgator viskoser und stabiler war, ist, dass die Anzahl an freien Emulgatormolekülen im System, die sich nicht an der Grenzfläche befanden, Mizellen ausgebildet haben. Die Fläche, die Mizellen in der Emulsion einnehmen, haben einen Einfluss auf die Viskosität und damit auf die Sedimentationsgeschwindigkeit, denn die Sedimentationsgeschwindigkeit ist abhängig von der Viskosität, wie die Stokessche Gleichung verdeutlicht (vgl. Kapitel 3.5.2.3). Die freien Emulgatormoleküle im System könnten demnach die Viskosität erhöht und so die Sedimentationsgeschwindigkeit der Emulsionstropfen verlangsamt haben.

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu beachten, dass die Wechselwirkungen zwischen Emulgatormolekülen, die Ausbildung von Mizellen und die Wechselwirkungen der Mizellen untereinander vielfältig und komplex sind. Die Wechselwirkungen von Emulgatoren und die Ausbildung von Mizellen sind dynamische Prozesse, die aufgrund ihrer Komplexität nicht durch ein einfaches Modell erklärt werden können [32, 74, 143, 144]. Dies gilt insbesondere für Emulsionen unter Druck, für die bisher kaum Literatur vorhanden ist [117]. Neben der vermehrten Mizellenbildung bei höherer Emulgatorkonzentration bis 5 Gew.% könnten daher auch weitere Faktoren eine Rolle spielen, wie die Ausbildung von flüssigkristallinen Makrostrukturen oder Gelphasen, die eine Viskositätssteigerung erklären würden [143, 144].

Ab einem Emulgatorgehalt von über 5 Gew.% in der Wasserphase sank die Viskosität und das Emulsionsvolumen mit steigendem Emulgatorgehalt. Je höher die Emulgatorkonzentration war, desto schneller war die Sedimentation. Sobald die Emulgatorkonzentration 8 Gew.% in Wasser überschritt, wurde die untere Phase (Wasser) transparent mit einem Volumen von etwa 17 ml. Die Transparenz deutet auf eine vollständige Phasentrennung hin. Die Ergebnisse stimmen mit der Literatur überein. Es ist bekannt, dass hohe Konzentrationen von nichtionischen Emulgatoren, die weit über der CMC liegen, zu einer sogenannten mizellaren Exklusion führen können [145]. Bilden sich oberhalb der CMC Mizellen im System aus, deren Durchmesser größer ist als der Abstand zweier sphärischer Emulsionstropfen zueinander, wird die Flüssigkeit zwischen den Tropfen aufgrund des osmotischen Druckunterschieds verdrängt. Die Verdrängung der Flüssigkeit nähert die Tropfen weiter an, es kommt zu Wechselwirkungen der Tropfen untereinander und Flockung ist begünstigt (vgl. Kapitel 3.5.2.4).

Das Phänomen der mizellaren Exklusion ist besonders sensitiv für Emulsionen mit einer Tropfengröße von über 1 μm [145]. Eine Destabilisierung der Emulsion kann auch durch Wechselwirkungen der Emulgatormoleküle untereinander hervorgerufen werden, beispielsweise durch Vernetzung der Moleküle außerhalb der Grenzfläche, was zur Aggregation der Moleküle führen kann und die Emulsionsstabilität beeinträchtigen würde.

Fazit

Der Emulgatorgehalt hat einen Einfluss auf die Emulsionsstabilität. Bei einem Emulgatorgehalt, der unterhalb von 2 Gew.% liegt, besteht die Möglichkeit, dass nicht genügend Emulgatoren an der Grenzfläche adsorbieren, um die Grenzflächenspannung effektiv zu senken und die Emulsion ausreichend sterisch zu stabilisieren (vgl. Kapitel 3.5.3.2). Ab einem Emulgatorgehalt, der deutlich oberhalb von 5 Gew.% war, könnte es zur mizellaren Exklusion gekommen sein, was die Emulsion destabilisiert hat.

Zur Stabilisierung einer Kältespray-Emulsion auf Basis von Wasser und DME ist den Untersuchungsergebnissen zufolge eine Emulgatorkonzentration von 5 Gew.% in der Wasserphase am besten. Bei 5 Gew.% PEG-30 h. R. in der Wasserphase ist die Viskosität der Emulsion am höchsten und die Sedimentation der Emulsionstropfen am langsamsten.

Laut den Berechnungen der Grenzflächenbelegung liegt die Emulgatorkonzentration bei Einsatz von 5 Gew.% in der Wasserphase oberhalb der CMC. Die Emulgatorkonzentration scheint bei 5 Gew.% in der Wasserphase jedoch noch nicht so hoch zu sein, dass es zur mizellaren Exklusion kommt, wie die optische Beurteilung der Emulsionen bestätigt.

4.4 AUSWAHL VON SECHS EMULGATOREN DER PEG-X RIZINUSÖL-FAMILIE UND UNTERSUCHUNGEN DER EMULGATOREIGENSCHAFTEN

Um die Ergebnisse der Stabilitäts- und Sprühversuche näher zu studieren, wurden im weiteren Verlauf sechs PEG-X R.s für weitergehende Untersuchungen ausgewählt. Alle weiteren in Tabelle 10 gelisteten Emulgatoren wurden nicht weiter verwendet.

Die Emulgator-Auswahl repräsentierte verschiedene Strukturmerkmale innerhalb der gesamten PEG-X Rizinusöl-Familie, einschließlich des Ethoxylierungsgrads, des Hydrierungsgrads und der Herstellerquelle (Rohstoffquelle des Rizinusöls). Anhand der verschiedenen Strukturmerkmale sollte ein Konzept zwischen dem Emulgator und seiner Fähigkeit die Kältespray-Emulsion, ohne negative Beeinflussung des Gefrierhaltens zu stabilisieren, herausgearbeitet werden.

Da die Auswahl repräsentativ für alle Emulgatoren innerhalb der PEG-X Rizinusöl-Familie ist, können die Erkenntnisse der folgenden Untersuchungen auf alle in Tabelle 10 gelisteten Emulgatoren übertragen werden.

Die Bezeichnung der ausgewählten Emulgatoren, die Bezugsquelle sowie weitere Informationen der Hersteller sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Es ist zu beachten, dass kein Hersteller eine repräsentative Auswahl an Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie alleinig herstellt. Jeder Hersteller stellt eine geringe Anzahl an Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie her, sodass auf verschiedene Hersteller zurückgegriffen werden musste. Welchen Einfluss die Bezugsquelle hat, wurde am Beispiel für PEG-20 R. nähergehend untersucht. PEG-40 und PEG-60 h. R. (wachsartige Konsistenz) wurden zur Probenherstellung vor der Entnahme aus dem Aufbewahrungsgefäß aufgeschmolzen und homogenisiert, um ein homogenes Strukturverhältnis zu gewährleisten.

Tabelle 13: Liste ausgewählter, repräsentativer Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie für weitergehende Analysen.

Die Auswahl zeigt eine Variation des Ethoxylierungsgrads, des Hydrierungsgrads und der Bezugsquelle (Rohstoffquelle des Rizinusöls) innerhalb der PEG-X Rizinusöl-Familie.

| Bezeichnung des Emulgators | Hersteller | Verseifungszahl [mg KOH/g] |
|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| PEG-5 R. | Wall-Chemie GmbH | 145 |
| PEG-20 R.1 | Wall-Chemie GmbH | 94 |
| PEG-20 R.2 | Aoki Oil Industrial CO., LTD | 91 |
| PEG-20 h. R. | Nikko Chemicals; Nikkol Group | 87-97 |
| PEG-40 h. R. | Sabo S.p.A | 50-60 |
| PEG-60 h. R. | Sabo S.p.A | 40-51 |

Je höher die Verseifungszahl der in Tabelle 13 aufgeführten Emulgatoren ist, desto höher ist die Anzahl an freien Fettsäuren und Fettsäuren in der Molekülmischung, die als Ester gebunden vorliegen. Da der Ethoxylierungsgrad von PEG-5 R. am geringsten ist, war zu erwarten, dass die Anzahl an freien und gebundenen Fettsäuren bei dieser Emulgatormischung in Relation zur Molekülgröße und im Vergleich zu den anderen Emulgatoren am größten ist.

4.4.1 CHARAKTERISIERUNG AUSGEWÄHLTER EMULGATOREN

Da es sich bei allen Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie um Strukturmischungen von ethoxylierten Triglyceriden und Fettsäuren (bei denen die Anzahl an PEG-n-Ketten variiert) und freien Fettsäuren sowie weiterer Nebenprodukte handelt, ist die molekulare Charakterisierung dieser Substanzklasse erschwert bis unmöglich. Es gibt Ansätze zur Charakterisierung synthetischer Polymere durch Flüssigchromatographie (Liquid Chromatography – LC). Die Möglichkeit der Analyse mittels LC hängt von der Komplexität der Polymere ab.

Je komplexer die Struktur des Polymers, desto schwieriger die Analyse, da es meist keine Standards gibt [146–150]. Über eine Kopplung mit einem Massenspektrometer (MS) sind die Bestimmungen der Endgruppen von einfachen Polymeren und von Copolymer-Verteilungen möglich. Die Analyse von Polymer-Mischungen, wie sie bei Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie vorliegen, ist vereinzelt publiziert worden. Herausforderungen sind die vorliegenden Strukturmischungen, die zur Überlagerung der Signale in den Spektren führen [150]. Es sind PEG-Standards verfügbar, die nicht die vollständigen Strukturen der Emulgatoren widerspiegeln. Weitere Standards sind nicht vorhanden, da die Polymersynthese aufgrund des Mischungsverhältnisses vom Rizinusöl nicht exakt reguliert werden kann. Über LC-MS-Analysen können einzelne freie Fettsäuren oder PEG-Ketten identifiziert werden. Eine vollständige Strukturaufklärung unter Angabe der PEG-n-Kettenlänge und wo diese Ketten im Glycerolgerüst zu finden sind, ist nicht möglich [150–153]. Durch LC-MS-MS-Analysen unter Fragmentierung der Emulgatoren hatten Nasiodis et al. erstmals eine große Anzahl an Ricinoleaten und weiterer Triester im Gemisch identifiziert [150]. Nasiodis et al. vermuten, dass über den Verlust einer neutralen Molekülmasse während der Fragmentierung bei 298 Dalton und 280 Dalton auf die Position des Ricinoleats im Molekül geschlossen werden kann [150]. Eine vollständige Strukturaufklärung war jedoch auch hier nicht möglich [150]. Die Fragmentierung ist abhängig von der räumlichen Orientierung der polymeren Emulgatoren. Je nach „Verknäulung“ der Polymere werden unterschiedliche Fragmente erhalten, was das Ergebnis beeinflusst [150, 154].

PEG-20 h. R. wurde exemplarisch mittels Kernspinresonanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance – NMR) und mittels MS (Time of Flight – TOF) über Direktinfusion vermessen.

NMR-Analysen

Für die NMR-Analysen wurden 50 mg PEG-20 h. R. in einem NMR-Röhrchen in etwa 0,4 mL deuteriertem Chloroform (CDCl_3) gelöst. Das NMR-Röhrchen wurde mit einer Verschlusskappe verschlossen und die Probe in einem NMR (Fourier-Transform-Kernresonanzspektrometer BRUKER AVANCE III 600 (^1H - Messfrequenz 600.13 MHz), Bruker BioSpin GmbH, Ettlingen, Deutschland) vermessen. Die NMR-Messungen wurden in Kooperation mit der Bergischen Universität Wuppertal durchgeführt. Es wurden ^1H -, ^{13}C -, Korrelationsspektroskopie- (Correlation Spectroscopy – COSY) und Heteronukleare-Einquanten-Kohärenz-Spektren (Heteronuclear Single Quantum Coherence – HSQC) aufgenommen. Die erstmalige Erstellung der Spektren erfolgte mit der Software Topspin 2.1 (Bruker BioSpin GmbH, Ettlingen, Deutschland), die Auswertung der Spektren erfolgte im Anschluss mit der Software MestReNova (Mestrelab Research, S.L., Santiago de Compostela, Spanien).

Die ^1H -, COSY-, ^{13}C - und HSQC-NMR-Spektren von PEG-20 h. R. in CDCl_3 sind in Abbildung 27 bis Abbildung 30 aufgeführt.

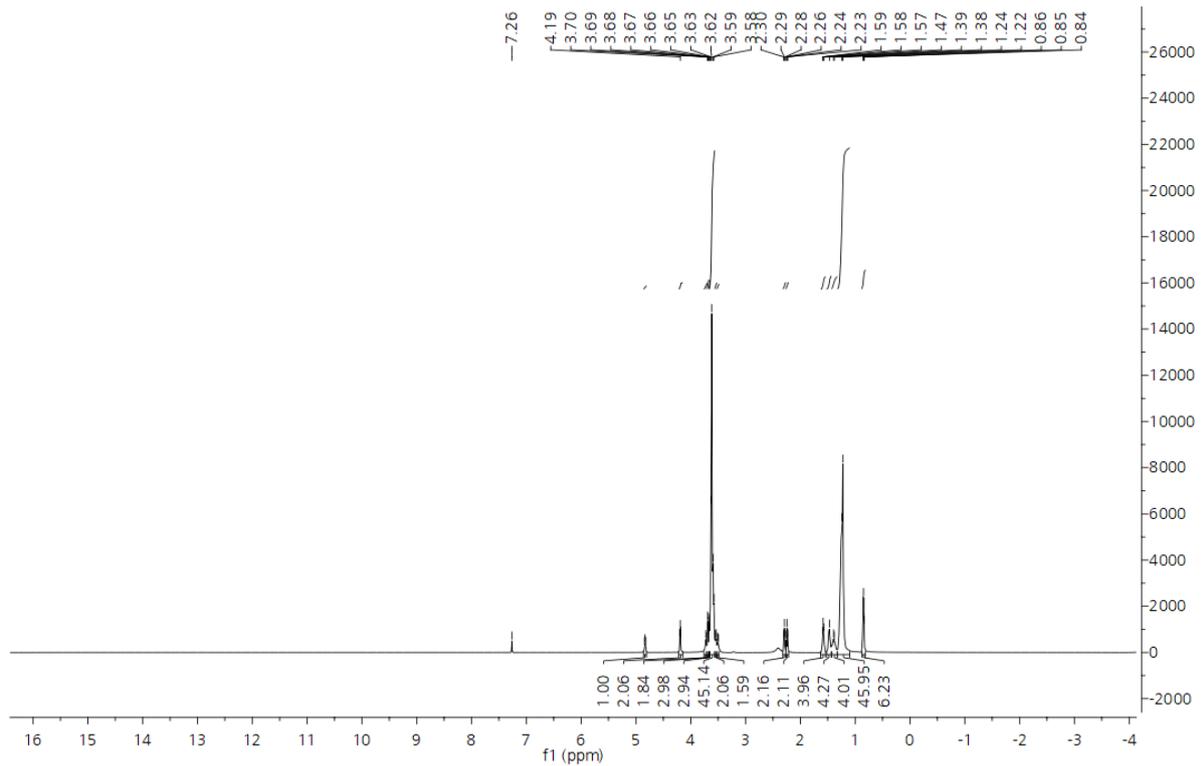


Abbildung 27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PEG-20 h. R. in CDCl_3 . Es ist eine Signalüberlagerung durch Strukturmischungen zu sehen. Typische Verschiebungen sind Strukturmerkmalen im Emulgatorgerüst zuzuordnen, wie Methylgruppen, Carbonylreste und Etherbindungen.

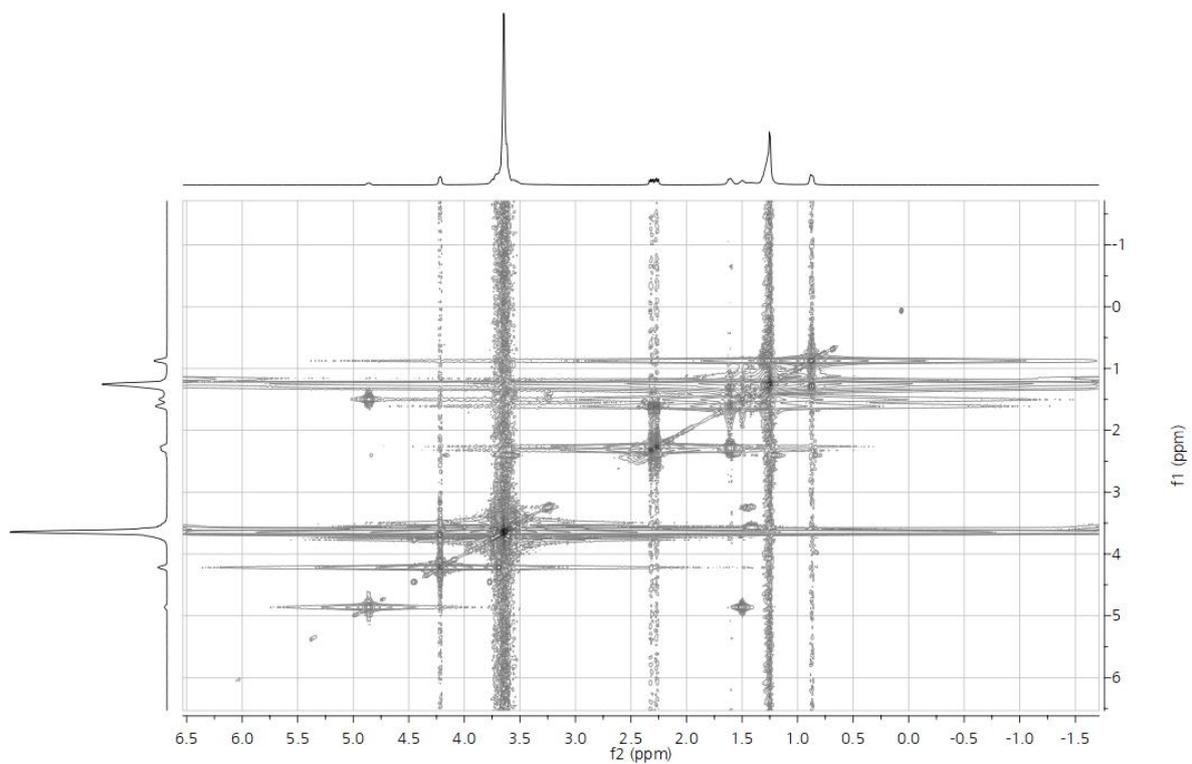


Abbildung 28: COSY-NMR-Spektrum von PEG-20 h. R. in CDCl_3 . Es ist eine Signalüberlagerung durch Strukturmischungen zu sehen. Es sind Kopplungen der PEG-Kette mit der Carbonylgruppe des Fettsäurerestes zu sehen, was eine erfolgreiche Insertion von PEG-Gruppen zwischen die Glyceryl- und Fettsäuregruppen bestätigt.

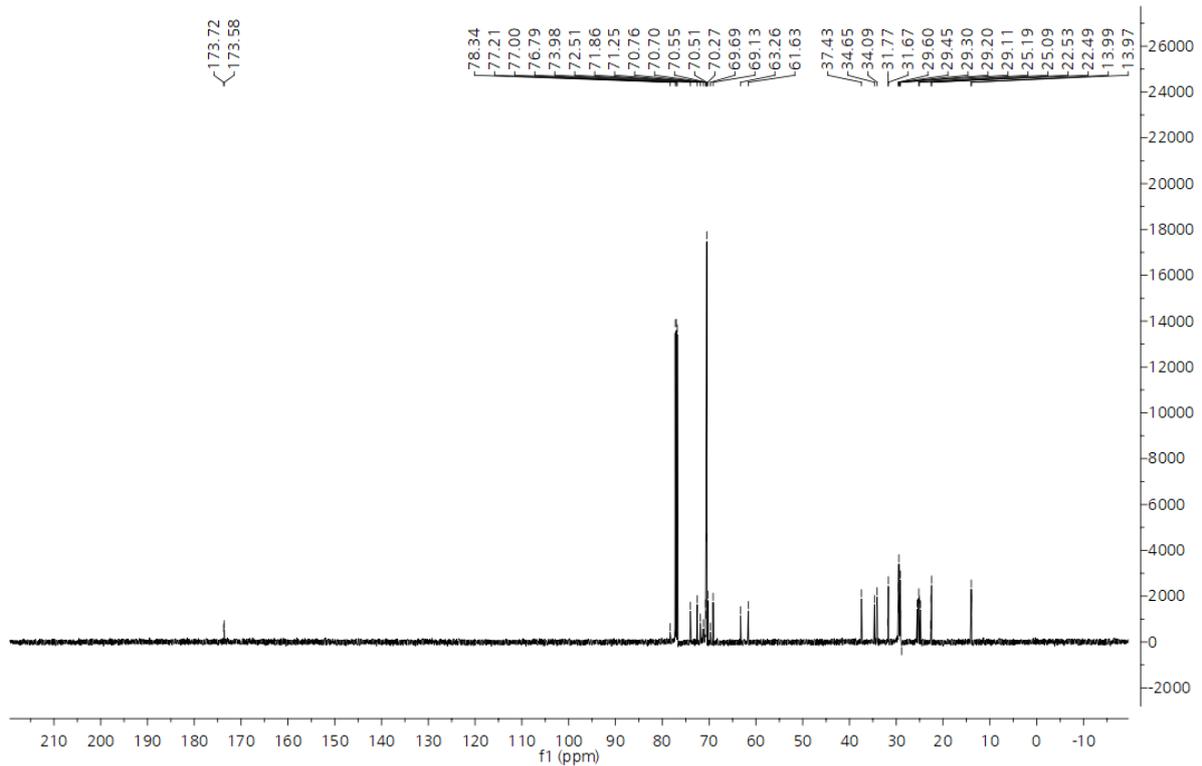


Abbildung 29: ^{13}C -NMR-Spektrum von PEG-20 h. R. in CDCl_3 . Es ist eine Signalüberlagerung durch Struktur­mischungen zu sehen. Typische Verschiebungen sind Struktur­merkmalen im Emulgatorgerüst zuzuordnen, wie Methylgruppen, Carbonylreste und Etherbindungen.

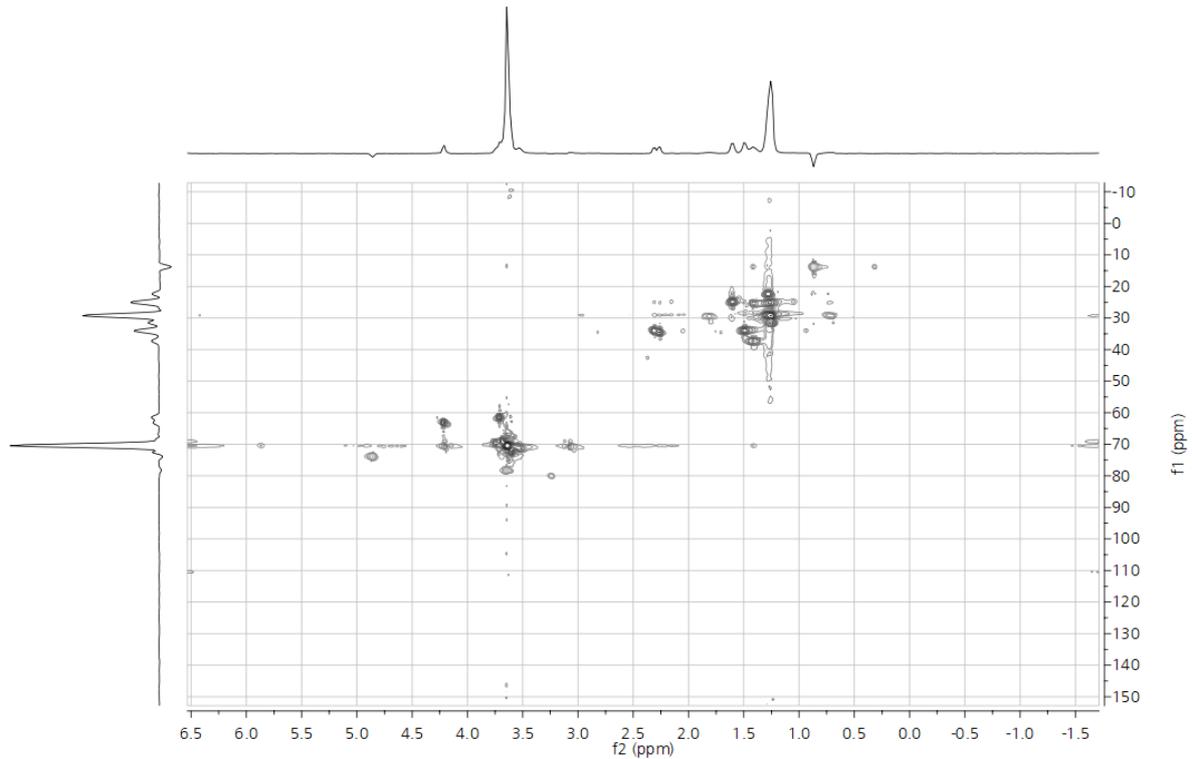


Abbildung 30: HSQC-NMR-Spektrum von PEG-20 h. R. in CDCl_3 . Es ist eine Signalüberlagerung durch Struktur­mischungen zu sehen. Die Kopplungen zwischen H- und C-Atomen bei signifikanter chem. Verschiebung bestätigen die Anwesenheit verschiedener Struktur­merkmale des Emulgators. Es sind alle Struktur­merkmale des Emulgators identifizierbar.

Folgende Signale bzw. Bänder sind mithilfe von spezifischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten folgenden Strukturmerkmalen zuzuordnen, wie Tabelle 14 bis Tabelle 17 zeigen [155, 156].

Tabelle 14: ^1H NMR von PEG-20 h. R. in $\text{CDCl}_3 = 7,26$ ppm. Das Spektrum zeigt alle Strukturmerkmale des hydrierten PEG-X Tricinoleins trotz starker Signalüberlagerung. Eine eindeutige Zuordnung war aufgrund der Signalüberlagerung nicht möglich.

| Position [ppm] | Signalart | Integration | J [Hz] | Zuordnung/ Strukturmerkmal |
|---------------------|-----------------------|-------------|---------------|--|
| 0,84; 0,85 und 0,86 | überlagert (d+s) | 6H | 6,77 | aliphatische Kopplung, $-\text{CH}_3$ |
| 1,22 und 1,24 | überlagert (d) | 46H | 10,15 | olefinische Kopplung, $-\text{CH}_2-$ |
| 1,38 und 1,39 | überlagert (d) | 4H | 8,72 | olefinische Kopplung, $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ |
| 1,47 | überlagert (s), | 4H | - | tertiär $-\text{CH}(\text{R})-$ |
| 1,57; 1,58 und 1,59 | überlagert (d oder t) | 4H | 6,2 und 6,72 | aliphatische Kopplung, tertiar $-\text{CH}(\text{R})-$ |
| 2,23; 2,24 und 2,26 | überlagert (d oder t) | 2H | 7,41 und 7,45 | aliphatische Kopplung, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}$ |
| 2,28; 2,29 und 2,30 | t | 2H | 7,5 | aliphatische Kopplung, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}$ |
| 3,50 bis 3,72 | überlagert (m) | etwa 62H | - | $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}$ |
| 4,18; 4,19 und 4,20 | überlagert (t) | 2H | 4,60 und 4,77 | $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}$ |
| 4,82; 4,83 und 4,84 | t | 1H | 6,13 und 6,07 | aliphatische Kopplung, $-\text{C}=\text{C}-$ |

Tabelle 15: COSY-NMR von PEG-20 h. R. in CDCl_3 . Es sind Kopplungen zwischen der PEG-Kette mit der Carbonylgruppe des Fettsäurerestes erkennbar, was für erfolgreiche Insertion von PEG-Gruppen zwischen die Glyceryl- und Fettsäuregruppen spricht. Weitere Kopplungen der PEG-Kette mit dem tertiären C-Atom des Glyceryls oder mit dem tertiären C-Atom des Hydroxystearatrestes sprechen zusätzlich für die erfolgreiche Insertion von PEG-Gruppen zwischen die Glyceryl- und Fettsäuregruppen oder die Veretherung an den Alkoholgruppen des Hydroxystearatrestes. Eine eindeutige Zuordnung war aufgrund der Signalüberlagerung nicht möglich.

| Position koppelnder Signale [ppm] | | vermutete Korrelation |
|-----------------------------------|---------------|---|
| 4,82 bis 4,84 | 1,47 | Kopplung der H-Atome an der Doppelbindung |
| 3,50 bis 3,72 | 4,18 bis 4,20 | Kopplung der PEG-Kette mit der Carbonylgruppe des Fettsäurerestes → spricht für erfolgreiche Insertion von PEG-Gruppen zwischen die Glyceryl- und Fettsäuregruppen |
| 3,50 bis 3,72 | 1,22 bis 1,24 | Kopplung von PEG-Ketten |
| 3,50 bis 3,72 | 2,23 bis 2,30 | Kopplung von PEG-Ketten |
| 2,23 bis 2,30 | 1,47 bis 1,59 | Kopplung der PEG-Kette mit dem tertiären C-Atom des Glyceryls oder mit dem tertiären C-Atom des Hydroxystearatrestes → spricht für eine erfolgreiche Insertion von PEG-Gruppen zwischen die Glyceryl- und Fettsäuregruppen oder die erfolgreiche Veretherung an der Alkoholgruppe |
| 1,57 bis 1,59 | 1,22 bis 1,24 | Kopplung eines tertiären C-Atoms mit einem olefinischen C-Atom im Hydroxystearatrest |
| 1,22 bis 1,24 | 0,84 bis 0,86 | Kopplung von einer CH_3 -Gruppe mit einer CH_2 -Gruppe des Hydroxystearatrestes |

Tabelle 16: ^{13}C -NMR von PEG-20 h. R. in $\text{CDCl}_3 = 77,0 \text{ ppm}$. Das Spektrum zeigt alle Strukturmerkmale des hydrierten PEG-X Triricinoleins trotz starker Signalüberlagerung. Eine eindeutige Zuordnung war aufgrund der Signalüberlagerung nicht möglich.

| Position [ppm] | Zuordnung/ Strukturmerkmal |
|-----------------|---|
| 13,97 bis 34,09 | -CH ₃ , -CH ₂ -, -CH<, R-CH ₂ -C=O, CH ₃ -C=O |
| 61,63 bis 70,55 | (R ₃ -)C-O- oder >CH-O- |
| 70,70 bis 78,34 | (R ₃ -)C-O- oder >CH-O- |
| 173,58 | R-COOR oder R-COOH |

Tabelle 17: HSQC-NMR von PEG-20 h. R. in CDCl_3 . Die Kopplungen der ^1H - und ^{13}C -Signale bestätigen das Vorliegen von Strukturmerkmalen, die dem hydrierten PEG-X Triricinoleins zugeordnet werden können. Eine eindeutige Zuordnung war aufgrund der Signalüberlagerung nicht möglich.

| Position koppelnder Signale [ppm] | bestätigt Vorliegen von: | |
|-----------------------------------|--------------------------|---|
| ^1H | ^{13}C | |
| 4,18 bis 4,20 | 61,63 bis 70,55 | -O-CH ₂ -R oder -CO-O-CH ₂ -R |
| 3,50 bis 3,72 | 61,63 bis 78,34 | -O-CH ₂ -R |
| 2,23 bis 2,30 | 34 | -O-CH ₂ -R oder R-CH ₂ -C=O |
| 1,47-1,59 | 25 und 34 | tertiäres C-Atom |
| 0,84 bis 1,24 | 25 und 30 | CH ₂ - und CH ₃ -Gruppen |

Der Ethoxylierungsgrad der PEG-Ketten war mittels NMR nicht zu bestimmen. Für genauere Bestimmungen der Struktur war die Anzahl der Signale bei allen Spektren zu hoch und die Überlagerung der Signale zu groß. Die chemische Verschiebung kann aufgrund der Verknäulung des Polymers verschieden ausfallen und zu ungenauen Ergebnissen führen.

Die NMR-Untersuchungen können, unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten, einen Anhaltspunkt für bestimmte Strukturmerkmale der enthaltenen Strukturmischungen und Hinweise auf Kopplungen geben. Die Kopplungen lassen Aussagen über die Lage der PEG-Ketten im Molekül zu. Durch die Signalüberlagerung ist eine eindeutige Zuordnung aber nicht möglich.

Es konnten alle Strukturmerkmale des hydrierten PEG-X Triricinoleins gefunden werden. Die Strukturmerkmale können auch anderen Strukturen zugewiesen werden, wie PEG-X; PEG-X hydriertes Ricinoleat; PEG-X hydriertes Monoricinolein oder PEG-X hydriertes Diricinolein.

Über das COSY-NMR konnte festgestellt werden, dass die Insertion der PEG-Ketten zwischen die Glyceryl- und Fettsäuregruppen erfolgreich war. Das PEG-X hydrierte Triricinolein liegt in der Strukturmischung mit Sicherheit vor, da eine Kopplungen im COSY-Spektrum zwischen der PEG-Kette und der Carbonylgruppe des Fettsäurerestes identifiziert sowie das Vorliegen von tertiären C-Atomen im HSQC-Spektrum bestätigt werden konnte. Eine Insertion der PEG-Ketten durch Veretherung der Alkoholgruppe ist nicht auszuschließen. Der Einfluss des Gesamtoxylierungsgrads auf die Stabilisierungsfähigkeiten der Emulgatoren wird eine größere Rolle spielen, als der Ort der PEG-Ketten-Insertion. Dementsprechend sind die Angaben der Hersteller über den Gesamtoxylierungsgrads des jeweiligen Emulgators sowie weitere Analysen zum Ethoxylierungsgrad der Emulgatoren relevanter.

MS-Analysen

PEG-20 h. R. wurde mittels ESI-MS (Time of Flight, TOF) über Direktinfusion im positiven Modus vermessen. Die Probenvorbereitung erfolgte am Fraunhofer UMSICHT, die Messungen wurden in Kooperation mit der Bergischen Universität Wuppertal im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Kirsch durchgeführt.

Es wurden 200 ml einer 10 mg/L Reinstwasser-Emulgator-Lösung angesetzt. 100 ml der Lösung wurden mit 10 mM (377 µL) Ameisensäure versetzt.

Es wurde ein Tunemix durchgeführt, darauf folgten die Messungen der jeweiligen Lösungen. Zur Messung wurden einige Mikroliter der Lösungen über eine Spritze direkt in das Gerät (MS micrOTOF Bruker, Bruker BioSpin GmbH, Ettlingen, Deutschland) injiziert. Folgende Parameter wurden für die Messung eingestellt:

Kapillare: 4500 V

Ende Plate Offset: -500 V

Scan Beginn und Ende: 100 m/z–6.000 m/z

Vernebler: 0,4 bar

Trockenheizer: 0 °C

Trockengas: 4.0 L/min

Umlenkventil: Abfall

Die Erstellung der Spektren erfolgte über die Software Bruker Compass DataAnalysis 4.2 (Bruker BioSpin GmbH, Ettlingen, Deutschland).

Der Tunemix und die Spektren der beiden Emulgatorlösungen sind in Abbildung 31 bis Abbildung 33 dargestellt.

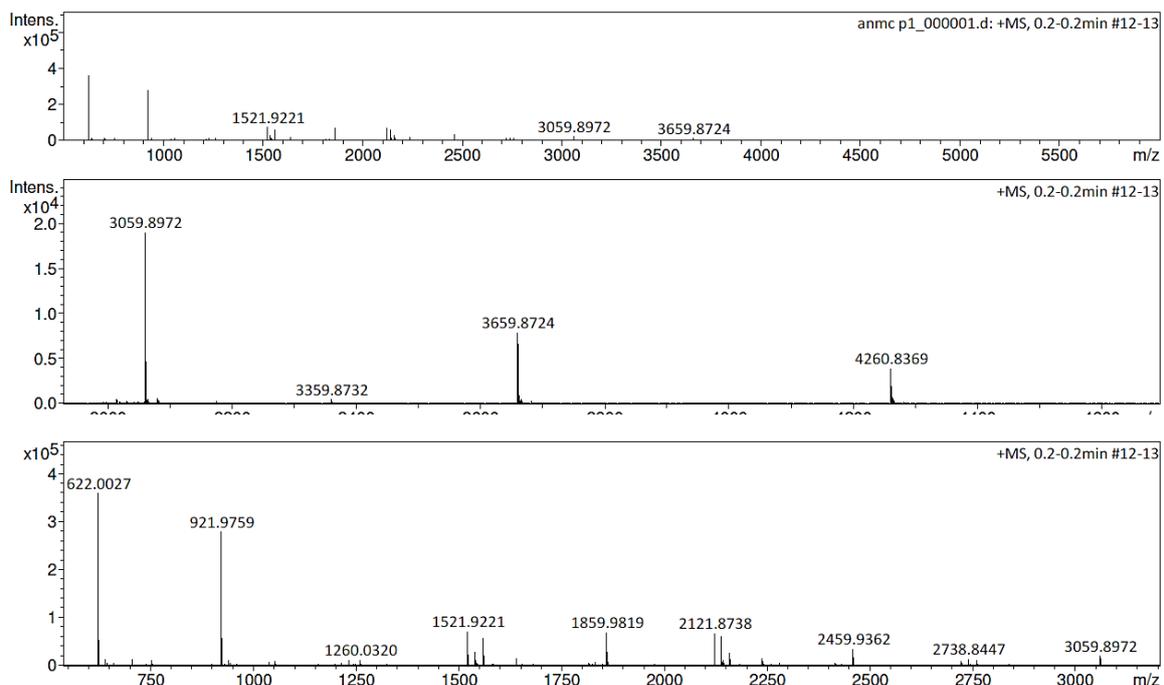


Abbildung 31: MS-TOF Tunemix zur Messung von PEG-20 h. R. in Wasser (mit Ameisensäure). Es ist zu sehen, dass das Gerät Massen bis über 4.000 Dalton erfasst.

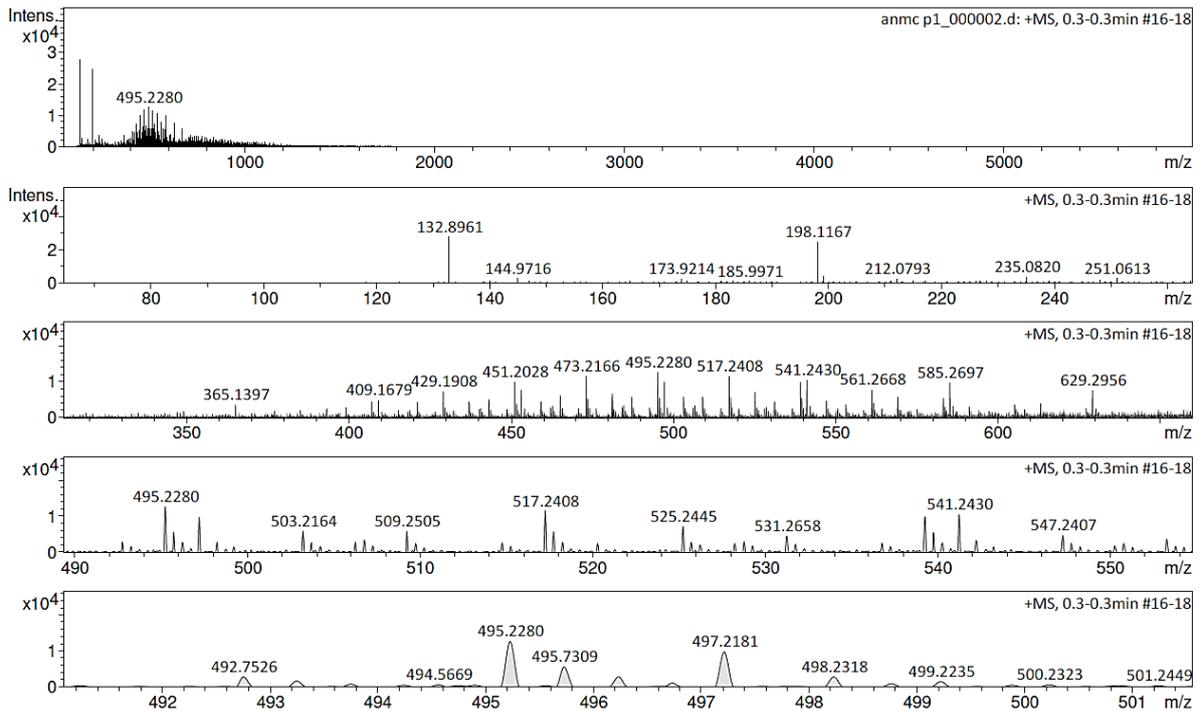


Abbildung 32: MS-TOF Messung von 10 mg/L PEG-20 h. R. in Reinstwasser. Die Isotopenpeaks liegen 0,5 Dalton auseinander, was auf doppelt geladene Ionen hindeutet. Die Probe zeigt ein Verteilungsmaximum bei etwa 1.000 m/z an. Der Abstand der Peakgruppierungen liegt oftmals bei 44 Dalton, was einer PEG-Gruppe entsprechen würde. Die überlagerten Signale deuten darauf hin, dass die Probe viele niedermolekulare Anteile enthält.

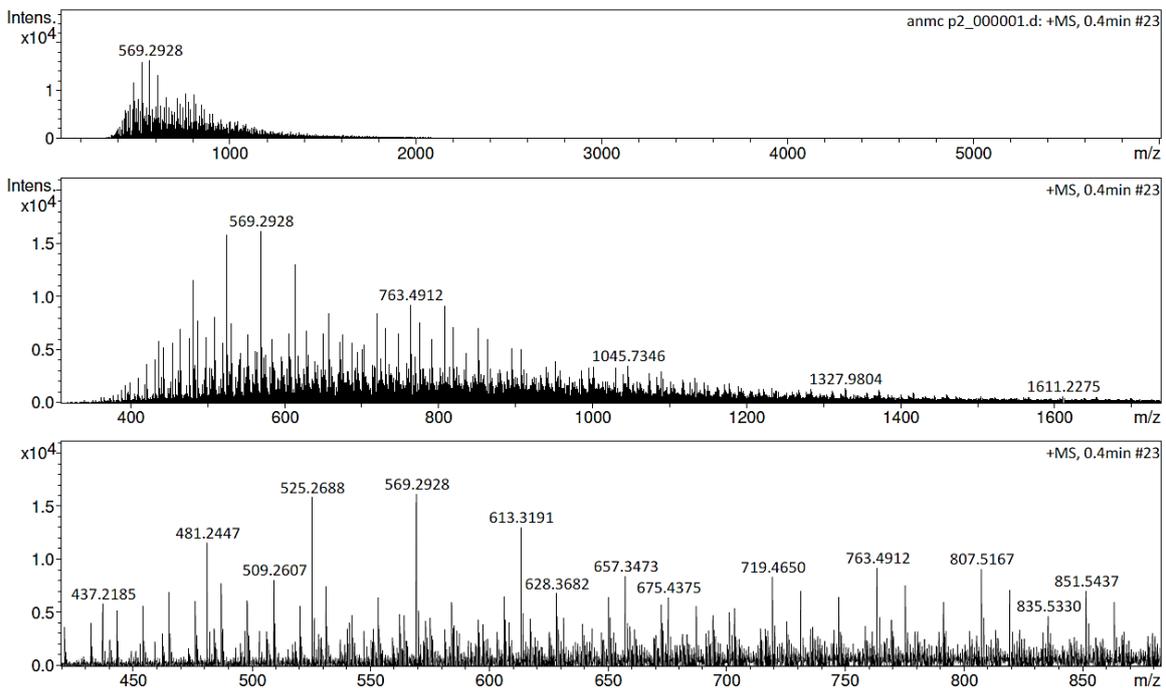


Abbildung 33: MS-TOF Messung von 10 mg/L PEG-20 h. R. in Reinstwasser mit 10 mM Ameisensäure. Die Isotopenpeaks liegen 0,5 Dalton auseinander, was auf doppelt geladene Ionen hindeutet. Die Probe zeigt zwei Verteilungsmaxima bei einem Maximum von etwa 1100 m/z und etwa 1600 m/z an. Der Abstand der Peakgruppierungen liegt oftmals bei 44 Da, was einer PEG-Gruppe entsprechen würde. Die überlagerten Signale deuten darauf hin, dass die Probe viele niedermolekulare Anteile enthält.

In dem Tunemix ist zu sehen, dass das Gerät Massen bis über 4.000 Dalton erfasst (vgl. Abbildung 31). Auffällig ist, dass die Isotopenpeaks 0,5 Dalton auseinanderliegen, was auf doppelt geladene Ionen hindeutet.

Eine charakteristische Zuordnung jedes einzelnen m/z Verhältnisses zu bestimmten Strukturen war aufgrund der hohen Anzahl an Signalen und der Überlagerung der Signale nicht möglich. Ein Aufschluss darüber, wo die Insertion der PEG-Ketten stattfand und wie hoch der Ethoxylierungsgrad der jeweiligen PEG-Kette war, war somit nicht möglich. Das Spektrum gibt aber einen ersten Überblick über die Molekülmassenverteilung der Struktur Mischung. Die Probe zeigt zwei Verteilungsmaxima bei einem Maximum von etwa 1.000 m/z und einem bei etwa 1600 m/z an. Die m/z Verhältnisse deuten unter Berücksichtigung der theoretischen, molaren Masse von PEG-20 h. R. von 1.820,53 g/mol am ehesten auf folgende Strukturen hin:

- m/z ~1.000: PEG-23; PEG-16 Ricinoleat;
PEG-14 Monoricinolein; PEG-8 Diricinolein;
PEG-2 Triricinolein
- m/z ~1.600: PEG-36; PEG-29 Ricinoleat;
PEG-27 Monoricinolein; PEG-21 Diricinolein;
PEG-15 Triricinolein

Der Abstand der Peakgruppierungen liegt oftmals bei 44 Dalton, was einer PEG-Gruppe (C_2H_4O) entsprechen würde. Aufgrund der vielen überlagerten Signale ist zu vermuten, dass die Probe viele niedermolekulare Anteile enthält. Signale bei 1.820 m/z, die dem hydrierten PEG-20 Triricinolein entsprechen würden, sind ebenfalls zu finden.

GPC-Analysen

Eine fundierte Charakterisierungsmöglichkeit von Struktur Mischungen ist die Gelpermeationschromatographie (GPC) zur Molmassenbestimmung und Analyse des Gesamtethoxylierungsgrades [157]. Die in Tabelle 13 angegebenen Emulgatoren wurden daher in Kooperation mit der PSS Polymer Standards Service GmbH (Mainz, Deutschland) mittels GPC (Agilent Infinity 1260, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) analysiert.

Es wurden VE-Wasser-Lösungen mit jeweils 5 Gew.% des jeweiligen Emulgators hergestellt. Die Lösungen wurden über einen 1- μ m-PTFE-Einmalfilter filtriert und zur Messung mit einem Autosampler injiziert. Als Eluent wurde Tetrahydrofuran verwendet. Das Injektionsvolumen betrug 20 μ L, die Flussrate 1,0 mL/min und die Temperatur 23 °C.

Die Kalibration erfolgte mit einem Polystyrol (PS) Standard im Trennbereich der Säulenkombination. PEG-X Rizinusöl-Standards existieren aufgrund des hohen Struktur Mischungsverhältnisses nicht. PS wurde als Standard für die Kalibration verwendet, da es der einzige verfügbare, polymere Standard war. Es existieren zwar PEG-Standards mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad, diese Standards standen zum Zeitpunkt der Messungen jedoch nicht zur Verfügung und ähneln auch nur bedingt den PEG-X Rizinusöl-Strukturen (nur die PEG-Gruppen sind strukturell vergleichbar, nicht das Triglyceridgerüst des Rizinusöls). Da der Polymeranteil der Emulgatoren nicht zu 100 % aus PS besteht, handelt es sich nicht um absolute Molmassenmittelwerte, sondern um „PS-Molmassenäquivalente“. Die Berechnung der Molmassenmittelwerte und deren Verteilung erfolgte mittels der Streifenmethode rechnergestützt basierend auf der PS Kalibrierung.

Die Strukturen der untersuchten Emulgatoren sind ähnlich und unterschieden sich maßgeblich durch den Ethoxylierungsgrad. Die GPC-Messungen sind aufgrund der ähnlichen Chemie der Emulgatoren, unter Berücksichtigung, dass es sich nicht um eine Absolutwertbestimmung handelt, untereinander vergleichbar.

Eine Zusammenfassung der sechs GPC-Spektren der Emulgator-Molmassenverteilungen ist in Abbildung 34 dargestellt.

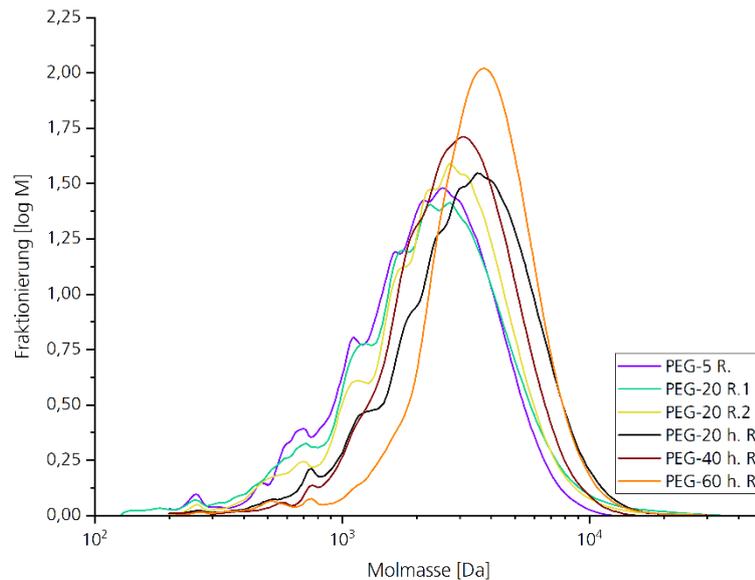


Abbildung 34: Fraktionierung [log M] in Abhängigkeit von der Molmasse [Da] unter Variation der Emulgatorstruktur (Molmassenverteilung von sechs Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie, bestimmt mittels GPC). Die Emulgatoren weisen eine große Strukturvariation mit Molekülmassen von etwa 250 Dalton bis 10.000 Dalton auf. Bis auf PEG-60 und PEG-40 h. R. zeigen alle Emulgatoren eine stufenweise Änderung der Molmassenverteilung bis zum Erreichen des Molmassenmaximums. Eine stufenweise Änderung der Molmassenverteilung bzw. die Zwischenmaxima sprechen für eine größere Anzahl an Nebenstrukturen, wie freien Fettsäuren.

Mithilfe der GPC kann für die Emulgatoren eine große Variation an Strukturen mit Molekülmassen von ca. 250 Dalton bis ca. 10.000 Dalton bestätigt werden. Die Verteilungen der Molmassen ist für alle Emulgatoren unterschiedlich, wie Abbildung 34 zeigt.

Bis auf das Spektrum für PEG-60 und PEG-40 h. R. zeigen alle GPC-Spektren der Emulgatoren eine stufenweise Änderung der Molmassenverteilung bis zum Erreichen des Molmassenmaximums. Eine stufenweise Änderung der Molmassenverteilung bzw. die Zwischenmaxima sprechen für eine größere Anzahl an Nebenstrukturen, wie freien Fettsäuren, die eine kleinere Molmasse aufweisen als das ethoxylierte Triglycerid. PEG-40 und PEG-60 h. R. besitzen keine Zwischenmaxima in ihrer Molmassenverteilung bzw. eine stufenweise Änderung der Molmassenverteilung, was dafür spricht, dass die Anzahl an Nebenstrukturen mit niedriger Molmasse im Vergleich zu den anderen Emulgatoren geringer ist. Die Emulgatoren von Sabo (PEG-40 und PEG-60 h. R.) zeigen jeweils nur ein Maximum in ihren Molmassenverteilungskurven und scheinen demnach einen höheren Reinheitsgrad und hauptsächlich die vom Hersteller angegebenen Strukturen (PEG-40 und 60 hydriertes Triricinolein) im Produkt aufzuweisen.

Die zahlenmittlere Molmasse M_n , die gewichtsmittlere Molmasse M_w , die am häufigsten vorkommende Masse innerhalb der Molekulargewichtsverteilung M_p , die durchschnittliche Masse eines Polymers M_z , wobei größere Moleküle stärker gewichtet werden als bei M_w und die Polydispersität P der Emulgatoren aus Abbildung 34 sind gemeinsam mit den theoretisch berechneten Molekulargewichten in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18: Verschiedene Molekulargewichte theoretisch berechnet und mittels GPC bestimmt für sechs unterschiedliche Emulgatoren. Für alle Emulgatoren ist die mittels GPC bestimmte molekulare Masse größer die jeweils theoretisch berechnete Masse, wenn M_p und $M_{theo.}$ verglichen werden. Der Unterschied von M_p und $M_{theo.}$ ist für PEG-20 h. R. am größten, was für ein größeres Strukturmischungsverhältnis spricht.

| Bezeichnung des Emulgators | Summenformel | $M_{theo.}$ [Da] | M_n [Da] | M_w [Da] | M_z [Da] | M_p [Da] | P |
|----------------------------|------------------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------|
| PEG-5 R. | $C_{67}H_{124}O_{14}$ | 1.153,69 | 1.610 | 2.520 | 3.500 | 2.250 | 1,57 |
| PEG-20 R.1 | $C_{97}H_{184}O_{29}$ | 1.814,48 | 1.600 | 2.850 | 4.820 | 2.260 | 1,78 |
| PEG-20 R.2 | $C_{97}H_{184}O_{29}$ | 1.814,48 | 1.880 | 2.950 | 4.390 | 2.740 | 1,57 |
| PEG-20 h. R. | $C_{97}H_{190}O_{29}$ | 1.820,53 | 2.420 | 3.700 | 5.070 | 3.540 | 1,53 |
| PEG-40 h. R. | $C_{137}H_{270}O_{49}$ | 2.701,58 | 2.340 | 3.250 | 4.240 | 3.080 | 1,39 |
| PEG-60 h. R. | $C_{177}H_{350}O_{69}$ | 3.582,63 | 2.970 | 4.020 | 5.070 | 3.740 | 1,35 |

PEG-5 R. und PEG-20 R.1 zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf und haben vergleichbare zahlenmittlere Molmassen sowie Kurvenmaxima. Der M_w - und der M_z -Wert ist bei PEG-20 R.1 höher als bei PEG-5 R., was darauf hindeutet, dass PEG-20 R.1 mehr Moleküle mit größerer Struktur aufweist. Ein Vergleich der PEG-20 R.s von verschiedenen Herstellern (Wall-Chemie und Aoki Oil Industrial) zeigt Unterschiede im Molmassenverhältnis. Im Durchschnitt sind die Polymermoleküle von PEG-20 R.1 leichter als die Moleküle von PEG-20 R.2, wie M_n und M_w zeigen. Die Verteilung von PEG-20 R.2 ist geringfügig enger und die Polydispersität geringer als von PEG-20 R.1, was dafür spricht, dass PEG-20 R.2 ein geringeres Strukturmischungsverhältnis aufweist und damit reiner ist als PEG-20 R.1. Die Reinheit und das Strukturmischungsverhältnis sind abhängig von der Rohstoffquelle des Rizinusöls, dem Herstellungsprozess und der anschließenden Aufreinigung (vgl. Kapitel 4.3, Seite 56 f.). Der hydrierte Emulgator (PEG-20 h. R.) weicht stark von den beiden unhydrierten Emulgatoren (PEG-20 R.1 und PEG-20 R.2) ab. Die Molmassen sind größer und stehen nicht im Verhältnis mit der Hydrierung der Doppelbindungen. Die Abweichungen im Molmassengewicht sind daher auf den Hersteller und dessen Rohstoffquelle zurückzuführen.

Wie bereits in Abbildung 34 beobachtet, sind die Emulgatoren von Sabo (PEG-40 und PEG-60 h. R.) am reinsten, zu erkennen an der engen Verteilung und der niedrigen Polydispersität. PEG-60 h. R. besitzt mit dem höchsten EO-Anteil, wie zu erwarten, die größte Molmasse.

Für alle Emulgatoren ist die mittels GPC bestimmte molekulare Masse größer als die jeweils theoretisch berechnete Masse, wenn M_p und $M_{theo.}$ verglichen werden. Die Unterschiede zwischen der theoretischen und der bestimmten Molmasse sind in erster Linie auf die Kalibration mit dem PS-Standard zurückzuführen. Die Struktur des Standards entsprach nicht der Struktur des Emulgators, wodurch es bei der Auswertung der GPC-Spektren zu Abweichungen mit der theoretischen Molmasse kommen kann.

Einen geringen Einfluss wird zudem die Ethoxylierung des Triglycerids der Rizinolsäure haben, welche über die stöchiometrische Zugabe von Ethylenoxid bestimmt wird. Es ist möglich, dass manche Triglyceride nicht reagieren und stattdessen die Ethoxylierungsreaktion an einem Triglycerid fortgesetzt wird, was zur Verlängerung der PEG-Kette und damit zu einer höheren Molmasse führt.

Neben dem ethoxylierten Triglycerid (PEG-X Triricinolein) könnten auch freie Fettsäuren, PEG-X, PEG-X Ricinoleat, PEG-X Monoricinolein oder PEG-X Diricinolein die entsprechende Molekülmasse M_p bzw. $M_{theo.}$ des jeweiligen Emulgators aufweisen. Die Signale dieser Strukturen könnten sich überlagern und zu einer erhöhten Intensität im Diagramm führen.

Das PEG-17 Monoricinolein und das PEG-11 Diricinolein besitzen beispielsweise die gleiche theoretische Molmasse wie das PEG-5 Triricinolein von etwa 1.150 Dalton. Es ist möglich, dass kein PEG-5 Triricinolein in der Mischung vorliegt und sich stattdessen die Signale für das PEG-17 Monoricinolein und das PEG-11 Diricinolein überlagern. So wäre in Summe die Anzahl an ethoxylierten Mono- und Diglyceriden in der Mischung größer als die Anzahl der PEG-5 Triglycerid-Strukturen. Eine Unterscheidung der Struktursignale bei einer möglichen Signalüberlagerung ist mittels GPC nicht möglich.

Wird M_p mit M_{theo} in Beziehung gesetzt und wird davon ausgegangen, dass die ermittelten M_p -Maxima jeweils den PEG-X Triricinolein Strukturen entsprechen, kann die Verschiebung durch den PS-Standard berücksichtigt werden. Die kleineren Maxima, die einen stufenweisen Anstieg der Molmasse für PEG-5 bis 20 (h.) R. in Abbildung 34 zeigen, können dann wie folgt interpretiert werden:

- PEG-5 R.: $M_p = 2.250 \text{ Dalton} \cong M_{theo} \approx 1.150 \text{ Dalton}$
 - $M_{p/Stufe} \sim 260 \text{ Dalton} \cong M_{theo} \approx 135 \text{ Dalton}$: PEG-3
 - $M_{p/Stufe} \sim 480 \text{ Dalton} \cong M_{theo} \approx 245 \text{ Dalton}$: PEG-5 oder freie Fettsäuren
 - $M_{p/Stufe} \sim 700 \text{ Dalton} \cong M_{theo} \approx 360 \text{ Dalton}$: PEG-8; PEG-9 Ricinoleat; Monoricinolein
 - $M_{p/Stufe} \sim 1.150 \text{ Dalton} \cong M_{theo} \approx 590 \text{ Dalton}$: PEG-13; PEG-6 Ricinoleat; PEG-5 Monoricinolein
 - $M_{p/Stufe} \sim 1.600 \text{ Dalton} \cong M_{theo} \approx 820 \text{ Dalton}$: PEG-18; PEG-12 Ricinoleat; PEG-10 Monoricinolein; PEG-4 Diricinolein

- PEG-20 R.1: $M_p = 2.260 \text{ Dalton} \cong M_{theo} \approx 1.815 \text{ Dalton}$
 - $M_{p/Stufe} \sim 260 \text{ Dalton} \cong M_{theo} \approx 210 \text{ Dalton}$: PEG-4
 - $M_{p/Stufe} \sim 710 \text{ Dalton} \cong M_{theo} \approx 570 \text{ Dalton}$: PEG-12; PEG-6 Ricinoleat; PEG-4 Monoricinolein
 - $M_{p/Stufe} \sim 1.250 \text{ Dalton} \cong M_{theo} \approx 1.005 \text{ Dalton}$: PEG-22; PEG-16 Ricinoleat; PEG-14 Monoricinolein; PEG-8 Diricinolein; PEG-2 Triricinolein
 - $M_{p/Stufe} \sim 1.810 \text{ Dalton} \cong M_{theo} \approx 1.455 \text{ Dalton}$: PEG-32; PEG-26 Ricinoleat; PEG-24 Monoricinolein; PEG-18 Diricinolein; PEG-11 Triricinolein
 - $M_{p/Stufe} \sim 2.700 \text{ Dalton} \cong M_{theo} \approx 2.170 \text{ Dalton}$: PEG-49; PEG-42 Ricinoleat; PEG-40 Monoricinolein; PEG-34 Diricinolein; PEG-28 Triricinolein

- PEG-20 R.2: $M_p = 2.740 \text{ Dalton} \cong M_{\text{theo}} \approx 1.815 \text{ Dalton}$
 - $M_{p/\text{Stufe}} \sim 260 \text{ Dalton} \cong M_{\text{theo}} \approx 170 \text{ Dalton}$: PEG-3
 - $M_{p/\text{Stufe}} \sim 700 \text{ Dalton} \cong M_{\text{theo}} \approx 460 \text{ Dalton}$: PEG-10; PEG-3 Ricinoleat; PEG-2 Monoricinolein
 - $M_{p/\text{Stufe}} \sim 1.150 \text{ Dalton} \cong M_{\text{theo}} \approx 760 \text{ Dalton}$: PEG-17; PEG-10 Ricinoleat; PEG-8 Monoricinolein; PEG-2 Diricinolein
 - $M_{p/\text{Stufe}} \sim 1.810 \text{ Dalton} \cong M_{\text{theo}} \approx 1.200 \text{ Dalton}$: PEG-27; PEG-20 Ricinoleat; PEG-18 Monoricinolein; PEG-12 Diricinolein; PEG-6 Triricinolein
 - $M_{p/\text{Stufe}} \sim 2.300 \text{ Dalton} \cong M_{\text{theo}} \approx 2.520 \text{ Dalton}$: PEG-34; PEG-27 Ricinoleat; PEG-25 Monoricinolein; PEG-19 Diricinolein; PEG-13 Triricinolein

- PEG-20 h. R.: $M_p = 3.540 \text{ Dalton} \cong M_{\text{theo}} \approx 1.820 \text{ Dalton}$
 - $M_{p/\text{Stufe}} \sim 260 \text{ Dalton} \cong M_{\text{theo}} \approx 135 \text{ Dalton}$: PEG-3
 - $M_{p/\text{Stufe}} \sim 730 \text{ Dalton} \cong M_{\text{theo}} \approx 375 \text{ Dalton}$: PEG-8; PEG hydriertes Ricinoleat oder freie Fettsäuren
 - $M_{p/\text{Stufe}} \sim 1.250 \text{ Dalton} \cong M_{\text{theo}} \approx 640 \text{ Dalton}$: PEG-14; PEG-7 hydriertes Ricinoleat; PEG-6 hydriertes Monoricinolein
 - $M_{p/\text{Stufe}} \sim 1.850 \text{ Dalton} \cong M_{\text{theo}} \approx 950 \text{ Dalton}$: PEG-21; PEG-14 hydriertes Ricinoleat; PEG-13 hydriertes Monoricinolein; PEG-6 hydriertes Diricinolein; PEG hydriertes Triricinolein
 - $M_{p/\text{Stufe}} \sim 2.500 \text{ Dalton} \cong M_{\text{theo}} \approx 1.285 \text{ Dalton}$: PEG-29; PEG-22 hydriertes Ricinoleat; PEG-20 hydriertes Monoricinolein; PEG-14 hydriertes Diricinolein; PEG-7 hydriertes Triricinolein
 - $M_{p/\text{Stufe}} \sim 3.000 \text{ Dalton} \cong M_{\text{theo}} \approx 1.540 \text{ Dalton}$: PEG-35; PEG-28 hydriertes Ricinoleat; PEG-26 hydriertes Monoricinolein; PEG-20 hydriertes Diricinolein; PEG-13 hydriertes Triricinolein

Die Auflistung zeigt eine Abschätzung der Strukturen, die bei dem jeweiligen Maximum vorkommen können. Die Molmassen der unteren M_p -Stufen deuten darauf hin, dass bei jedem Emulgator niedermolekulare Strukturen vorhanden sind, was mit den MS-Analysen übereinstimmt. Eine absolute Aussage über die Strukturverteilung ist aus den beschriebenen Gründen der Signalüberlagerung nicht möglich.

Fazit

Anhand der Analysen konnte bestätigt werden, dass es sich bei allen verwendeten Emulgatoren um Strukturmischungen handelt. Aufgrund der Strukturmischungen kam es bei allen Analysen zu Signalüberlagerungen, was eine exakte Strukturaufklärung unmöglich machte. Die jeweiligen Signale, die auf die PEG-X (hydrierten) Triricinolein Strukturen hinweisen, konnten jedoch bei allen Analysen wiedergefunden werden.

Die NMR-Analysen bestätigten, dass die Insertion von PEG-Ketten in das Glycerolgerüst stattgefunden haben muss. Der Ethoxylierungsgrad wird aber einen größeren Einfluss auf die Emulsion haben als der Ort, an dem die Insertion der PEG-Ketten stattgefunden hat.

Für den weiteren Untersuchungsverlauf ist weiterhin von einer Strukturmischung mit einer dominierenden Anzahl an Triglycerid-Molekülen auszugehen, die einen mittleren Ethoxylierungsgrad, wie er vom Hersteller angegeben wurde, aufweisen. Es wird berücksichtigt, dass die Breite der Verteilung der Strukturmischung im Produkt abhängig von dem Syntheseweg des Herstellers und den verwendeten Rohstoffquellen (Herkunft des Rizinusöls, vgl. Kapitel 4.3) ist. Die Emulgierfähigkeit kann in Abhängigkeit von der Strukturverteilung in der Mischung variieren, wobei sich die Abhängigkeit der Emulgierfähigkeit von der Strukturverteilung mit sinkendem EO-Grad erhöht, da sich das Verhältnis der PEG-Gruppen zu der Triglycerid-Struktur bei niedrigen EO-Graden proportional stärker ändert. Der Unterschied in der Emulgierfähigkeit von Emulgatoren, die einen mittleren EO-Grad von 5 bzw. 10 aufweisen, ist daher größer als der Unterschied in der Emulgierfähigkeit von Emulgatoren, die einen mittleren EO-Grad von 1.000 bzw. 2.000 aufweisen.

Für etwaige Berechnungen, bei denen die Molmasse nötig ist, wird die theoretische Molekülmasse verwendet, die sich aus der Summenformel des ethoxylierten Triglycerids ergibt.

4.4.2 UNTERSUCHUNGEN ZUM VERHALTEN DER EMULGATOREN IN DER WASSER/DME-EMULSION MITTELS MIKROSKOPIE

Es wurden Wasser/DME-Emulsionen mit einem Digitalmikroskop analysiert, um den Einfluss der ausgewählten Emulgatoren auf die Tropfenbildung hinsichtlich Tropfengröße und Homogenität in Abhängigkeit von der Zeit zu untersuchen.

Für Untersuchungen der Kältespray-Emulsionen durch Digitalmikroskopie wurden Emulsionen aus den Grundkomponenten (VE-Wasser/DME/Emulgator) in den gläsernen Experimentierbehältern, wie für die Sprüh- und Stabilisierungstests beschrieben, hergestellt. Die Konzentrationen der Grundkomponenten betragen jeweils 5 Gew.% Emulgator in der Wasserphase, 25 Gew.% VE-Wasser und 74 Gew.% DME.

Da die Emulsionen unter Druck standen, konnten sie nicht auf einen Objektträger aufgetragen werden, sondern wurden mittels horizontaler Ausrichtung des Mikroskops innerhalb der Experimentierbehälter untersucht. Die Experimentierbehälter sind zylindrisch aufgebaut, was die Fokussierung erschwerte.

Bei der Untersuchung der Emulsion in einem Zylinderobjektiv befand sich der Schärfepunkt nur am Scheitelpunkt der gekrümmten Oberfläche, an der eine präzise Fokussierung gewährleistet war. In dem Zylinder ist keine Monoschicht an Tropfen analysierbar, die Tropfen haben sich teilweise überlagert, was zu einer Trübung und zu einer Beeinträchtigung der Bildqualität führte. Die Untersuchungen wurden mit dem Digitalmikroskop (VHX-6000, KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland) bei einer 150-fachen Vergrößerung durchgeführt.

Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 35 dargestellt.

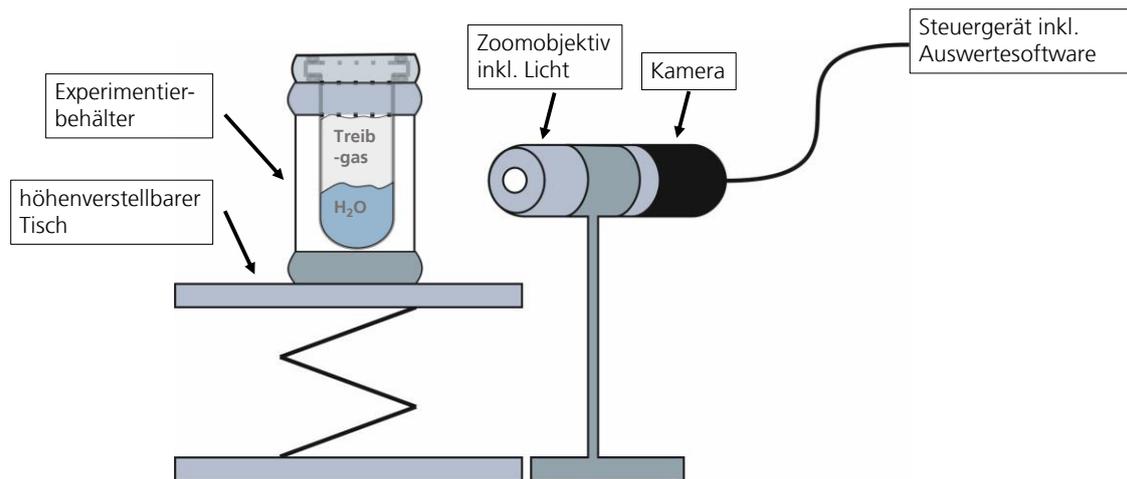


Abbildung 35: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur mikroskopischen Untersuchung der Emulsionen mittels Keyence VHX-6000 in horizontaler Ausrichtung. Um nach der Emulgierung durch Aufschütteln eine sofortige Fokussierung und Tiefenschärfe zu erreichen, wurde der Fokus vor jeder Messung gesucht und die Position des Experimentierbehälters markiert. Bei erneuter Emulgierung war der Behälter nach wenigen Sekunden im Fokus.

Um nach der Emulgierung durch Aufschütteln eine sofortige Fokussierung und Tiefenschärfe zu erreichen, wurde der Fokus vor jeder Messung ermittelt und die Position des Experimentierbehälters markiert. Bei erneuter Emulgierung war der Behälter nach wenigen Sekunden im Fokus.

Es wurden Videos von 1 Sekunde bis 230 Sekunden nach Emulgierung aufgenommen, aus denen alle 10 Sekunden ein Bild mit einer Auflösung von 1600x1200 Pixel erstellt wurde. Der Kontrast der Bilder musste im Anschluss über die Software Adobe Photoshop 2023 (Adobe Inc., San José, USA) angepasst werden.

Der Durchmesser der Emulsionstropfen wurde für jedes Bild mit der Software VHX-H1M1 (KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland) bestimmt. Die Berechnungen der mittleren Tropfendurchmesser erfolgten mit Microsoft Excel (Microsoft Corporation, Redmond, USA).

Eine automatisierte Auswertung über eine Software aller im Bild sichtbaren Tropfen war nicht möglich, da die Bildqualität aufgrund der zylindrischen Objektträger nicht ausreichte. Die Tropfengrößenverteilung ist damit keine Absolutbestimmung. Die manuell durchgeführte Auswahl der Tropfen zur softwaregestützten Bestimmung der Tropfengröße ermöglicht eine Einschätzung über die Tropfengrößenverteilung der jeweiligen Emulsion.

In Abbildung 36 sind exemplarisch ausgewählte Mikroskopie-Aufnahmen der Emulsion, die durch PEG-20 h. R. stabilisiert wurde, dargestellt. Anhand der Aufnahmen sind der Tropfendurchmesser und die Homogenität der Emulsion in Abhängigkeit von der Zeit abzuschätzen.

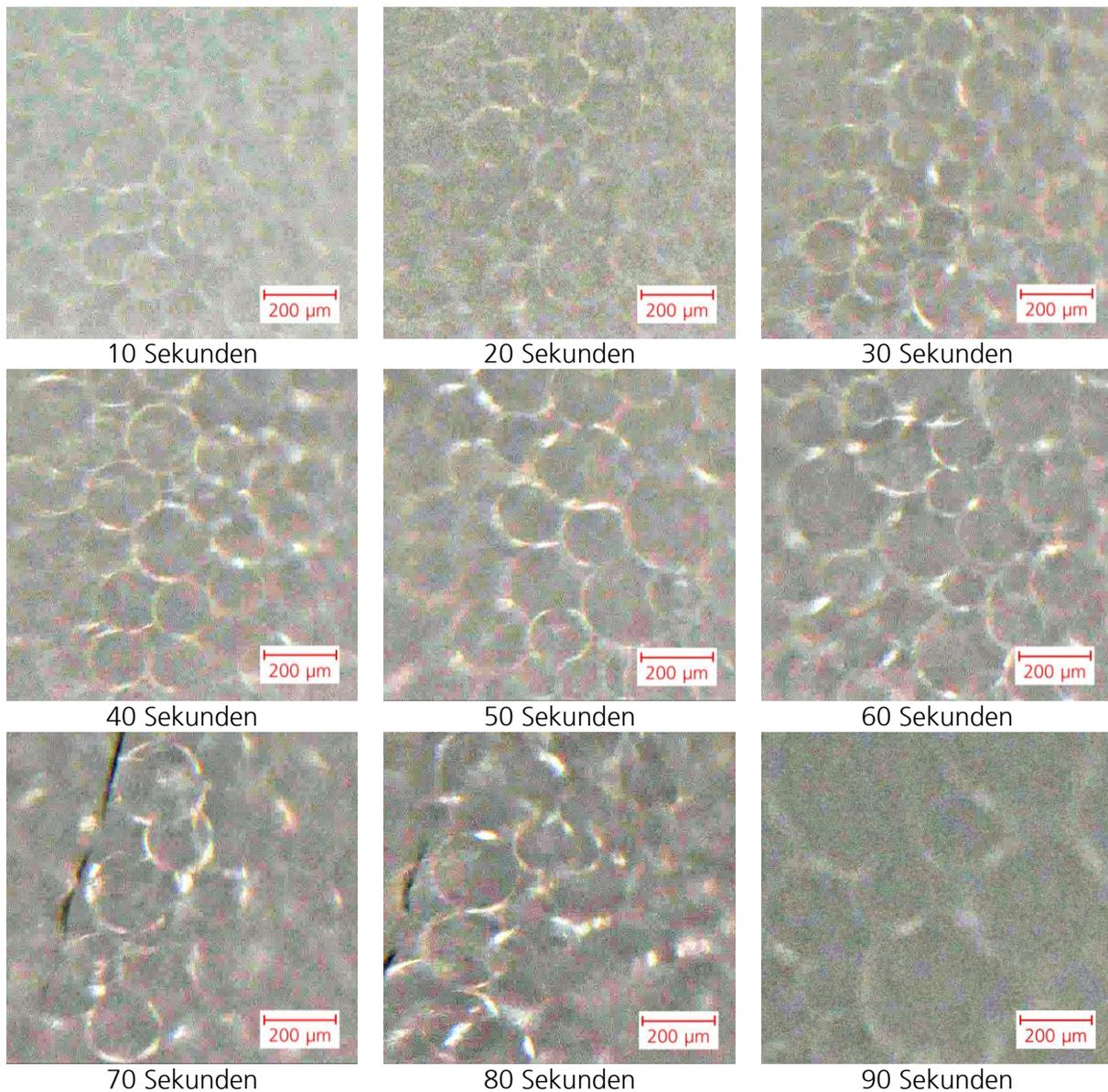


Abbildung 36: Ausgewählte Aufnahmen der digitalen Mikroskopie von 5 Gew.% PEG-20 h. R. in der Wasserphase der Wasser/DME-Emulsion in Abhängigkeit von der Zeit. Die Tropfengröße erhöht sich in Abhängigkeit von der Zeit. Die Tropfengrößenverteilung wird mit Anstieg des Durchmessers inhomogener.

Wie die Aufnahmen in Abbildung 36 zeigen, steigt der Tropfendurchmesser in Abhängigkeit von der Zeit kontinuierlich an. Zu Beginn ist die Tropfengrößenverteilung sehr homogen, ab etwa 40 Sekunden nimmt die Inhomogenität der Tropfengrößenverteilung in Abhängigkeit von der Zeit zu. Die Emulsion bricht im Mittel nach etwa 90 Sekunden.

Die Abschätzung des mittleren Tropfendurchmessers in Abhängigkeit von der Zeit für alle sechs Emulgatoren ist in Abbildung 37 dargestellt. Aus Übersichtsgründen sind die Fehlerbereiche nicht dargestellt. Diese lagen bei 17 µm bis 324 µm.

Über die Fehlerbereiche bzw. Abweichungen der Emulsions-Tropfendurchmesser kann die Homogenität der Tropfengrößenverteilung beurteilt werden. Je höher die Abweichung, desto größer die Inhomogenität der Tropfengrößenverteilung zum Zeitpunkt x. Die Abweichungen des Tropfendurchmessers in Abhängigkeit von der Zeit sind in Prozent in Tabelle 20 im Anhang gelistet (siehe Kapitel 6.3.4).

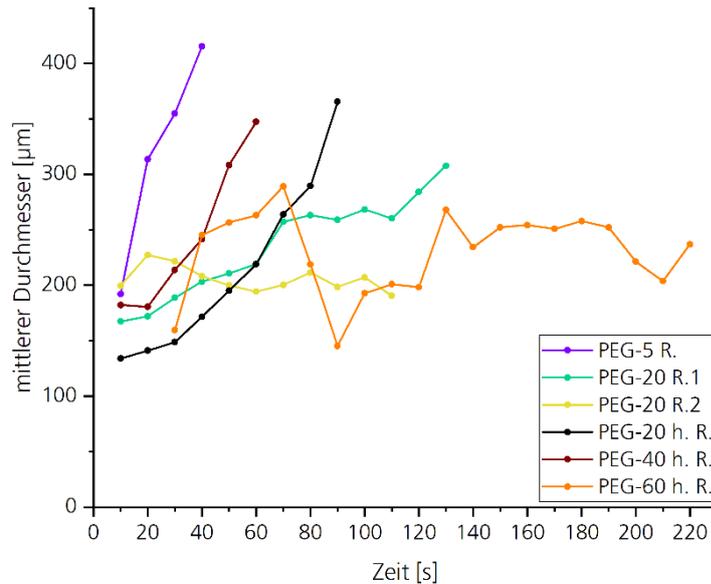


Abbildung 37: Mittlerer Tropfendurchmesser [µm] in Abhängigkeit von der Zeit [s] unter Variation der Emulgatorstruktur. Vergleich der mittleren Tropfendurchmesser der Wasser/DME-Emulsionen. Digitalmikroskopie, 150-fache Vergrößerung. Jeweils 5 Gew.% Emulgator in der Wasserphase. PEG-20 h. R. zeigt im Vergleich zu den anderen Emulgatoren den kontinuierlichsten und längsten Anstieg des Tropfendurchmessers mit der Zeit.

Anhand des zeitlichen Verlaufs in Abbildung 37 kann der Zeitpunkt der Phasentrennung abgeschätzt werden. Generell ist zu beobachten, dass es bei allen Wasser/DME-Emulsionen zu einer Phasentrennung kommt, wenn der Tropfendurchmesser über 400 µm beträgt. Anhand der Bilder kann der Brechungsmechanismus als eine Mischung aus Koaleszenz und Sedimentation interpretiert werden. Die kleinen Wassertropfen vereinigen sich zu größeren Tropfen, die anschließend aufgrund des Dichteunterschieds von Wasser und DME zu Boden sinken, wo sich eine klare Wasserphase bildet. Bei allen Emulsionen war nach etwa 20 Sekunden eine größere Dynamik erkennbar, die etwa 15 Sekunden anhielt. In dieser Zeit wird es zu kinetischen Prozessen gekommen sein, die die Phasentrennung beeinflussten. Die Tropfen wanderten mit einer größeren Geschwindigkeit und vereinigten sich zu größeren Tropfen. Anschließend sank die Geschwindigkeit der Tropfenvereinigung mit der Tropfengröße, bis die Emulsion schließlich brach.

Bei Einsatz von PEG-5 R. zur Stabilisierung der Wasser/DME-Emulsion ist ein stetiger Anstieg des Tropfendurchmessers zu beobachten, bis die Emulsion nach etwa 40 Sekunden bricht. Der mittlere Tropfendurchmesser der Emulsion, die mit PEG-5 R. stabilisiert wurde, nimmt am schnellsten zu und bricht am schnellsten. Das Ergebnis steht im Einklang mit allen weiteren Untersuchungsergebnissen. Die Emulgierfähigkeit des Emulgators ist aufgrund des niedrigen Ethoxylierungsgrads und der geringen Hydrophilie in dem polaren Wasser/DME-System begrenzt. Zudem wird bei kurzer Kettenlänge die Annäherung der Emulsionstropfen aus sterischen Gründen begünstigt sein, wie die Stabilisierungs- und Sprühscreenings bereits nahelegten. Die Annäherung der Emulsionstropfen begünstigt Koaleszenz.

Im Vergleich von PEG-20 R.1 und PEG-20 R.2 zeigt sich, welchen Einfluss die Bezugsquelle auf die Emulsionseigenschaften hat. Die Tropfengrößenverteilung der Emulsion, die mit PEG-20 R.1 stabilisiert wurde, ist homogener und steigt in Abhängigkeit von der Zeit kontinuierlicher an als die Emulsion, die mit PEG-20 R.2 stabilisiert wurde. Die Emulsion mit PEG-20 R.1 ist etwa 20 Sekunden länger stabil als die Emulsion mit PEG-20 R.2.

Der Tropfendurchmesser der Emulsion, die mit PEG-20 R.2 stabilisiert wurde, ist im Mittel in Abhängigkeit von der Zeit ähnlich, dies liegt jedoch an der höheren Inhomogenität der Tropfengrößenverteilung, die einen Einfluss auf die Berechnung des mittleren Tropfendurchmessers hat (siehe Abweichungen in Tabelle 20, Kapitel 6.3.4). PEG-20 R.1 weist eine größere Strukturvariation auf. Eine Erklärung wäre, dass der Emulgator mit einem höheren Strukturmischungsverhältnis eine größere Anzahl von Molekülen mit einem höheren Polaritätsniveau enthält. Diese Moleküle sollten sich aufgrund ihrer Polarität besser in dem polaren Wasser/DME-System lösen können und somit eine erhöhte Adsorption an der Phasengrenzfläche bewirken.

Die effektivste Stabilisierung wurde durch PEG-20 h. R. realisiert. Die Emulsion ist etwa 90 Sekunden stabil. Die Tropfengröße steigt stetig in Abhängigkeit von der Zeit an, wobei durch den Phasentrennungsprozess die Inhomogenität der Tropfengrößen steigt (vgl. Abbildung 36). Diese Kontinuität wird im Zusammenhang mit der Länge, in der die Emulsion stabil bleibt, nur für das PEG-20 h. R. beobachtet. Der Emulgator besitzt eine höhere Flexibilität aufgrund der hydrierten Doppelbindungen und eine scheinbar ausreichende Polarität durch das Verhältnis der hydrophilen PEG-Ketten zu den vorzugsweise hydrophoben Stearat-Seitenketten. Die Adsorption an der Grenzfläche könnte für PEG-20 h. R. durch seine Struktur in dem polaren Wasser/DME-System somit effektiver sein als für die anderen Emulgatoren.

Emulsionen, die mit PEG-40 h. R. stabilisiert wurden zeigen zwar eine homogene Tropfengrößenverteilung, bei denen die Tropfengröße kontinuierlich in Abhängigkeit von der Zeit steigt, jedoch bricht die Emulsion etwa 30 Sekunden schneller als die Emulsion mit PEG-20 h. R. PEG-40 h. R. wird aufgrund des höheren Ethoxylierungsgrades hydrophiler sein als PEG-20 h. R., was die Molekülorientierung an der Phasengrenzfläche beeinflussen und die Emulsion destabilisieren könnte. Ähnliches gilt für PEG-60 h. R. als Emulgator.

Die Emulsion mit PEG-60 h. R. bleibt etwa 40 Sekunden länger stabil als die Emulsion, die mit PEG-20 h. R. stabilisiert wurde. Die ersten 20 Sekunden ist die Tropfengröße nicht bestimmbar, da die Tropfen für die Auflösung des Mikroskops zu klein sind. Die Tropfen sind in den ersten 20 Sekunden kleiner als $1\ \mu\text{m}$ und können mit dem Mikroskop aufgrund des hohen Trübungsgrades der Emulsion und der daraus resultierenden schlechten Bildqualität nicht gemessen werden. Die Tropfengrößenverteilung ist für PEG-60 h. R. über die gesamte Zeit von 230 Sekunden vergleichbar und inhomogen. Eine Interpretation wäre, dass ein zu hoher Ethoxylierungsgrad aufgrund der hohen Hydrophilie zu niedrigen Adsorptionsraten an der Grenzfläche führt, was die Stabilisierung der Emulsion beeinflussen würde.

Es wäre möglich, dass es durch die verringerte Adsorptionseffizienz zu einer Variation der Emulsionstropfenstabilisierung gekommen ist, bei der an der Grenzfläche einiger Tropfen mehr und an anderen Tropfen weniger Moleküle adsorbiert haben. Bei Tropfen, bei denen ein geringerer Anteil an Emulgatormolekülen adsorbiert hat, könnte es frühzeitig zu Koaleszenz und damit zur Bildung größerer Tropfen gekommen sein. In Summe wäre die Tropfengrößenverteilung inhomogener und die Emulsion weniger effektiv stabilisiert. Dies würde auch die schlechte Reproduzierbarkeit der Stabilisierungs- und Sprühtests mit PEG-60 h. R. erklären, denn die Stabilität einer Emulsion mit inhomogener Tropfengrößenverteilung wird stärker variieren als eine Emulsion, in der die Tropfen homogen verteilt sind.

Fazit

Die Ergebnisse der Mikroskopie-Untersuchungen stehen im Einklang mit den Erkenntnissen der Stabilisierungs- und Sprühscreenings zuvor.

Die Stabilisierung einer Kältespray-Emulsion auf Basis von Wasser und DME sollte den Mikroskopie-Ergebnissen zufolge mit PEG-20 h. R. erfolgen. Die Tropfengrößenverteilung ist hier in Abhängigkeit von der Zeit am homogensten, was zu einer höheren Emulsionsstabilität beiträgt. 90 Sekunden Emulsionsstabilität sind für das Versprühen der Kältespray-Emulsion ausreichend. Üblicherweise wird der gesamte Inhalt einer Aerosoldose von etwa 50 mL innerhalb von 30 Sekunden versprüht. Innerhalb dieser Zeit ist die Emulsion ausreichend stabil, um ein homogenes Sprühergebnis zu erzielen.

4.4.3 UNTERSUCHUNGEN DER KÜHLWIRKUNG VERSCHIEDENER KÄLTESPRAY-FORMULIERUNGEN AN EINEM KÜNSTLICHEN GEWEBEMODELL

Kältesprays, die aus reinem, verflüssigtem Treibgas bestehen, können Temperaturen unterhalb der Gefrieretemperatur der Haut erreichen, was potenziell zu Hautschäden führen kann [16, 23]. Das geplante Kältespray soll durch die Verwendung von Wasser als PCM sanfter und langanhaltender kühlen. Das Wasser soll beim Versprühen der Formulierung idealerweise bei um die 0 °C einfrieren.

Ob es bei einer Kältespray-Emulsion auf Basis von Wasser und DME zu einer Unterkühlung der Haut kommen kann und wie die jeweiligen Emulgatoren die Kühlwirkung der Kältespray-Emulsion beeinflussen, wurde untersucht.

Für die Untersuchungen wurden verschiedene Kältespray-Formulierungen auf ein künstliches Modell gesprüht, das menschliches Gewebe (verschiedene Hautschichten und die kontinuierliche Wärmezufuhr des Körpers von etwa 37 °C) simulieren sollte. Die vorige, eigenständige Herstellung des künstlichen Gewebemodells und der Versuchsaufbau sind angelehnt an die Untersuchungen der patentierten Kältespray-Formulierung auf Basis von Chlorethan, wobei der Versuchsaufbau und das Design weiterentwickelt wurden [158].

Der Versuchsaufbau zur Untersuchung des Gefrierverhaltens von Kältespray-Emulsionen durch das künstliche Gewebemodell ist in Abbildung 38 dargestellt und erläutert.

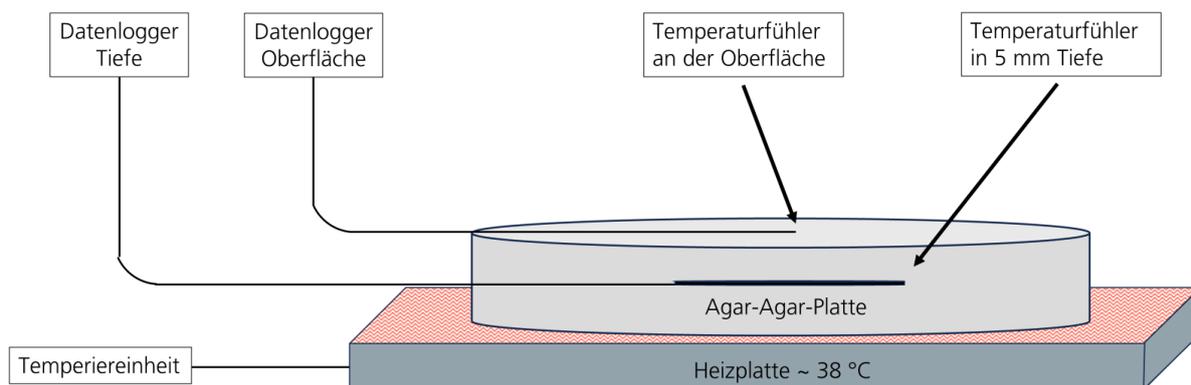


Abbildung 38: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung des Gefrierverhaltens der Kältespray-Emulsionen mittels künstlichem Gewebemodell. Über eine temperierte Agar-Agar-Platte, die dem Gewebe der Haut nachempfunden wurde, konnte die Kühlwirkung von Kältesprays in 5 mm Gewebetiefe und an der Gewebeoberfläche untersucht werden.

Zur Herstellung des Gewebemodells wurden 37,5 g Agar-Agar-Pulver und 750 mL Reinstwasser für 3 Minuten mit einem Homogenisierer bei 20.000 rpm dispergiert. Die Suspension wurde in eine Laborflasche umgefüllt und für 20 Minuten in einem Autoklaven bei 121 °C sterilisiert. Das Agar-Agar-Gemisch wurde daraufhin bei 70-80 °C in eine Petrischale mit einem Durchmesser von 12,5 cm und einer Höhe von 2 cm gegossen. Innerhalb der Petrischale wurden zuvor mit einer Knetmasse drei Temperaturfühler in einer Höhe von 5 mm, ausgehend von dem oberen Rand der Petrischale, angebracht. Die Fühler wurden in die Agar-Agar-Platte in 5 mm Tiefe gegossen. Nach der Aushärtung der Agar-Agar-Lösung wurden einige Tropfen Wasser auf die Oberfläche der gegossenen Platte getropft, um ein Austrocknen der Agar-Agar-Lösung zu verhindern. Die Platte, die der Gewebestruktur der Haut nachempfunden ist, wurde auf eine Heizmatte gelegt und die Oberfläche der Agar-Agar-Platte mit einer dünnen, flexiblen Polyethylen-Folie bedeckt. Die Heizmatte wurde über eine Temperiereinheit gesteuert und sollte die Kerntemperatur der Agar-Agar-Platte auf 37 °C „Körpertemperatur“ einstellen.

Zur Bestimmung der Temperatur an der „Gewebeoberfläche“ wurde in der patentierten Formulierung eine IR-Kamera verwendet [158]. Die IR-Kamera zeichnete nach der Besprühung der Agar-Agar-Platte jedoch nicht die Temperatur der Gewebeoberfläche auf, sondern die Temperatur an der Oberfläche des entstandenen Schaums, der sich auf dem Gewebe bildete und aus dem das Treibgas langsam abdampfte. Um die Oberflächentemperatur des Gewebes genauer zu bestimmen, wurde in dieser Arbeit die IR-Kamera durch einen weiteren Temperaturfühler ersetzt, der über eine Stativhalterung direkt an der Oberfläche der Agar-Agar-Platte angebracht wurde. Somit konnte die Temperatur an der Gewebeoberfläche und nicht an der Schaumoberfläche gemessen werden. Die Oberflächentemperatur wurde mittels der Heizmatte zu Beginn des Versuchs auf 35 °C gehalten.

An die Temperaturfühler wurden jeweils Datenlogger (testo 635-2 – Temperatur- und Feuchtemessgerät, Testo SE & Co. KGaA, Titisee-Neustadt, Deutschland) angebracht. Die Datenlogger zeichneten jede Sekunde die Temperatur innerhalb und oberhalb der Platte auf. Die Daten der Datenlogger wurden über die Software testo (cc4, Testo SE & Co. KGaA, Titisee-Neustadt, Deutschland) ausgelesen. Die ausgelesenen Daten wurden mittels Microsoft Excel (Microsoft Corporation, Redmond, USA) und OriginPro (OriginLab Corporation, Northampton, USA) ausgewertet.

Sobald die Kerntemperatur des künstlichen Gewebemodells $37 \pm 0,5$ °C erreicht hatte, wurde für 15 Minuten eine Basislinien-Messung zur Equilibrierung durchgeführt, um die Ergebnisse auf 37 °C für den Kern bzw. 35 °C für die Oberfläche normieren zu können und somit vergleichbare Versuchsbedingungen zu ermöglichen.

Im Anschluss wurden die zuvor hergestellten Emulsionen nochmals kurz aufgeschüttelt und für etwa 15 Sekunden mit einem Abstand von 30 cm auf die Mitte der Platte gesprüht. Die Heizmatte erwärmte die Platte während des gesamten Versuchs weiterhin von unten auf 37 °C, wie es beim Versprühen der Emulsion auf eine Hautpartie ebenfalls der Fall wäre, da vom Körper die Wärme kontinuierlich nachgeführt wird. Die Temperaturen wurden für 45 Minuten geloggt. Es wurden jeweils Dreifachbestimmungen durchgeführt. Für einen weiteren Versuch wurde die Polyethylen-Folie erneuert und die Agar-Agar-Platte auf 37 °C erwärmt.

Die Herstellung der Kältespray-Formulierungen für die Untersuchungen am künstlichen Gewebemodell erfolgte in den transparenten Experimentierbehältern bei 23 °C. Es wurden Wasser/DME-Emulsionen mit den zuvor charakterisierten Emulgatoren aus Tabelle 13 hergestellt, um das Gefrierverhalten der Formulierungen zu untersuchen. Reines DME und eine Wasser/DME-Mischung wurden als Referenz abgefüllt.

Die Untersuchungen mit reinem DME dienen der Veranschaulichung, um über die Experimente die Wirkung von reinem DME im Vergleich zu der Zugabe von Wasser und dem Phasenwechsel zu Eis darstellen zu können.

Die Konzentrationen der Emulsionen betragen analog zu den vorherigen Untersuchungen 5 Gew.% Emulgator in der Wasserphase, 25 Gew.% VE-Wasser und 74 Gew.% DME und der Wasser/DME-Mischungen 25 Gew.% VE-Wasser und 75 Gew.% DME.

Die Kühlwirkung der Kältespray-Emulsion ist exemplarisch für alle Untersuchungen unter Verwendung von PEG-20 h. R. als Emulgator in Abbildung 39 dargestellt.

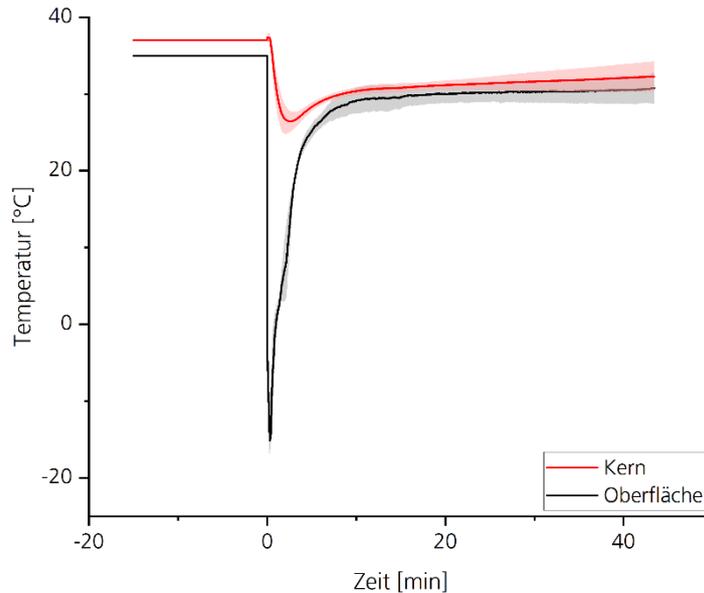


Abbildung 39: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min] unter Variation der Messanzahl, gemessen an der Gewebeoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung einer Wasser/DME-Kältespray-Emulsion mit 5 Gew.% PEG-20 h. R. in der Wasserphase, am künstlichen Gewebemodell. **Dreifachbestimmung.** Es sind kurze Temperaturspitzen an der Gewebeoberfläche von $-15,2 \pm 1,9$ °C und eine langanhaltende Kühlwirkung im Kern von $26,4 \pm 1,4$ °C über 45 Minuten erkennbar.

Alle weiteren Untersuchungsergebnisse zur Kühlwirkung der Kältespray-Emulsionen unter Verwendung der verschiedenen Emulgatoren und der beiden Referenzen mit den erhaltenen Minima der Temperaturkurven in 5 mm Gewebetiefe (T_{Kern}) und auf der Gewebeoberfläche (T_{Oberfl}) sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19: Minima der Temperaturkurven der Messungen am künstlichen Gewebemodell mit verschiedenen Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie sowie DME und DME+Wasser als Referenz. Die Verwendung von Wasser als PCM führt zu einer deutlichen Reduktion der Gewebeunterkühlung im Vergleich zu reinem DME. PEG-20 h. R. führt im Vergleich zu den anderen Emulgatoren zur größten Temperatursenkung.

| Bezeichnung des Emulgators | Minima T_{Oberfl} [°C] | Minima T_{Kern} [°C] |
|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| DME | $-39,4 \pm 15,2$ | $22,6 \pm 2,6$ |
| DME+Wasser | $-16,8 \pm 4,9$ | $24,3 \pm 4,7$ |
| PEG-5 R. | $-8,9 \pm 1,3$ | $30,1 \pm 0,2$ |
| PEG-20 R.1 | $-8,5 \pm 0,2$ | $30,2 \pm 0,7$ |
| PEG-20 R.2 | $-10,9 \pm 2,2$ | $29,9 \pm 1,2$ |
| PEG-20 h. R. | $-15,2 \pm 1,9$ | $26,4 \pm 1,4$ |
| PEG-40 h. R. | $-9,2 \pm 1,4$ | $31,4 \pm 0,5$ |
| PEG-60 h. R. | $-10,2 \pm 1,9$ | $30,5 \pm 0,3$ |

Die einzelnen Messungen der Dreifachbestimmungen weichen jeweils voneinander ab, wie die Fehlerbalken in Abbildung 39 verdeutlichen, die aufgrund der hohen Anzahl an Messpunkten als Schattierungen dargestellt sind und wie anhand der Abweichungen der Minima der Oberflächen- und Kerntemperaturen in Tabelle 19 ersichtlich ist. Die Abweichungen sind durch Unterschiede in der Raumtemperatur zu erklären. Die Befüllung der Experimentierbehälter musste aus sicherheitstechnischen Gründen außerhalb des Gebäudes erfolgen, zudem waren die Laboratorien für die Sprühversuche nicht exakt temperierbar.

Die Abweichung der Minima der Oberflächentemperaturen ist für reines DME am größten. Die Wärmekapazität von reinem DME (2,3 J/(gK) bei 25 °C) ist niedriger als die Wärmekapazität einer Wasser/DME-Mischung, da Wasser eine höhere Wärmekapazität (4,2 J/(gK) bei 25 °C) besitzt. DME und Wasser lösen sich teilweise ineinander [22, 141, 142, 159]. Ein Behälter mit reinem DME benötigt weniger Energie, um sich zu erwärmen, als ein Behälter einer Wasser/DME-Mischung (vgl. Kapitel 4.3.2.2). Ist die Labortemperatur erhöht, ändert sich die Temperatur von reinem DME (aufgrund der niedrigen Wärmekapazität von reinem DME) proportional schneller als für das Wasser/DME-Gemisch. Die Temperatur des DMEs hat wiederum einen Einfluss auf die Verdampfungsgeschwindigkeit des DMEs und die Kinetik des Sprühprozesses. Die größeren Abweichungen in der Oberflächentemperatur für reines DME in Tabelle 19 könnten daher durch die erhöhte Temperaturabhängigkeit des Erwärmungsprozesses von reinem DME im Vergleich zu der Wasser/DME-Mischung erklärt werden.

Zudem findet sich in dem Sprühstrahl von reinem DME kein Trägermaterial (Wasser), dem Energie entzogen werden kann. Die Kinetik eines reinen DME-Sprühstrahls unterscheidet sich von der Kinetik eines Wasser/DME-Sprühstrahls. Es ist möglich, dass der Energietransfer von der Umgebung auf das flüssige DME während des Sprühvorgangs der reinen DME-Proben nicht vollständig abgeschlossen war und ein Tropfen flüssiges DME den Temperaturfühler erreicht hat. Die Energie für die Verdampfung des DME-Tropfens wurde dann dem Temperaturfühler entzogen. Trifft der flüssige DME-Tropfen nicht direkt den Temperaturfühler, sondern das Gewebemodell, unterscheiden sich die Temperaturen des Temperaturfühlers. Die größeren Abweichungen der Versuche mit reinem DME könnten daher neben der Labortemperatur auch auf die unterschiedliche Kinetik und die Inhomogenität des reinen DME-Sprühstrahls im Vergleich zu den Wasser/DME-Proben zurückzuführen sein.

Reines DME hatte den stärksten Unterkühlungseffekt auf der Gewebeoberfläche, der durch die Verdampfung des DMEs entsteht und von den physikalischen Eigenschaften des Treibgases abhängt (vgl. Kapitel 5.1). Die Oberflächentemperatur betrug im Mittel $-39,4 \pm 15,2$ °C, was zu einem kurzzeitigen und starken Kühlungseffekt in 5 mm Gewebetiefe von $22,6 \pm 2,6$ °C führte. Die Oberflächentemperatur beeinflusst die Kerntemperatur in 5 mm Tiefe durch den Wärmeübertrag direkt. In Einzelmessungen wurden beim Versprühen von reinem DME auch Oberflächentemperaturen von etwa -60 °C gemessen.

Dass das Gewebe beim Versprühen von reinem DME kälter wird als der Siedepunkt von DME (-24,8 °C), ist auf die kinetischen Prozesse während des Sprühvorgangs zurückzuführen, die zu einer Verdunstungskühle führen [22]. Beim Verdampfen einer Flüssigkeit bildet sich im Allgemeinen ein Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf oberhalb der Flüssigkeit in Abhängigkeit von dem Siedepunkt der Flüssigkeit und dem Dampfdruck [22]. Beim Verdampfen von DME wird dem Gewebe Energie in Form von Wärme entzogen, um die benötigte Verdampfungsenthalpie bereitzustellen (vgl. Kapitel 3.2). Der Energietransfer führt zu einer Abkühlung des Gewebes.

Während des Sprühprozesses wird dem System aus flüssigem, siedendem DME und gasförmigem DME-Dampf der DME-Dampf durch den Sprühstrahl entzogen. Das System steht durch die kinetischen Prozesse während des Sprühprozesses nicht im Gleichgewicht. Flüssiges DME, das Temperaturen unterhalb seines Siedepunktes aufweist, verdampft weiter, da der Partialdruck des DME-Dampfes oberhalb der besprühten Gewebepartie verringert wird. Das Gewebe kühlt dabei immer weiter ab und kann Temperaturen unterhalb des Siedepunktes von DME erreichen.

Reines DME wird im Mittel an der Oberfläche etwa 23 °C kälter als eine Rezeptur, in der VE-Wasser enthalten war. Die Verdampfungsenthalpie der Wasser/DME-Mischung ist höher als die von reinem DME, was die Verdampfungsgeschwindigkeit von DME und damit die Kühlwirkung reduziert. Zudem wird der direkte Energieübertrag zwischen dem verdampfenden DME und dem Gewebe durch Zugabe von VE-Wasser abgeschwächt. Die Energie wird bei Zugabe von VE-Wasser zu DME beim Versprühen der Mischung nicht direkt dem Gewebe entzogen, sondern dem Wasser, welches als Phasenwechselmaterial wirkt und Eis bildet.

Die Wasser/DME-Mischungen zeigen einen Unterkühlungseffekt des Gewebes von etwa -17 °C an der Oberfläche an. Durch die Herstellung von vollentsalztem Wasser verringert sich die Anzahl an Kristallisationskeimen (verschiedenen makromolekularen Stoffen/geordneten Kristallen), was die Wahrscheinlichkeit der Unterkühlung des Wassers erhöht und zu Gefrierpunkten von unter 0 °C führen kann. Je höher der Reinheitsgrad des Wassers ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit eines Gefrierverzugs des Wassers [22].

Um zu prüfen, ob die Unterkühlungseffekte des Gewebes beim Versprühen der Wasser/DME-Mischungen auf die Verwendung von VE-Wasser und eine damit verbundene Unterkühlung des Wassers zurückzuführen sind, wurde der Gefrierpunkt des verwendeten VE-Wassers mittels der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt.

Etwa 30 mg des VE-Wassers wurden in Aluminiumtiegel gefüllt, die für DSC-Messungen bestimmt waren, und mit einem Aluminiumdeckel mittels Metallpresse verschlossen. Die Proben wurden in einem Kalorimeter (DSC 204 F1 Phoenix, Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) mit einem Temperaturprogramm zwischen 25 °C bis -40 °C mit einer Aufheiz- und Abkühlungsrate von 1 K/min gemessen. Die Auswertung der Diagramme erfolgte mittels der Software Proteus 70 (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland).

Wie sich zeigte, liegt der Gefrierpunkt von dem verwendeten VE-Wasser im Mittel bei -20 °C. Der Unterkühlungseffekt auf dem Gewebe ist demnach auf die Gefrierpunktserniedrigung des VE-Wassers durch die Abwesenheit von Kristallisationskeimen zurückzuführen. Um den Effekt der Unterkühlung nähergehend zu untersuchen und zu überprüfen, ob die Gefrierpunktserniedrigung des VE-Wassers durch die Zugabe von unlöslichen Keimen beeinflusst werden kann, wurden DSC-Untersuchungen mit verschiedenen Kristallisationskeimen durchgeführt. Eine Liste der untersuchten Keimbildner ist im Anhang zu finden (siehe Kapitel 6.2).

In Abbildung 40 ist exemplarisch für jeweils eine DSC-Messung ein Vergleich des Gefrierverhaltens von reinem VE-Wasser und VE-Wasser unter Zugabe von 1 Gew.% Kaliumfeldspat dargestellt.

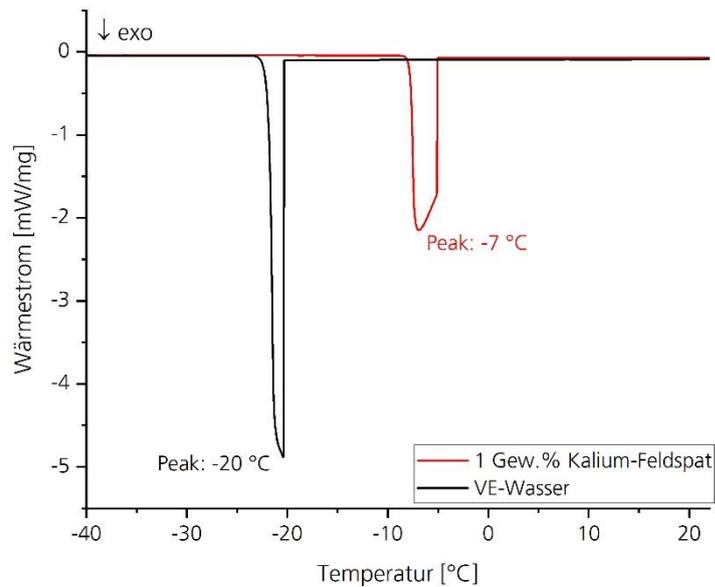


Abbildung 40: Wärmestrom [mW/mg] in Abhängigkeit von der Temperatur [°C] für reines VE-Wasser und unter Zugabe von 1 Gew.% Kalium-Feldspat. Durch die Zugabe eines unlöslichen Keims wie Kalium-Feldspat kann die Gefrierpunktsenkung von VE-Wasser reduziert werden.

Der Gefrierpunkt des reinen verwendeten VE-Wassers liegt im Mittel bei -20 °C und der Gefrierpunkt des VE-Wassers unter Zugabe von 1 Gew.% Kalium-Feldspat bei im Mittel 7 °C . Wie ein Vergleich der Gefrierverläufe in Abbildung 40 für reines VE-Wasser und für die Zugabe mit 1 Gew.% Kalium-Feldspat zeigt, ist die Gefrierpunktsenkung durch die Zugabe unlöslicher Keime reduzierbar.

Die Kühlwirkung hielt für reines DME nicht so lange an, wie für eine Wasser/DME-Mischung, wie ein Vergleich der Messungen von reinem DME und einer Wasser/DME-Mischung in Abbildung 41 zeigt.

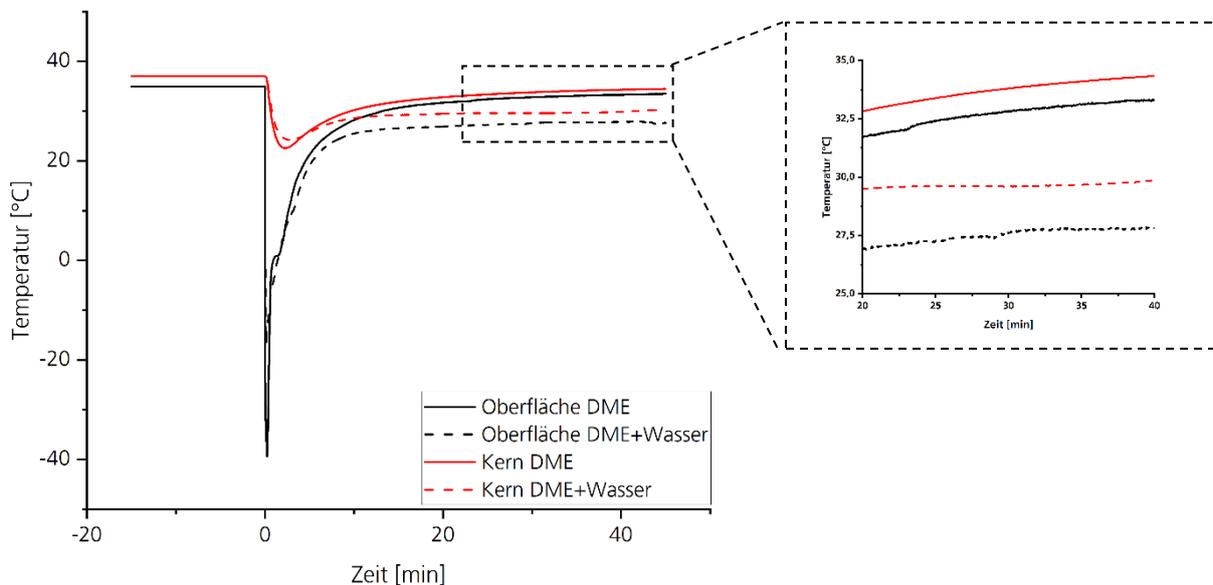


Abbildung 41: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min], gemessen an der Gewebeoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Vergleich der Messungen am künstlichen Gewebemodell mit reinem DME und einer Wasser/DME-Mischung inklusive Zoom-in zur Verdeutlichung der Kühlleistungsunterschiede. Gemittelte Temperaturwerte ohne Fehlerquadrate. Reines DME wird im Mittel an der Oberfläche etwa 23 °C kälter als die Wasser/DME-Mischung. Durch Zugabe von Wasser als PCM verbessert sich die Kühlleistung signifikant. Eine Wasser/DME-Mischung kühlt aufgrund des Phasenwechsels von Wasser sanfter und langanhaltender.

Wie der Verlauf der Temperaturkurven in Abbildung 41 und der Zoom-in zeigt, hält die Kühlwirkung sowohl an der Oberfläche als auch in tieferen Gewebeschichten länger an, wenn dem DME VE-Wasser zugesetzt wurde. Die Ausgangstemperatur wird bei Verwendung der Wasser/DME-Mischung auch nach über 45 Minuten noch nicht erreicht. Die langanhaltende Kühlwirkung der Wasser/DME-Mischung ist auf das gebildete Eis zurückzuführen, das dem Gewebe für den Tauprozess langsam Energie entzieht. Die Zugabe von Wasser als PCM ist demnach entscheidend für eine sanfte und langanhaltende Kühlwirkung. Der Phasenwechsel des Wassers kann durch die Verwendung von DME als Treibgas erzielt werden, wie die Messungen bestätigen.

Der Verlauf der Temperaturkurven aller untersuchter Emulgatoren ist unter Berücksichtigung der Abweichungen, die durch Temperaturdifferenzen im Raum entstanden, vergleichbar mit den Messungen der Wasser/DME-Mischungen. Der Temperaturverlauf für PEG-20 h. R., welches die effektivste Kühlwirkung hatte, ist in Abbildung 39 zu sehen. Aufgrund der Vergleichbarkeit der Temperaturkurvenverläufe aller Emulgatormischungen sind alle weiteren Abbildungen der Messungen mit Zugabe der verschiedenen Emulgatoren im Anhang aufgeführt (siehe Kapitel 6.3.3).

Bei allen Emulgatorproben konnten während des Sprühvorgangs an der Oberfläche des Gewebemodells Temperaturabsenkungen von bis zu $-15,2 \pm 1,9$ °C gemessen werden. Die Temperaturkurven erreichten nach über 45 Minuten die Ausgangstemperaturen. Die Kerntemperatur in 5 mm Gewebetiefe sinkt für einige Minuten auf bis zu $26,4 \pm 1,4$ °C ab und steigt im Anschluss über 45 Minuten langsam und stetig an, bis die Ausgangstemperatur erreicht wird.

Die Minima der Temperaturkurven unterschieden sich für alle Emulgatormischungen geringfügig von der Wasser/DME-Mischung ohne Zugabe eines Emulgators (siehe Tabelle 19, Seite 96). Bis auf PEG-20 h. R. verringerten alle Emulgatoren die Unterkühlung der Gewebeoberfläche im Vergleich zu der Wasser/DME-Mischung.

Die Emulgatoren sind Strukturmischungen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (vgl. Kapitel 4.3 und 4.4.1). Es werden sich bei allen Emulgatoren niedermolekulare Verbindungen im Wasser befinden, die teilweise als Keimbildner dienen und die Unterkühlung des VE-Wassers reduzieren könnten. Eine Interpretation, die die Abweichung der Kühlwirkung bei Verwendung der Emulgatoren untereinander in Tabelle 19 erklären würde, ist, dass die Gefrierpunkterhöhung des VE-Wassers von der Anzahl der niedermolekularen Strukturen in der Strukturmischung der jeweiligen Emulgatoren abhängig ist.

PEG-20 h. R. ist der einzige Emulgator ($T_{\text{Oberfl.}} = -15,2 \pm 1,9$ °C; $T_{\text{Kern}} = 26,4 \pm 1,4$ °C), der im Rahmen der Abweichungen eine vergleichbare Unterkühlung der Gewebeoberfläche und eine ähnliche Kerntemperatur aufweist wie die Wasser/DME-Mischung ohne Zugabe eines Emulgators ($T_{\text{Oberfl.}} = -16,8 \pm 4,9$ °C; $T_{\text{Kern}} = 24,3 \pm 4,7$ °C). Gründe, warum der Kühleffekt bei Verwendung von PEG-20 h. R. stärker ist als bei Verwendung der anderen Emulgatoren, könnten vielfältig sein.

Bei Verwendung von PEG-20 h. R. wird der Effekt der verringerten Unterkühlung des VE-Wassers durch Zugabe eines Emulgators (ähnlich eines Keimbildners) durch andere physikalische Mechanismen überlagert sein. Wie bereits Untersuchungen zum Sprühverhalten in Kapitel 4.3.1 zeigten, ist die Eisbildung kontinuierlicher und das Ergebnis reproduzierbarer als bei den anderen Emulgatoren. Es ist möglich, dass die Emulsionstropfenverteilung homogener ist, was zu einem kontinuierlicheren und schnelleren Wärmeübertrag führt. Eine Erklärung wäre, dass die homogenere Tropfengrößenverteilung auf eine effektivere Adsorption des Emulgators an der Grenzfläche zurückzuführen ist.

Während der Untersuchungen am künstlichen Gewebemodell konnte beobachtet werden, wie entscheidend ein kontinuierliches Sprühergebnis für die Kühlwirkung war. Ein diskontinuierlicher Sprühstrahl führte zeitweise zum Versprühen von reinem DME, was, wie Abbildung 41 verdeutlicht, zu einer starken Unterkühlung des Gewebes führt. Entscheidend für eine sanfte Kühlwirkung ist die Zugabe von Wasser und die Stabilisierung der Wassertropfen in der Wasser/DME-Emulsion.

Fazit

Wie zu erwarten, bestätigen die Ergebnisse zur Untersuchung der Kühlwirkung verschiedener Wasser/DME-Formulierungen auf ein künstliches Gewebemodell, dass die Zugabe von Wasser zu flüssigem DME den größten Einfluss auf die Kühlwirkung von DME hat. Die Unterkühlung des Gewebes konnte durch Versprühen der Wasser/DME-Mischung im Vergleich zu reinem DME im Mittel um etwa 23 °C reduziert werden. Die Zugabe von Wasser zu DME verringert den direkten Energieübertrag zwischen dem verdampfenden Treibgas und dem Gewebe und reduziert das Risiko von Unterkühlungen und Gewebeschädigungen. Das Wasser bildet Eis, welches dem Gewebe die Energie für den Tauprozess entzieht. Die Wasser/DME-Mischung kühlt demnach sanfter und langanhaltender als reines DME.

Die Emulsionsstabilität hatte einen Einfluss auf das Sprühbild und die Kühlwirkung. Je stabiler die Emulsion war, desto kontinuierlicher war der Sprühstrahl und desto sanfter war die Kühlwirkung. Durch einen diskontinuierlichen Sprühstrahl wurde zeitweise reines DME versprüht, was zur Unterkühlung des Gewebes führte.

Alle Emulgatoren trugen zu einer sanfteren Kühlwirkung und einem kontinuierlicheren Sprühbild bei. Das kontinuierlichste Sprühergebnis wurde mit PEG-20 h. R. erzielt.

Die Wasser/DME-Emulsionen verbessern zwar die Unterkühlung der Haut, eine Temperatursenkung der Gewebeoberfläche von etwa -15 °C kann dennoch potenziell zu Hautschäden führen. Vermutlich ist die Unterkühlung des Gewebes bei Versprühen der Wasser/DME-Emulsionen auf die Gefrierpunktserniedrigung von VE-Wasser zurückzuführen.

Mit Hinblick auf die geplante Kältespray-Anwendung wäre den Untersuchungen zufolge PEG-20 h. R. als Emulgator zur Stabilisierung der Kältespray-Emulsion zu favorisieren. Die Unterkühlung der Haut gilt es, in der Anwendung über Zusätze wie Öle und Verdicker zu verhindern. Die Dauer der Kühlwirkung kann durch die Zugabe von polymeren Bindern erhöht werden, die die Verdampfungsgeschwindigkeit von DME reduzieren. Die Zugabe von Keimbildnern wie Kaliumfeldspat ist zur Einstellung der Kühlwirkung denkbar. In der Anwendung von Keimbildnern muss aber berücksichtigt werden, dass das Versprühen nanoskaliger Feststoffe mit hohen Sicherheitsauflagen verbunden ist, da diese in den Körper gelangen und dort potenziell schädlich sein können [160, 161].

4.5 ALLGEMEINES KONZEPT ZUR STABILISIERUNG VON KÄLTESPRAY-EMULSIONEN

Anhand aller Ergebnisse kann ein allgemeines Konzept zur Stabilisierung von Kältespray-Emulsionen hergeleitet werden, welches die Emulgatorstruktur und die Fähigkeit der Emulgatoren, eine Wasser/Treibgas-Emulsion zu stabilisieren, in Beziehung setzt. Im Fokus dieses Konzepts stehen Wasser/DME-Emulsionen.

Laut der Untersuchungen in dieser Arbeit haben folgende Merkmale der Emulgatorstruktur einen Einfluss auf die Emulsionsstabilität von Emulsionen unter Druck:

- **Polarität und Verhältnis Hydrophobie/Hydrophilie:** Die Polarität und der HLB-Wert des Emulgators sollte auf die Polarität des Treibgases bzw. des Wasser/Treibgas-Systems abgestimmt werden, um eine effiziente Löslichkeit und eine effektive Ausrichtung an der Phasengrenzfläche zu gewährleisten.

Für Wasser/DME-Emulsionen gilt:

Das Wasser/DME-System ist polar, daher sollte der Emulgator eine gewisse Polarität aufweisen.

Werden ethoxylierte Emulgatoren verwendet, ist zu beachten, dass sich mit Erhöhung des Ethoxylierungsgrads die Hydrophilie des Emulgators aufgrund der Anzahl an Sauerstoffatomen in der PEG-Wiederholungseinheit erhöht.

Ein HLB-Wert von etwa 10 ist für die Stabilisierung des Wasser/DME-Systems am besten geeignet.

- **Flexibilität:** Flexible Seitenketten erleichtern die Ausrichtung an der Phasengrenzfläche, daher sollten in der Emulgatorstruktur möglichst keine Doppelbindungen vorhanden sein.

Neben den verschiedenen Merkmalen der Emulgatorstruktur konnten weitere Faktoren identifiziert werden, die einen Einfluss auf die Stabilität der Wasser/Treibgas-Emulsion haben und bei denen Wasser als PCM dienen soll:

- **Emulgatorkonzentration:** Die Emulgatorkonzentration muss oberhalb der CMC liegen, um eine effektive Emulsionsstabilisierung zu gewährleisten. Die Konzentration sollte nicht zu weit oberhalb der CMC liegen, um mizellare Exklusion auszuschließen.
- **Wasser/Treibgas-Verhältnis:** Mit steigendem Wassergehalt erhöht sich die Wassertropfenanzahl und damit die Viskosität und die Emulsionsstabilität. Zu berücksichtigen ist, dass das Wasser/Treibgas-Verhältnis so eingestellt sein muss, dass genügend Treibgas zur Verfügung steht, um das Wasser beim Versprühen durch die Treibgasverdampfung einzufrieren, aber nicht so viel, dass die Emulsionsstabilität verringert wird und die Gefahr besteht, reines Treibgas zu versprühen.

Die Emulsionsstabilität hatte einen direkten Einfluss auf das Sprühbild der Kältespray-Emulsionen. Im Allgemeinen kann geschlussfolgert werden:

Ist die Emulsion während des Sprühprozesses stabil und sind die Tropfen in der Emulsion homogen verteilt, ist das Sprühbild kontinuierlich und bildet, abhängig von der Applikationstemperatur und dem Anteil von Wasser und Treibgas zueinander, Eis.

Die Schlussfolgerung beruht auf der Voraussetzung, dass ein Treibgas verwendet wird, dessen physikalische Eigenschaften eine Eisbildung beim Versprühen von Wasser/Treibgas-Emulsionen ermöglichen, wie beispielsweise einen Siedepunkt unterhalb von 0 °C.

Mit steigender Temperatur (erhöhte Wassertemperatur und veränderte Kinetik am Sprühkopf) und steigendem Wassergehalt kann dem Wasser bei Verdampfung des Treibgases nicht mehr genügend bzw. nicht schnell genug Energie entzogen werden, um eine Phasenumwandlung des Wassers sicherzustellen.

4.6 ÜBERTRAGUNG ALLER ERKENNTNISSE AUF EINE PRAXISNAHE KÄLTESPRAY-REZEPTUR AUF BASIS EINER WASSER/DME-EMULSION

Zur Herstellung einer praxisnahen Kältespray-Formulierung müssen folgende Kriterien berücksichtigt werden:

- zur effektiven Emulsionsstabilisierung Auswahl eines geeigneten Emulgators,
- Festlegung geeigneter Konzentrationen der Einzelkomponenten,
- Anpassung der Kühlwirkung und Haptik auf der Haut.

Auswahl eines geeigneten Emulgators

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Emulgatoreigenschaften, um eine Kältespray-Emulsion zu stabilisieren, sind eindeutig. PEG-20 h. R. ist am geeignetsten, um eine Wasser/DME-Kältespray-Emulsion zu stabilisieren.

Der Emulgator besitzt mit einem HLB-Wert von 10,5 und einem Ethoxylierungsgrad von 20 eine ausreichend hohe Polarität, um sich in Wasser zu lösen und die polare Wasser/DME-Emulsion zu stabilisieren. Durch die Hydrierung der Doppelbindungen in der Ricinolkette weist der Emulgator eine ausreichende Flexibilität auf, um effektiv an der Grenzfläche zu adsorbieren. Die Tropfengrößenverteilung der Wasser/DME-Emulsion ist unter Verwendung von PEG-20 h. R. als Emulgator homogen. Die Wasser/DME-Emulsion ist so ausreichend lange stabil, um eine effektive Kühlwirkung zu gewährleisten, wie die mikroskopischen Aufnahmen und die Untersuchungen am künstlichen Gewebemodell zeigten.

Konzentrationen der Einzelkomponenten

Wie Untersuchungen zum Emulgatorgehalt zeigen, wird die Emulsion am effektivsten bei einer Emulgatorkonzentration von 5 Gew.% in der Wasserphase stabilisiert. Die Konzentration des Emulgators liegt bei 5 Gew % in der Wasserphase oberhalb der CMC und es kann aufgrund der Untersuchungsergebnisse davon ausgegangen werden, dass es bei dieser Konzentration nicht zur Mizellaren Exklusion kommt. Das Verhältnis von DME zu Wasser sollte bei etwa 2,8 liegen, um eine kontinuierliche Eisbildung während des Sprühprozesses zu gewährleisten, wie die Ergebnisse zur Untersuchung des Wassergehalts bestätigten.

Anpassung der Kühlwirkung und Haptik auf der Haut

Wird eine Emulsion aus Wasser, DME und PEG-20 h. R. versprüht, kann die besprühte Gewebepartie etwa -15 °C kalt werden, wie die Ergebnisse der Untersuchungen am künstlichen Gewebemodell zeigten. Ein Kältespray, das aus den drei Grundkomponenten (Wasser, DME, Emulgator) besteht, kann demnach zu Unterkühlungen des Gewebes und zu potenziellen Gewebeschäden durch Gefrierbrand führen. Das Gefrierverhalten der Wasser/DME-Emulsion muss daher durch Zusätze angepasst werden.

Es folgten Untersuchungen zur Anpassung des Gefrierverhaltens mit verschiedenen Zusätzen anhand der unterschiedlichen Versuchsdesigns, die zur Ausarbeitung des Konzepts zur Stabilisierung von Kältespray-Emulsionen verwendet wurden, darunter Sprühversuche und Untersuchungen am künstlichen Gewebemodell oder Mikroskopie-Aufnahmen. Zusätzlich erfolgten Haftungstests an einem senkrecht aufgebauten Versuchsstand, um das Fließverhalten der Formulierungen zu untersuchen.

Zur Herstellung der praxisnahen Kältespray-Formulierung wurden schließlich folgende Komponenten verwendet:

- Wasser,
- DME,
- PEG-20 h. R.,
- Paraffinöl viskos,
- Paraffinöl flüssig,
- Polyacrylat,
- Natriumhydroxid (NaOH) und
- Polyvinylacetat.

Der Zusatz von DME-löslichen Ölen sollte die Polarität der DME-Öl-Mischung senken und so zu einer Stabilisierung der Wasser/DME-Emulsion (homogenere Verteilung der Wassertropfen in Abhängigkeit von der Zeit) und einer verbesserten Kühlwirkung (effizienterer bzw. gleichmäßigerer Energieübertrag von Wasser auf DME während des Verdampfungsprozesses durch veränderte Kinetik) beitragen. Über Sprühversuche wurden verschiedene, unpolare Öle auf ihr Potenzial getestet, das Gefrierverhalten der Emulsion zu beeinflussen. Isopropylmyristat und eine Mischung aus viskosem und flüssigem Paraffinöl zeigten die besten Ergebnisse. Beim Versprühen der Emulsionen kam es zu einem kontinuierlichen, feinen Sprühstrahl unter Bildung von Eis. Da Paraffinöl ein angenehmeres Hautgefühl bewirkt, wurde es für die praxisnahe Rezeptur ausgewählt.

Um die Homogenität der Tropfenverteilung und so die Emulsionsstabilität weiter zu verbessern, sollte die Viskosität der Emulsion erhöht werden. Da die Emulsionsstabilität und die homogene Verteilung der Emulsionstropfen einen Einfluss auf das Sprühbild und die Kühlwirkung haben, wie die Ergebnisse der Sprühversuche bestätigten, soll durch die Erhöhung der Viskosität auch die Kühlwirkung verbessert werden. Die effektivste Viskositätssteigerung unter Verbesserung der Emulsionsstabilität konnte durch einen wasserlöslichen Polyacrylat-Verdicker erzielt werden, wie Untersuchungen zur Emulsionsstabilität in den transparenten Experimentierbehältern mit verschiedenen Verdickern zeigten. Da Polyacrylat sauer ist, wird der praxisnahen Rezeptur Natriumhydroxydlösung (NaOH) zugesetzt, um den pH-Wert auf den pH-Wert der Haut von etwa 4,5 bis 5,5 einzustellen.

Da das durch den Sprühprozess gebildete Eis nach einer gewissen Zeit beginnt zu schmelzen, kann das Wasser je nach Applikationsort (insbesondere bei senkrechter Applikation, wie beispielsweise auf einem Bein) aufgrund der Gravitationskraft beginnen zu tropfen.

Um eine Verschmutzung der Kleidung zu verhindern und eine langanhaltendere Kühlwirkung zu gewährleisten, sollte die Haftung der Formulierung auf dem Gewebe bzw. der Haut verbessert werden. Zur Einstellung der Haftung auf der Haut wurden Anwendungstest durchgeführt, bei denen verschiedene Formulierungen auf eine senkrecht angebrachte Fläche (Variation von nicht beschichtetem Leder) gesprüht wurden und das Fließverhalten des geschmolzenen Wassers in Abhängigkeit von der Zeit beurteilt wurde.

Es wurden unterschiedliche DME-lösliche Filmbildner eingesetzt und auf ihr Potenzial untersucht, die Haftung der Kältespray-Rezeptur zu verbessern. Der DME-lösliche Binder bzw. Filmbilder Polyvinylacetat verbesserte die Haftung auf der senkrecht angebrachten Fläche am effektivsten. Bei Verwendung von Polyvinylacetat kam es zu einer Filmbildung auf der senkrechten Fläche. Der Film verlief nicht und konnte im Anschluss als zusammenhängende Schicht von der Fläche entfernt werden.

4.6.1 EMULSIONSSTABILITÄT UND KÜHLWIRKUNG DER PRAXISNAHEN KÄLTESPRAY-FORMULIERUNG

Emulsionsstabilität

Welchen Einfluss der gemeinsame Einsatz aller Zusätze auf die Emulsionsstabilität der praxisnahen Kältespray-Emulsion hat, wurde anhand von Mikroskopie-Aufnahmen untersucht.

Für die Beurteilung der praxisnahen Kältespray-Formulierung wurden den Grundkomponenten (Wasser, DME, Emulgator) Zusätze in folgenden Konzentrationen hinzugefügt:

- Polyvinylacetat mit 10 Gew.% in DME,
- Polyacrylat mit 0,1 Gew.% in VE-Wasser,
 - mit 0,014 Gew.% NaOH in der Wasserphase zur Neutralisation und
- Paraffinöle (viskos und flüssig) mit etwa 5 Gew.% in der DME-Phase.

Die Gesamtmenge der Formulierung wurde mit 40 g konstant gehalten, wodurch sich die VE-Wasser- und DME-Konzentrationen entsprechend der Konzentrationen der Zusätze reduzierte. Das Verhältnis von DME zu Wasser blieb bei etwa 2,8.

Es wurde eine VE-Wasser/Paraffinöl-Präemulsion hergestellt. In der Wasserphase wurden PEG-20 h. R. und Polyacrylat gelöst. Die saure wässrige Phase wurde mit NaOH neutralisiert, wodurch die Viskosität der Lösung anstieg. Die Lösung wurde auf 50 °C erwärmt. Die Paraffinöle wurden ebenfalls auf 50 °C erwärmt und langsam unter Rühren mit einem Homogenisierer bei 10.000 rpm über einen Zeitraum von 3 Minuten zu der wässrigen Lösung hinzugegeben. Die Komponenten wurden für weitere 15 Minuten mit dem Homogenisierer emulgiert. Unter leichtem Rühren von 1.000 rpm wurde die Emulsion anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Präemulsion wurde in die transparenten Experimentierbehälter gefüllt, mit dem Polyvinylacetat versetzt, mit DME beaufschlagt und für 3 Minuten geschüttelt.

Die Mikroskopie-Versuche und die Beurteilung der Versuche erfolgte gemäß dem Versuchssetup aus Kapitel 4.4.2. Abbildung 42 zeigt exemplarisch einzelne Aufnahmen, die den Tropfendurchmesser und die Homogenität der Emulsion in Abhängigkeit von der Zeit für die praxisnahe Kältespray-Formulierung darstellen. Die Abweichungen der Emulsions-Tropfendurchmesser sind in Tabelle 21 im Anhang gelistet (siehe Kapitel 6.3.4).

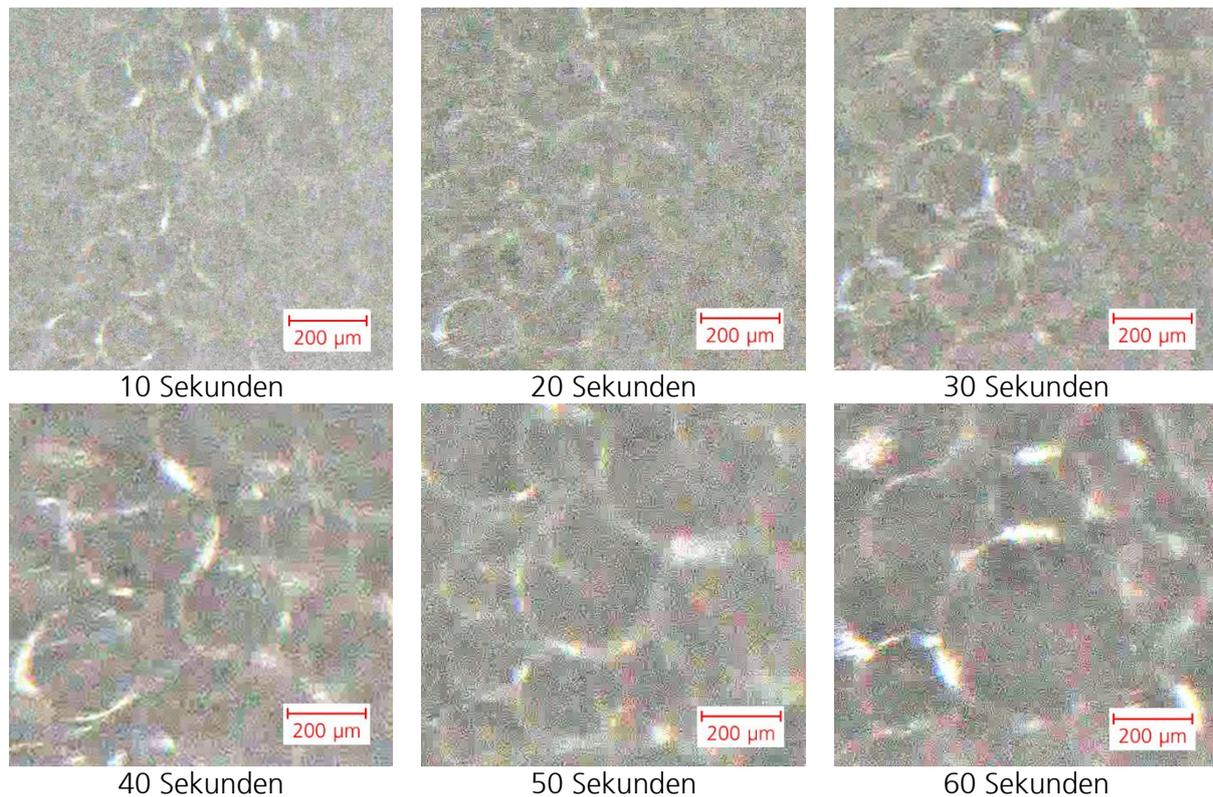


Abbildung 42: Aufnahmen der digitalen Mikroskopie von der praxisnahen Wasser/DME-Emulsion in Abhängigkeit von der Zeit. Die Tropfengröße erhöht sich in Abhängigkeit von der Zeit. Die Tropfengrößenverteilung wird mit Anstieg des Durchmessers inhomogener.

Wie ein Vergleich der Mikroskopie-Aufnahmen der praxisnahen Emulsionsrezeptur mit der Formulierung ohne Zusätze zeigt, tritt die Phasentrennung unter Verwendung der Zusätze etwa 30 Sekunden schneller auf (vgl. Abbildung 36 und Abbildung 42). Der mittlere Tropfendurchmesser ist in der praxisnahen Rezeptur bereits bei 10 Sekunden etwa 55 µm größer als bei der Rezeptur ohne Zusätze. Die Kontinuität der Tropfengrößenzunahme in Abhängigkeit von der Zeit ändert sich durch die Zusätze nicht.

Dass die praxisnahe Emulsion nach etwa 60 Sekunden bricht, ist unter Berücksichtigung einer Gesamtprühzeit von 30 Sekunden ausreichend für eine homogene Auftragung auf die Hautpartie.

Verdampfung und Kühlwirkung

Um den Einfluss der jeweiligen Zusätze auf das Verdampfungsverhalten von DME zu untersuchen, wurden Emulsionen mit jeweils einem Zusatz hergestellt, versprüht und der Massenverlust des DMEs durch Verdampfung, wie in Kapitel 4.3.2.2 beschrieben, bestimmt.

Die Konzentrationen der Zusätze waren vergleichbar mit den Konzentrationen, die für die Mikroskopie-Aufnahmen gewählt wurden. Die VE-Wasser- und DME-Konzentrationen veränderten sich unter konstanter Gesamtmenge der Formulierung von 40 g entsprechend der Konzentrationen der Zusätze, wobei das Verhältnis von DME zu Wasser bei etwa 2,8 blieb.

Die Zugabe des Filmbildners zur Wasser/DME-Emulsion reduzierte die Verdampfungsgeschwindigkeit von DME am effektivsten. In Abbildung 43 ist das Verdampfungsverhalten von DME unter Zusatz des Filmbildners Polyvinylacetat zur Kältespray-Emulsion exemplarisch für alle untersuchten Zusätze dargestellt.

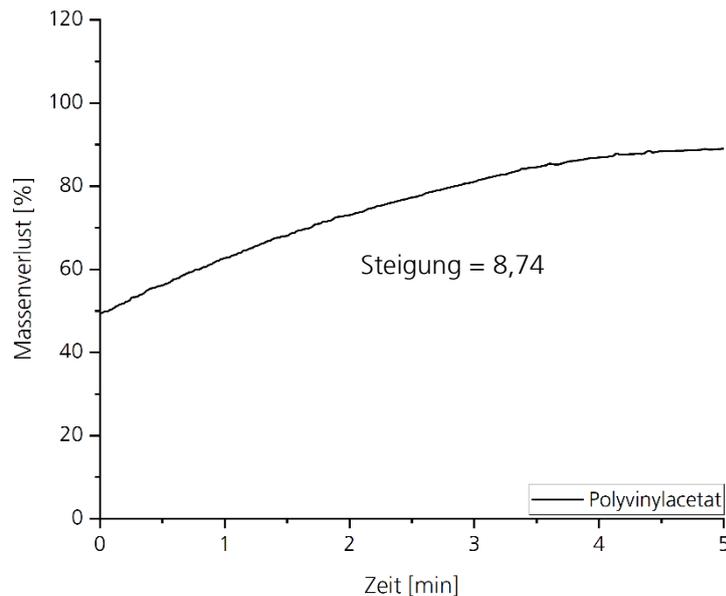


Abbildung 43: Massenverlust [%] in Abhängigkeit von der Zeit [min] für die Wasser/DME-Emulsion unter Stabilisierung von 5 Gew.% PEG-20 h. R. in der Wasserphase und Zusatz von 10 Gew.% Polyvinylacetat in DME. Nach einer Sprühzeit von 30 Sekunden (Vergleich der Abdampfgeschwindigkeit von DME). DME verdampft bei Einsatz eines DME-löslichen Binders weniger schnell, zu erkennen an der hohen Steigung.

Wird ein Filmbildner wie Polyvinylacetat zugesetzt, verlangsamt sich die Abdampfrate des DMEs deutlich (vgl. Steigungen von Abbildung 23 und Abbildung 43). Bei Einsatz von Polyvinylacetat bildete sich eine harte, oberflächliche Filmstruktur aus, mit ausgeprägter Blasenbildung. Das DME verdampfte durch die Ausbildung eines Polymerfilms langsamer, was an der Erhöhung der Steigung im Vergleich zu den anderen Kurven in Abbildung 23 bzw. Abbildung 43 zu erkennen ist.

Polyvinylacetat verbessert, den Ergebnissen zufolge, nicht nur die Haftung auf der Haut, sondern auch die Verdampfung des DMEs aus der versprühten Formulierung, was einen Einfluss auf die Kühlwirkung haben wird.

Um zu untersuchen, wie sich die Anpassung der Verdampfungsgeschwindigkeit von DME durch Verwendung der Zusätze auf die Kühlwirkung der Formulierung auswirkt, wurde das Gefrierverhalten der praxisnahen Rezeptur mithilfe des künstlichen Gewebemodells untersucht.

Die Konzentrationen der Einzelkomponenten entsprachen denen der Mikroskopie-Versuche und das Versuchssetup war vergleichbar mit dem Setup, wie es in Kapitel 4.4.3 beschrieben wurde.

In Abbildung 44 sind Aufnahmen eines Schaums dargestellt, der sich durch Versprühen der Wasser/DME-Formulierung unter Einsatz aller Zusätze innerhalb von 15 Sekunden in einem Abstand von etwa 30 cm auf der Haut bildet.

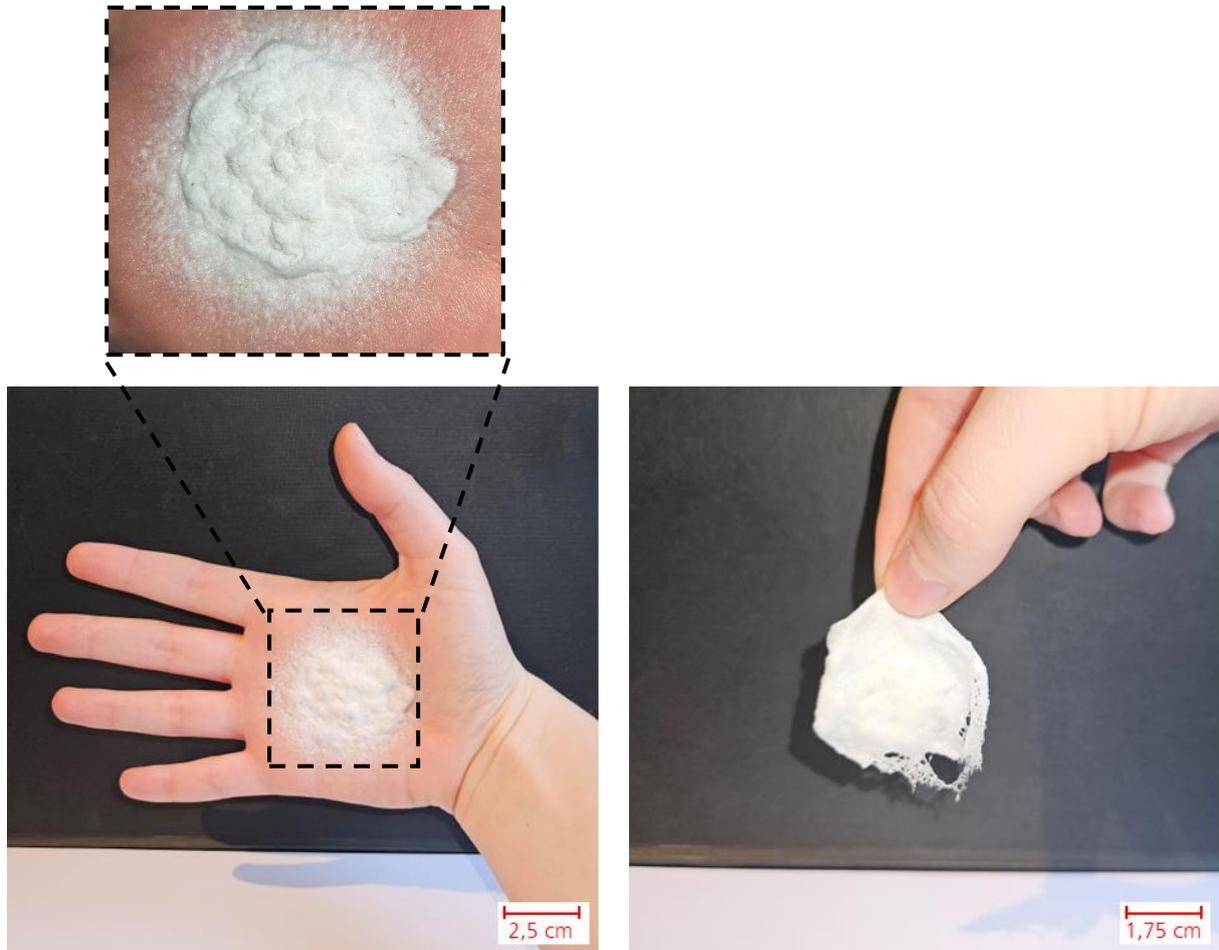


Abbildung 44: Aufnahmen des Sprühbildes der praxisnahen Kältespray-Formulierung mit allen Zusätzen auf der Haut in senkrechter Handhaltung nach einer Sprühzeit von 15 Sekunden (links) und der zurückbleibenden Filmstruktur nach Ablösen von der Haut nach einer Auftragszeit von 45 Minuten (rechts). Es bildet sich ein kühlender Schaum, der auch bei senkrechter Haltung eine gute Haftung aufweist und dessen Rückstand nach der Anwendung wie ein Pflaster von der Haut abgelöst werden kann.

Wie Abbildung 44 links zeigt, bildet sich ein Eisschaum auf der Haut, der auch bei senkrechter Handhaltung gut haftet. Der Schaum treibt zunächst weiter durch das langsam verdampfende DME auf und isoliert dann die besprühte Hautpartie, wodurch ein übermäßiger Wärmeeintrag von außen verhindert wird. Der Schaum bleibt solange stabil, bis das Eis vollständig durch den Energietransfer zwischen der Haut und dem Schaum geschmolzen ist. Es bildet sich ein filmartiger Rückstand, der wie ein Pflaster als Ganzes vollständig von der Haut abgelöst werden kann, wie Abbildung 44 rechts verdeutlicht. Der Rückstand kann anschließend im normalen Hausmüll entsorgt werden.

Die Ergebnisse der Messung am künstlichen Gewebemodell sind in Abbildung 45 dargestellt.

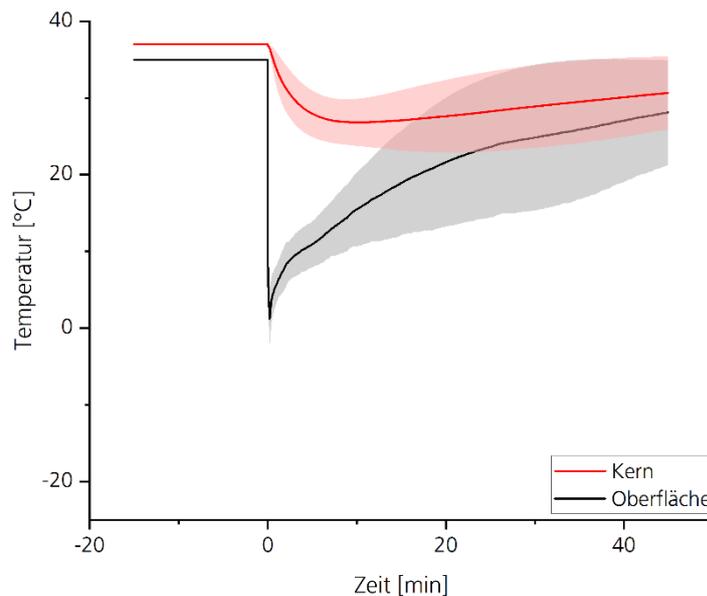


Abbildung 45: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min], gemessen an der Hautoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung der praxisnahen Wasser/DME-Kältespray-Emulsion am künstlichen Gewebemodell. Es sind kurze Temperaturspitzen von 1 ± 4 °C und eine langanhaltende Kühlwirkung von 27 ± 3 °C in tieferen Gewebeschichten über 45 Minuten messbar.

Wie die Temperaturkurvenverläufe in Abbildung 45 zeigen, konnte die Kühlwirkung durch die Zusätze angepasst werden. Die minimale Oberflächentemperatur liegt bei etwa 1 °C. Die Oberflächentemperatur bleibt bei der praxisnahen Formulierung länger in einem niedrigen Temperaturbereich als bei Emulsionen ohne Zusätze. Eine Unterkühlung auf der Hautoberfläche kann im Vergleich zu den Kurvenverläufen für die Emulsionen ohne Zusätze nicht mehr beobachtet werden (vgl. Abbildung 39 und Abbildung 45). Da die Kerntemperatur in tieferen Gewebeschichten direkt durch die Oberflächentemperatur beeinflusst wird, sinkt die Kerntemperatur in der Tiefe auf etwa 27 °C ab und bleibt über 45 Minuten in einem Temperaturbereich von 27 °C bis 31 °C.

Ein Vergleich der Kerntemperaturen in 5 mm Gewebetiefe der neuen, praxisnahen Formulierung auf DME-Basis mit der alten, patentierten Formulierung auf Chlorethan-Basis ist in Abbildung 46 dargestellt. Die Skalierung des Diagramms wurde zur näheren Beurteilung der Unterschiede in den Kerntemperaturen angepasst. Die Daten der patentierten Formulierung auf Basis von Chlorethan wurden dem Patent der Fraunhofer-Gesellschaft mit der Veröffentlichungsnummer DE102016100448 (A1) entnommen und, entsprechend der Ausgangstemperatur des Gewebemodells der Untersuchungen in dieser Arbeit, auf 37 °C normiert [158].

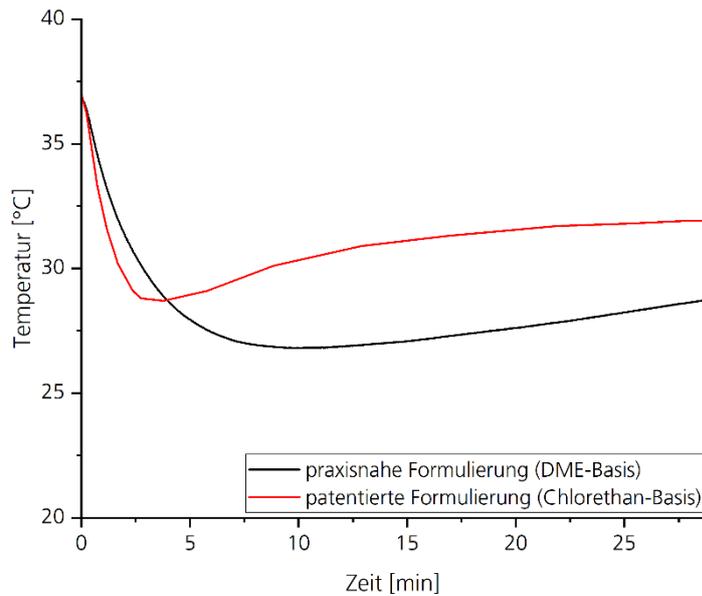


Abbildung 46: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min], gemessen in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung der praxisnahen Wasser/DME-Kältespray-Emulsion im Vergleich zu der patentierten Wasser/Chlorethan-Kältespray-Emulsion am künstlichen Gewebemodell. Die Kühlwirkung in tieferen Gewebeschichten konnte durch die Verwendung von DME als Treibgas im Vergleich zu der Formulierung auf Chlorethan-Basis deutlich verbessert werden. Die Kühlwirkung hält bei Verwendung von DME länger an.

Wie der Vergleich der Kühlwirkungen der beiden Kältespray-Formulierungen in tieferen Gewebeschichten in Abbildung 46 zeigt, konnte die Kühlwirkung unter Verwendung von DME als Treibgas und durch die Anpassung der Formulierung anhand des ausgearbeiteten Konzeptes zur Stabilisierung von Kältespray-Emulsionen deutlich verbessert werden.

Werden die beiden Graphen integriert über $\int_0^{29} f(x)dx$, werden mit einer Basislinie von $y = 20$ folgende Flächen unterhalb der jeweiligen Kurve erhalten:

- DME-Basis: 233 °Cmin,
- Chlorethan-Basis: 313 °Cmin.

Werden die Flächen unterhalb der Graphen verglichen, wird deutlich, dass die Fläche unterhalb der Kurve für die DME-Formulierung kleiner ist als für die Chlorethanformulierung. Eine Formulierung auf DME-Basis kühlt somit langanhaltender als eine Formulierung auf Chlorethan-Basis, was auf den Phasenwechsel des Wassers zurückzuführen sein wird. Wie bereits erläutert, kann es bei Versprühen einer Formulierung auf Chlorethan-Basis aufgrund des hohen Siedepunktes von Chlorethan nicht zu einer Eisbildung kommen. DME besitzt einen Siedepunkt unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser. Wird eine Wasser/DME-Formulierung versprüht, entsteht durch die Verdampfung des DMEs Eis, welches dem Gewebe für den Tauprozess bzw. den erneuten Phasenwechsel von Eis zu Wasser Energie entzieht. Durch den Energieentzug für den Tauprozess kann ein langanhaltender Kühleffekt von über 45 Minuten realisiert werden.

Fazit

Die Zusätze verschlechtern zwar die Emulsionsstabilität, die Kühlwirkung und die Haftung auf dem Gewebe konnten durch die Zusätze aber deutlich verbessert werden, wie die Ergebnisse des Sprüh- und Gefrierhaltens auf der Haut und dem künstlichen Gewebemodell zeigen. Die geringere Emulsionsstabilität im Vergleich zu der Formulierung ohne Zusätze ist unter Berücksichtigung der verbesserten Kühlwirkung und der weiterhin ausreichenden Zeit bis zur Phasentrennung während des Sprühprozesses zu vernachlässigen.

Die Übertragung der Erkenntnisse aus dieser Arbeit zur Entwicklung einer praxisnahen Kältespray-Formulierung auf Basis eines umweltfreundlichen Treibgases, die sanft und langanhaltender kühlt als das Kältespray auf Basis von Chlorethan, war, wie die Untersuchungsergebnisse verdeutlichen, erfolgreich. Unter Verwendung von DME als Treibgas war der Phasenwechsel von Wasser zu Eis möglich. Der Emulgator stabilisierte die Emulsion ausreichend lange, um ein kontinuierliches Sprühbild zu gewährleisten. Die Zusätze verbesserten die Haftung und stellten die Kühlwirkung des Kältesprays so ein, dass eine Unterkühlung des Gewebes vermieden werden konnte.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Motivation der vorliegenden Arbeit war die Ausarbeitung eines Konzeptes, das die Entwicklung und Charakterisierung eines nachhaltigen und marktnahen Kältesprays ermöglicht, das sanfter als handelsübliche Kältesprays und langanhaltender als die patentierte Formulierung des Fraunhofer UMSICHT auf Basis einer Wasser/Chlorethan-Emulsion kühlt.

Die Idee war, aufbauend auf dem Stand der Technik, eine Wasser/Treibgas-Emulsion zu entwickeln, die beim Versprühen der Formulierung das Wasser nicht nur abkühlt, sondern zu einem Phasenwechsel anregt und damit zu einer Eisbildung führt. Zum Schmelzen des zuvor gebildeten Eises auf der Haut wird deutlich mehr Energie benötigt als für die reine Erwärmung von kaltem Wasser. Der Phasenwechsel des Wassers kann die Kühldauer signifikant verbessern, da dem besprühten Gewebe, auf dem sich nun Eis befindet, Energie für den Tauprozess des Eises entzogen werden muss.

Chlorethan ist als umweltschädliches Treibgas mit einem hohen Siedepunkt ungeeignet, um durch die Verdampfung beim Versprühen der Formulierung zu einem Phasenwechsel des Wassers und somit zu einer Eisbildung auf der Haut zu führen. Chlorethan sollte daher durch ein anderes Treibgas substituiert werden, wobei berücksichtigt werden musste, dass sich durch die Treibgassubstitution die physikalischen Eigenschaften des Wasser/Treibgas-Systems ändern, was die Emulsionsstabilität und die Kühlwirkung beeinflussen kann.

Die Untersuchungen zur Formulierungsentwicklung und Charakterisierung einer langanhaltenden Kältespray-Emulsion wurden in drei Hauptbereiche unterteilt.

Der erste Bereich befasst sich mit der Identifizierung geeigneter Komponenten. Anhand verschiedener Kriterien (u. a. niedriger Siedepunkt und nicht toxisch) wurde Dimethylether (DME) als geeignetes Treibgas ausgewählt. Über erste Stabilisierungs- und Sprühscreenings in transparenten Experimentierbehältern wurde untersucht, welche Emulgatorklasse sich am besten für die Stabilisierung einer Wasser/DME-Emulsion eignet und wie die Emulgatoren aus verschiedenen Emulgatorklassen die Sprüheigenschaften der Emulsionen beeinflussen. Die Untersuchungsergebnisse zeigten, dass Emulgatoren aus der PEG-X Rizinusöl-Familie die Kältespray-Emulsion am effektivsten stabilisierten, was zu einer kontinuierlichen Eisbildung beim Versprühen der Emulsionen beitrug. Es konnte beobachtet werden, dass nur Emulsionen, die während des Sprühprozesses stabil waren, zu einem kontinuierlichen Sprühbild und einer Eisbildung führten.

Im zweiten Teilbereich wurden die Eigenschaften von strukturell verschiedenen Emulgatoren der zuvor identifizierten Emulgatorklasse unter Druck nähergehend untersucht. Es folgte eine Vielzahl an Stabilisierungs- und Sprühscreenings in transparenten Experimentierbehältern mit Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie, wobei der Ethoxylierungsgrad (3 bis 190), der Hydrierungsgrad und die Bezugsquelle variierten. Wie sich zeigte, stabilisierten PEG-20 hydriertes Rizinusöl und PEG-30 hydriertes Rizinusöl die Wasser/DME-Emulsion am effektivsten, was zu einem kontinuierlichen Sprühbild und einer Eisbildung beitrug. Das Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Anteilen in der Struktur verleiht den Emulgatoren eine gewisse Polarität. Da DME polar ist und sich teilweise in Wasser löst, ist davon auszugehen, dass sich Emulgatoren mit einer bestimmten Polarität besser in dem polaren Wasser/DME-System lösen und so effektiver an der Phasengrenzfläche zwischen Wasser und DME ausrichten können. Die Flexibilisierung der Emulgatorstruktur durch die hydrierten Doppelbindungen wird ebenfalls zu einer effizienteren Molekülorientierung an der Grenzfläche beigetragen haben.

Neben der Emulgatorstruktur wurden weitere Faktoren untersucht, die einen Einfluss auf die Emulsionsstabilität und das Sprühergebnis haben könnten, darunter die Applikationstemperatur und die Konzentrationen der Einzelkomponenten. Die Untersuchungen erfolgten ebenfalls in den transparenten Experimentierbehältern. Wie die Untersuchungsergebnisse nahelegen, ist eine Emulgatorkonzentration von 5 Gew.% in der Wasserphase und ein DME/Wasser-Verhältnis von 2,8 ideal, um eine Kältespray-Emulsion zu stabilisieren und durch Versprühen der Emulsion einen Phasenwechsel des Wassers zu Eis zu gewährleisten. Bei diesem Konzentrationsverhältnis war die Emulsion viskoser und die Phasenseparation durch Sedimentation am langsamsten. Die Applikationstemperatur hatte einen Einfluss auf die kinetischen Prozesse am Sprühkopf und die Bedingungen zur Abkühlung und zum Phasenwechsel von Wasser (Eisbildung) durch Verdampfung des DMEs beim Versprühen der Emulsion. Je höher die Applikationstemperatur war, desto weniger Eis bildete sich, was bei der Formulierungsentwicklung einer praxisnahen Kältespray-Emulsion berücksichtigt wurde.

Im dritten Teilbereich wurde die Auswahl der Emulgatoren weiter reduziert. Es wurden sechs Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie ausgewählt. Die Auswahl sollte ein umfassendes, strukturelles Gesamtbild der Emulgatorklasse darstellen. Die sechs Emulgatoren wurden zunächst mittels MS, NMR und GCP charakterisiert. Wie sich zeigte, handelte es sich aufgrund der Herstellung bei allen Emulgatoren um Strukturmischungen. Insbesondere das PEG-20 hydrierte Rizinusöl und das PEG-20 Rizinusöl der Firma Wall-Chemie zeigten ein hohes Strukturmischungsverhältnis mit einer erhöhten Anzahl an niedermolekularen Verbindungen.

Die Eigenschaften der Emulgatoren wurden mittels digitalmikroskopischer Analysen in den transparenten Experimentierbehältern nähergehend untersucht. Die Kühlwirkung der Kältespray-Formulierungen wurde an einem künstlichen Gewebemodell untersucht. Das Modell simulierte die Kälteentwicklung an der Oberfläche und in tieferen Schichten menschlichen Gewebes bei kontinuierlicher Wärmezufuhr in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Mikroskopie-Untersuchungen und die Untersuchungen der Kühlwirkung am künstlichen Gewebemodell stehen im Einklang mit den Stabilisierungs- und Sprühscreenings. Die effektivste Emulsionsstabilisierung und die beste Kühlwirkung ist unter Verwendung von PEG-20 hydriertem Rizinusöl als Emulgator zu erzielen. Die Emulsion ist etwa 90 Sekunden stabil, bis es zur Phasenseparation durch Sedimentation und Koaleszenz kommt. Die Emulsionsstabilität ist ausreichend, um ein kontinuierliches Sprühbild bei einer Sprühzeit von maximal 30 Sekunden zu gewährleisten und Eis zu bilden.

Anhand der Untersuchungen konnte ein Konzept hergeleitet werden, welches die Emulgatorstruktur und die Fähigkeit der Emulgatoren eine Wasser/Treibgas-Emulsion zu stabilisieren in Beziehung setzt. Es ist gelungen, die Erkenntnisse aus den drei Hauptbereichen auf die Entwicklung einer praxisnahen Kältespray-Formulierung auf Basis einer Wasser-in-DME-Emulsion zu übertragen und die Betaversion einer marktnahen Rezeptur herzustellen. Die Haftung und die Verdampfungsgeschwindigkeit von DME wurden durch weitere Zusätze (Öle, Verdicker und Filmbildner) angepasst. Die entwickelte Rezeptur bildet beim Versprühen durch den Phasentransfer von Wasser und die Zusätze einen polymeren Eisschaum und kühlt auf der Geweboberfläche sanft auf etwa 0 °C ab. Es bildet sich eine Art Eispflaster aus, das durch den Tauvorgang des Eises für eine langanhaltende Kühlwirkung von über 45 Minuten sorgt und nach der Anwendung als Ganzes von der Haut abgelöst werden kann. Ein Vergleich der Kühlwirkungen in tieferen Gewebeschichten auf dem künstlichen Gewebemodell beweist, dass das Kältespray auf DME-Basis signifikant langanhaltender kühlt als das Kältespray auf Chlorethan-Basis. Das Ziel, ein Konzept für die Entwicklung eines Kältesprays zu entwickeln, das sanfter und langanhaltender kühlt als die bekannten Kältesprays, wurde demnach erreicht.

In Zukunft gilt es die neu gewonnenen Erkenntnisse auf andere umweltfreundliche Treibgase zu übertragen. Die Arbeit zeigt, dass es generell möglich ist, Emulsionen zu stabilisieren, deren kontinuierliche Phase aus einem verflüssigten Treibgas besteht, und bietet Ansätze, wie diese Emulsionen zu charakterisieren sind. Die Charakterisierungsmöglichkeiten von Emulsionen unter Druck sind bisher gering. Es ist zu empfehlen, durch weitere Arbeiten die Möglichkeiten der Grenzflächencharakterisierung unter Druck zu erweitern.

Einen Ansatz hierzu bietet die Tropfenkonturanalyse zur Grenzflächenspannungsmessung, die bei passendem Versuchsaufbau auch unter Druck möglich sein müsste. Herausforderungen sind hier die gegenseitigen Löslichkeiten von DME und Wasser und die druckbeständige Versuchsanordnung selbst.

Je nach Anwendungsgebiet des Kältesprays sollten weitere Arbeiten unter Berücksichtigung der Zulassungshürden eines Produktes im Kosmetik- oder Medizinproduktesegment erfolgen. Es könnten weitere Zusätze für bestimmte Anwendungsgebiete nötig sein, wie beispielsweise der Einsatz von Wirkstoffen in der Pharmaindustrie. Es sollte geprüft werden, inwieweit weitere Zusätze einen Einfluss auf die Emulsionsstabilität und das Gefrierverhalten haben. So kann das Anwendungsgebiet des jetzigen Kältesprays, das als stabile Grundformulierung betrachtet werden kann, auf eine Vielzahl von Gebieten erweitert werden, bei denen die Anwendung von Kältesprays oder die allgemeine Anwendung von Emulsionen unter Druck von Vorteil wäre.

6. ANHANG

6.1 GERÄTE UND MATERIALIEN

Probenherstellung und Untersuchungen mit verflüssigtem Treibgas

- Experimentierbehälter inklusive Dichtungsringen, AVA Maschinen Service GmbH, Viernheim, Deutschland
- aka Up/Down-Ventil inklusive Steigrohr, Precision Valve Corporation, Hattersheim am Main, Deutschland
- Aerosol-Sprühkopf, AEROCHEMICA Dr. Deppe GmbH, Kempen, Deutschland
- Aerosolabfüllanlage, AVA Maschinen Service GmbH, Viernheim, Deutschland
- Flammenrückschlagsicherung F53N-ES, WITT-Gasetechnik GmbH & Co. Produktions- und Vertriebs-KG, Witten, Deutschland
- Rohrfedermanometer bis 16 bar, WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG, Klingenberg, Deutschland
- Erdungskabel 6 mm Durchmesser mit zwei Erdzangen, DENIOS SE, Bad Oeynhausen, Deutschland
- Rohrleitung Edelstahl 6 mm und 10 mm Außendurchmesser, Mannesmann Salzgitter AG, Salzgitter, Deutschland
- Klemmringe, Ventile 6 mm, Kugelhähne 1/8, Schnellkupplungssysteme 1/4 Q1SSH-4T, Hy-Lok D Vertriebs-GmbH, Oytten, Deutschland
- Abscheider, Eigenbau bei Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen, Deutschland
- Stoppuhr, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland

Temperierung der Experimentierbehälter/Anlage

- Kryostat/Kälte-Umwälzthermostat F25-ED inklusive Wasseranschlüsse, JULABO GmbH, Seelbach, Deutschland
- Wasserbad der Perlmühle AHM 90, HOSOKAWA ALPINE Aktiengesellschaft, Augsburg, Deutschland
- Wasserschläuche, VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland
- Schlauchschellen verstellbar Edelstahl, VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland

Massenspektrometrie (MS)

In Kooperation mit der Bergischen Universität Wuppertal (AK Kirsch)

- MS micrOTOF Bruker, Bruker BioSpin GmbH, Ettlingen, Deutschland
- Reinstwasseranlage, Berrytec GmbH, Grasbrunn, Deutschland
- Software: Bruker DataAnalysis 4.2, Bruker BioSpin GmbH, Ettlingen, Deutschland

Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR)

In Kooperation mit der Bergischen Universität Wuppertal

- Fourier-Transform-Kernresonanzspektrometer BRUKER AVANCE III 600 (¹H - Messfrequenz 600.13 MHz), Bruker BioSpin GmbH, Ettlingen, Deutschland
- Software:
 - Topspin 2.1, Bruker BioSpin GmbH, Ettlingen, Deutschland
 - MestReNova, Mestrelab Research, S.L., Santiago de Compostela, Spanien

Gelpermeationschromatographie (GPC)

In Kooperation mit der PSS Polymer Standards Service GmbH

- PTFE-Einmalfilter, 1µm, MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG, Düren, Deutschland
- PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Deutschland
 - Vorsäule: PSS SDV, 3 µm, Guard, ID 8,00 mm x 50,00 mm
 - Säulen: PSS SDV, 3 µm, 1.000 Å, ID 8,00 mm x 300,00 mm
PSS SDV, 3 µm, 1.000 Å, ID 8,00 mm x 300,00 mm
PSS SDV, 3 µm, 1.000 Å, ID 8,00 mm x 300,00 mm
 - Pumpe: PSS-SECcurity 1.260 HPLC-Pumpe
 - Detektoren: SECcurity² Differential-Refraktometer-Detektor (RI)/ SECcurity² Variabler Wellenlängendetektor (UV1)@254nm.

Künstliches Gewebemodell

- Homogenisierer Polytron PT 1300 D, Kinematica AG, Malters, Deutschland
- Autoklav VX-150, Systec GmbH & Co. KG, Linden, Deutschland
- Petrischale 120 x 20 mm, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Klebemasse Blu Tack, Bostik GmbH, Borgholzhausen, Deutschland
- Temperaturfühler zur U-Wert-Bestimmung und Oberflächenfühler, Testo SE & Co. KGaA, Titisee-Neustadt, Deutschland
- Klarsichtfolie, Polyethylen, Cofresco Frischhalteprodukte GmbH & Co. KG, Minden, Deutschland
- Heizfolie 230 V, thermo Flächenheizungs GmbH, Rohrbach, Deutschland
- Temperier-Einheit Lab Heat KM-L116, SAF Wärmetechnik GmbH, Mörlenbach, Deutschland
- testo 635-2 – Temperatur- und Feuchtemessgerät, Testo SE & Co. KGaA, Titisee-Neustadt, Deutschland
- Software: testo/cc4, Testo SE & Co. KGaA, Titisee-Neustadt, Deutschland

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

In Kooperation mit Fraunhofer UMSICHT

- DSC 204 F1 *Phoenix*, Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland
- Probenpfännchen- und Deckelset aus Al 99,5 % mit 40 µL Fassungsvermögen, kaltverschweißbar, Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland
- Verschleißpresse, Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland
- Software:
 - DSC: Proteus 70, Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland

Mikroskopie

- Digitalmikroskop VHX-6000, KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland
- VH-Z20R/VH-Z20W/VH-Z20T 20x bis 200x, KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland
- VHX-S650E Rundum-Betrachtungssystem (motorisierter XYZ-Objekttisch), KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland
- Software:
 - VHX-H2M2, KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland
 - Adobe Photoshop 2023, Microsoft Corporation, Redmond, USA

Sonstige Geräte und Materialien

- Transferpipette 1 mL, 3,5 mL, VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland
- Magnetstäbchen 12 mm, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Becherglas 50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL, 1.000 mL, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Probenfläschchen 20 mL, 50 mL, 100 mL inkl. Schraubkappe und Septum, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Messkolben 25 mL, 50 mL, 100 mL inkl. PE-Stopfen, Hirschmann Laborgeräte GmbH & Co. KG, Eberstadt, Deutschland
- Gewindeflasche 25 mL, 50 mL, 100 mL, 1.000 mL inkl. Schraubverschlusskappe, DWK Life Sciences, Wertheim, Deutschland
- Einkanal-Mikroliterpipette inkl. Pipettenspitzen 100-1.000 µL, Eppendorf SE, Hamburg
- Einmalspritze 1 mL, B. Braun SE, Melsungen, Deutschland
- Einmal-Kanülen Sterican 50 mm 0,8 mm grün, B. Braun SE, Melsungen, Deutschland
- Präzisionswaage Kern EG 4200-2NM, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Deutschland
- Analysenwaage AS 220/C/2, Radwag Balances and Scales, Radom, Polen
- Magnetrührer mit Heizung IKA C-MAG HS 7, IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland
- Stativ mit Stab 10x15 cm, Klemmenhalter und Stativklemme mit zwei Zinken, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- pH-Indikatorstäbchen pH-Fix pH 0-14 in Runddose, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
- NMR-Röhrchen 5 mm und Verschlusskappe, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Datenlogger für Kern Präzisionswaage EG 4200-2NM: RS-232 Schnittstellenkabel, AFH 13 Konverter, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Deutschland
- Software für allgemeine Datenauswertung:
 - Microsoft Excel 2016, Microsoft Corporation, Redmond, USA
 - OriginPro 2019, OriginLab Corporation, Northampton, USA
- Software zur Erstellung von Abbildungen:
 - Microsoft PowerPoint 2016, Microsoft Corporation, Redmond, USA
 - CorelDRAW 2021, Cascade Parent Limited, Ottawa, Kanada
 - BIOVIADraw, Dassault Systèmes, Paris, Frankreich

- Software zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von DME mittels Datenlogger der Kern Präzisionswaage:
 - BallanceConnection Modell SCD-4.0, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Deutschland

6.2 CHEMIKALIEN UND EMULGATOREN

Emulgatoren

Stearate

- Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearat, Dehymuls PGPH, BTC Europe GmbH, Monheim am Rhein, Deutschland
- Polyglyceryl-2 Isostearat, Cithrol PG21IS, Croda International Plc., Snaith, Vereinigtes Königreich
- Polyglyceryl-2 Diisostearat, Emulpharma PG20, Sharon Personal Care Srl, Trezzo sull'Adda MI, Italien
- Polyglyceryl-2 Triisostearat, Cithrol PG23IS, Croda International Plc., Snaith, Vereinigtes Königreich
- Polyglyceryl-2 Tetraisostearat, Cithrol PG24IS, Croda International Plc., Snaith, Vereinigtes Königreich
- Polyglyceryl-3 Diisostearat, Plurol Diisostearique CG, Gattefossé SAS, Saint-Priest Cedex, Frankreich
- Polyglyceryl-3 Diisostearat, Lameform TGI, BTC Europe GmbH, Monheim am Rhein, Deutschland
- Polyglyceryl-3 Diisostearat, Cithrol PG32IS, Croda International Plc., Snaith, Vereinigtes Königreich
- Polyglyceryl-4 Isostearat, Isolan GI 34, Evonik Industries AG, Essen, Deutschland
- Polyglyceryl-6-Distearat, Plurol Stearique MB, Gattefossé SAS, Saint-Priest Cedex, Frankreich
- PEG-30 Dipolyhydroxystearat, Dehymuls LE, BTC Europe GmbH, Monheim am Rhein, Deutschland

Caprate und Caprylate

- Polyglyceryl-2 Caprat, dermosoft® DGMC MB, Evonik Industries AG, Essen, Deutschland
- Polyglyceryl-3 Caprat, tegosoft PC 31, Evonik Industries AG, Essen, Deutschland
- Polyglyceryl-4 Caprat, tegosoft PC 41, Evonik Industries AG, Essen, Deutschland

Oleate

- Polyglyceryl-3 Dioleat, Plurol Oleique, Gattefossé SAS, Saint-Priest Cedex, Frankreich
- Sorbitan Oleat, Tego SMO V, Evonik Industries AG, Essen, Deutschland
- SPAN 80, Sorbitanmonooleat, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- Oleth-5, Hostacerin O 050, Clariant International Ltd., Muttenz, Schweiz

Laureth

- Laureth-3, Sabowax LM 3, Sabo S.p.A., Levate, Italien
- Laureth-4, Sabowax LM 4, Sabo S.p.A., Levate, Italien
- Laureth-10, Sabowax LMT10 MB, Sabo S.p.A., Levate, Italien
- Laureth-23, Sabowax LM 23, Sabo S.p.A., Levate, Italien

Rizinusöle

- Hydriertes Rizinusöl, Biogel MCB, Phoenix Chemical, Inc., Branchburg, USA
- PEG-3 Rizinusöl, Walloxen RO 30, Wall Chemie GmbH, Kempen, Deutschland
- PEG-5 Rizinusöl, Walloxen RO 50, Wall Chemie GmbH, Kempen, Deutschland
- PEG-6 Rizinusöl, BR-406, Aoki Oil Industrial Co., Ltd., Osaka, Japan
- PEG-11 Rizinusöl, Walloxen RO 110, Wall Chemie GmbH, Kempen, Deutschland
- PEG-15 Rizinusöl, Walloxen RO 150, Wall Chemie GmbH, Kempen, Deutschland
- PEG-18 Rizinusöl, Walloxen RO 180, Wall Chemie GmbH, Kempen, Deutschland
- PEG-20 Rizinusöl, Walloxen RO 200, Wall Chemie GmbH, Kempen, Deutschland
- PEG-20 Rizinusöl, BR-420, Aoki Oil Industrial Co., Ltd., Osaka, Japan
- PEG-26 Rizinusöl, Walloxen RO 260, Wall Chemie GmbH, Kempen, Deutschland
- PEG-30 Rizinusöl, Ercawax Co 30 V/Fd, Erca Wilmar Cosmetic Ingredients Srl, Grassobbio, Italien
- PEG-30 Rizinusöl, BR-430, Aoki Oil Industrial Co., Ltd., Osaka, Japan
- PEG-35 Rizinusöl, Walloxen RO 350, Wall Chemie GmbH, Kempen, Deutschland
- PEG-35 Rizinusöl, Merpoxen RO 350, Wall Chemie GmbH, Kempen, Deutschland
- PEG-40 Rizinusöl, Walloxen RO 400, Wall Chemie GmbH, Kempen, Deutschland
- PEG-40 Rizinusöl, Merpoxen RO 400 QL, Wall Chemie GmbH, Kempen, Deutschland
- PEG-40 Rizinusöl, Sabowax EL 40, Sabo S.p.A., Levate, Italien
- PEG-40 Rizinusöl, Ercawax CO 40 V/FD, Erca Wilmar Cosmetic Ingredients Srl, Grassobbio, Italien
- PEG-190 Rizinusöl, Walloxen RO 1900, Wall Chemie GmbH, Kempen, Deutschland
- PEG-16 hydriertes Rizinusöl, Walloxen HRO 160, Wall Chemie GmbH, Kempen, Deutschland
- PEG-20 hydriertes Rizinusöl, HCO-20, Nikkol Group, Nikko Chemicals Co. Ltd., Tokyo, Japan
- PEG-25 hydriertes Rizinusöl, Walloxen HRO 250, Wall Chemie GmbH, Kempen, Deutschland
- PEG-30 hydriertes Rizinusöl, HCO-30, Nikkol Group, Nikko Chemicals Co. Ltd., Tokyo, Japan
- PEG-40 hydriertes Rizinusöl, Sabowax ELH 40, Sabo S.p.A., Levate, Italien
- PEG-60 hydriertes Rizinusöl, Sabowax ELH 60, Sabo S.p.A., Levate, Italien

Mischungen

- Polyglyceryl-6 Polyhydroxystearat (und) Polyglyceryl-6 Polyricinoleat, Emulium Illustro, Gattefossé SAS, Saint-Priest Cedex, Frankreich
- Polyglyceryl-4 Diisostearat/Polyhydroxystearat/Sebacat (und) Caprylsche/Caprische Triglyceride (und) Polyglyceryl-3 Oleat (und) Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Dimer Dilinoleat, ISOLAN 17 MB, Evonik Nutrition & Care GmbH, Evonik Industries AG, Essen, Deutschland
- Polyglyceryl-6 Caprylat (und) Polyglyceryl-3 Cocoat (und) Polyglyceryl-4 Caprat (und) Polyglyceryl-6 Ricinoleat, TEGO Solve 61, Evonik Nutrition & Care GmbH, Evonik Industries AG, Essen, Deutschland
- Mischung aus Jojoba- und Bienenwachs Polyglycerylester, Emulium Mellifera MB, Gattefossé SAS, Saint-Priest Cedex, Frankreich

Sonstige Emulgatoren

- Polyglyceryl-3 Ricinoleat, PGPR 4125, Palsgaard A/S, Juelsminde, Dänemark
- Polyglyceryl-2 Sesquioleat, dermofeel® GO soft, Evonik Industries AG, Essen, Deutschland
- Polyglyceryl-3 Cocoat, Emulpharma Ecotech, Sharon Personal Care Srl, Trezzo sull'Adda MI, Italien
- Polyglyceryl-4 Mandelöl, Resplanta Phyto Almond MB, Sharon Personal Care Srl, Trezzo sull'Adda MI, Italien
- Polyglyceryl-4 Leinöl, Resplanta Phyto Linseed MB, Sharon Personal Care Srl, Trezzo sull'Adda MI, Italien
- Polyglyceryl-4 Olivenöl, Resplanta Phyto Olive MB, Sharon Personal Care Srl, Trezzo sull'Adda MI, Italien
- Polyglyceryl-4 Babassuöl, Resplanta Phyto Babassu MB, Sharon Personal Care Srl, Trezzo sull'Adda MI, Italien

Öle/Feuchtigkeitsspender

- Rizinusöl, Castor oil 217, Naissance Trading & Innovation Co Ltd, Neath, Vereinigtes Königreich
- Bio-Mandelöl, Stübener Kräutergarten, Dornbirn, Österreich
- Bio-Avocadoöl, Stübener Kräutergarten, Dornbirn, Österreich
- Bio-Jojobaöl, Stübener Kräutergarten, Dornbirn, Österreich
- Squalan, Stübener Kräutergarten, Dornbirn, Österreich
- Sonnenblumenöl, Stübener Kräutergarten, Dornbirn, Österreich
- Cyclohexan ≥ 99 %, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- Silikonöl 200 DC, VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland
- Isopropyl Myristat ≥ 98 %, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- Lanolin, Lanolinanhydrid (wasserfrei, pestizidfrei), Stübener Kräutergarten, Dornbirn, Österreich
- Paraffin 42-44 fest, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- Reag. Ph. Eur. Paraffin (viscous), Paraffinöl flüssig, VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland

Filmbildner

- Polyvinylpyrrolidon, PVP K12, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Polyvinylpyrrolidon, PVP K25, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Polyvinylpyrrolidon, PVP K30, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Polyvinyl Acetat, Vinnapas B 1,5, Wacker Chemie AG, Köln, Deutschland
- Polyvinyl Acetat, Vinnapas B 100, Wacker Chemie AG, Köln, Deutschland
- Polyacrylat, Carbopol Ultrez 10 Lubrizol, Corporation, Ohio, USA
- Methyl Methacrylat Crosspolymer, Eudragit E 100, Evonik Industries AG, Essen, Deutschland
- Dextrin Palmitat, Rheopearl KL 12, Chiba Flour Milling Co.,Ltd., Osaka, Japan
- C10-18 Triglyceride, Olifeel Pearls, ROELMI HPC Srl, Origgio, Italien
- Hydroxypropylmethylcellulose, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland

Keimbildner

- Hydriertes Silica, Supelco, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- Kaliumfeldspat, Norflux D75, WBB Fuchs GmbH, Moschheim, Deutschland
- Titandioxid, Ti-Pure, The Chemours Company FC, LLC., Delaware, USA
- Zinkoxid, Z-Cote, BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland
- Montmorillonit, Montmorillonite K10, Alfa Aesar, Thermo Fischer Scientific Inc., Massachusetts, USA
- Superabsorber, Superabsorber (<100 µm), Evonik Industries AG, Essen, Deutschland
- Muskovit-Glimmer, Mica TF, Aspanger Bergbau und Mineralwerke GmbH & Co KG, Aspang, Deutschland
- Kaolin, Metakaolin weiß, MetaMax, BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland

Treibgase

- Propan 3.5 $\geq 99,95$ %, mit Tauchrohr Füllmenge 5 kg, Linde GmbH, Düsseldorf, Deutschland
- Dimethylether 3.0 $\geq 99,9$ %, Füllmenge 5,8 kg, Linde GmbH, Düsseldorf, Deutschland

Sonstige Chemikalien

- Natriumhydroxidlösung 0,5 mol/L, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Denatoniumbenzoat ≥ 98 %, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- Ameisensäure ≥ 95 %, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- Patentblau V Calciumsalz, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- Neutralrot, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- Chloroform-d 99,8 %, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- Tetrahydrofuran HPLC grade, $\geq 99,9$ %, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland

6.3 ERGÄNZENDE ABBILDUNGEN UND TABELLEN

6.3.1 AUFNAHME DER AEROSOLABFÜLLANLAGE

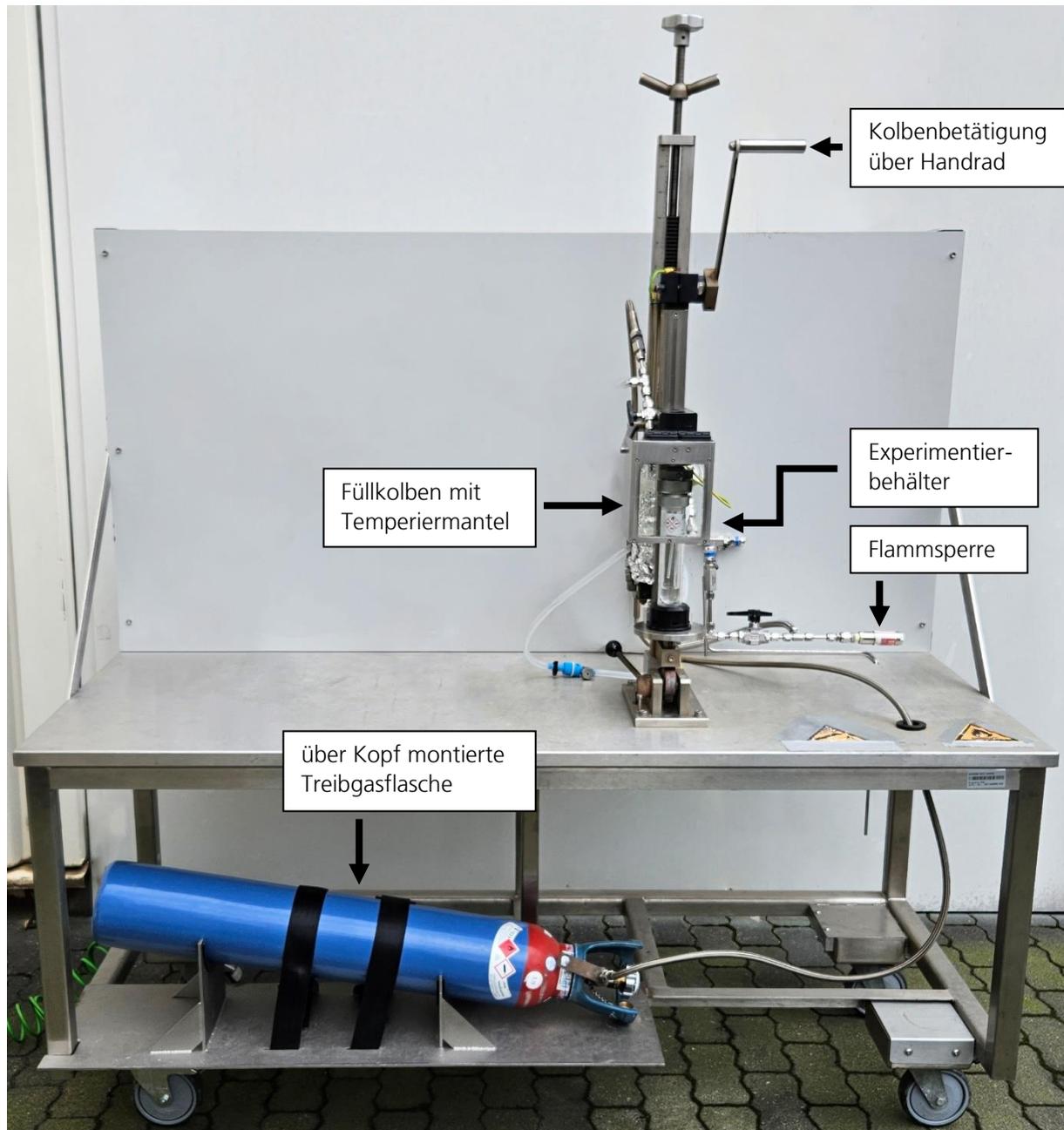


Abbildung 47: Aufnahme der Aerosolabfüllanlage. Der Füllkolben befindet sich hinter dem Experimentierbehälter, der wiederum hinter einer Berstscheibe montiert ist. Die einzelnen Ventile und Anschlüsse sind dem nachfolgenden Fließschema zu entnehmen.

6.3.2 ROHRLEITUNGS- UND INSTRUMENTIERUNGSFLIEBSHEMA ZUR AEROSOLABFÜLLUNG

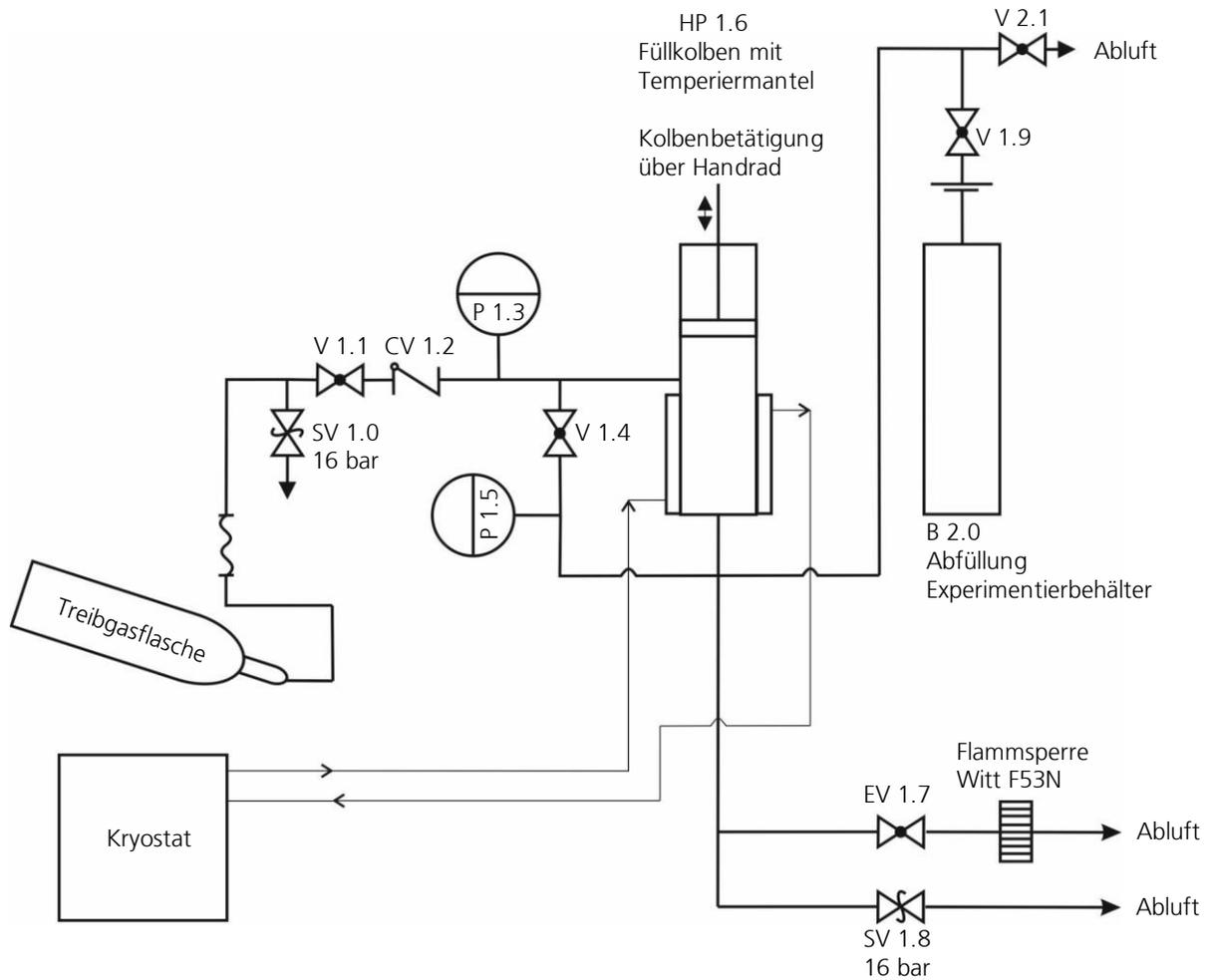


Abbildung 48: Fließbild zur Abfüllung der Experimentierbehälter über die Aerosolabfüllanlage bei geschlossenem Ventil V 2.1. Die Abfüllung ist in Kapitel 4.2.2 beschrieben.

6.3.3 MESSUNGEN AM KÜNSTLICHEN GEWEBEMODELL

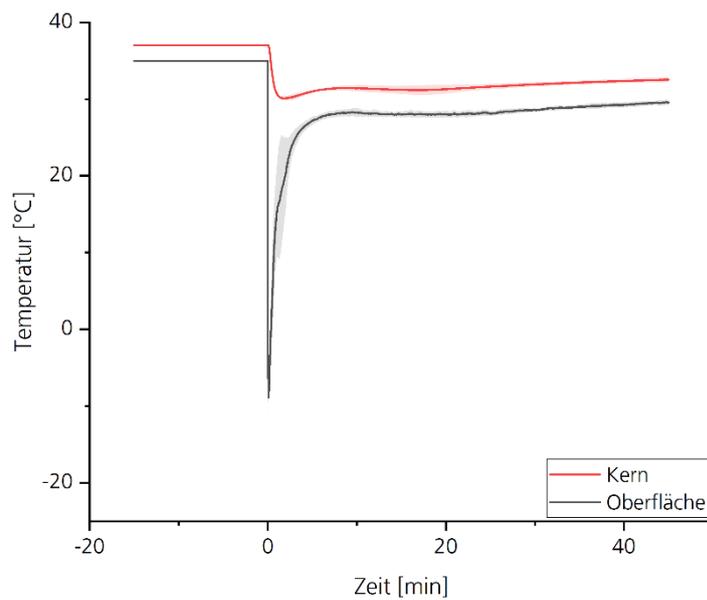


Abbildung 49: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min] unter Variation der Messanzahl, gemessen an der Gewebeoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung einer Wasser/DME-Kältespray-Emulsion mit 5 Gew.% PEG-5 R. in der Wasserphase, am künstlichen Gewebemodell. Dreifachbestimmung. Es sind kurze Temperaturspitzen von $-8,9 \pm 1,3$ °C und eine langanhaltende Kühlwirkung von $30,1 \pm 0,2$ °C über 45 Minuten zu sehen.

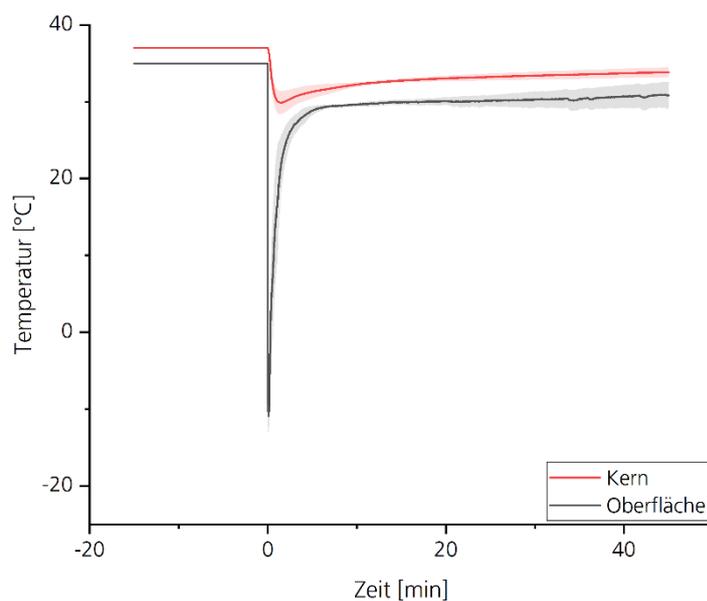


Abbildung 50: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min] unter Variation der Messanzahl, gemessen an der Gewebeoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung einer Wasser/DME-Kältespray-Emulsion mit 5 Gew.% PEG-20 R.1 in der Wasserphase, am künstlichen Gewebemodell. Dreifachbestimmung. Es sind kurze Temperaturspitzen von $-8,5 \pm 0,2$ °C und eine langanhaltende Kühlwirkung von $30,2 \pm 0,7$ °C über 45 Minuten zu sehen.

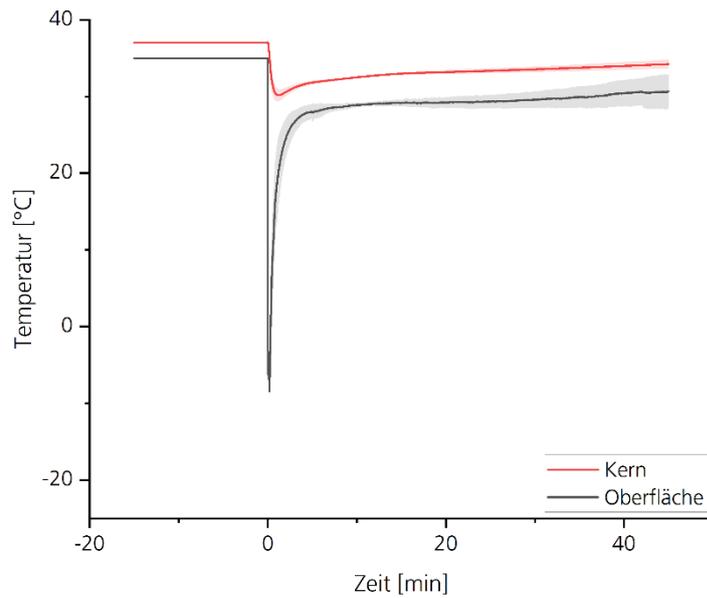


Abbildung 51: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min] unter Variation der Messanzahl, gemessen an der Gewebeoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung einer Wasser/DME-Kältespray-Emulsion mit 5 Gew.% PEG-20 R.2 in der Wasserphase, am künstlichen Gewebemodell. **Dreifachbestimmung.** Es sind kurze Temperaturspitzen von $-10,9 \pm 2,2$ °C und eine langanhaltende Kühlwirkung von $29,9 \pm 1,2$ °C über 45 Minuten zu sehen.

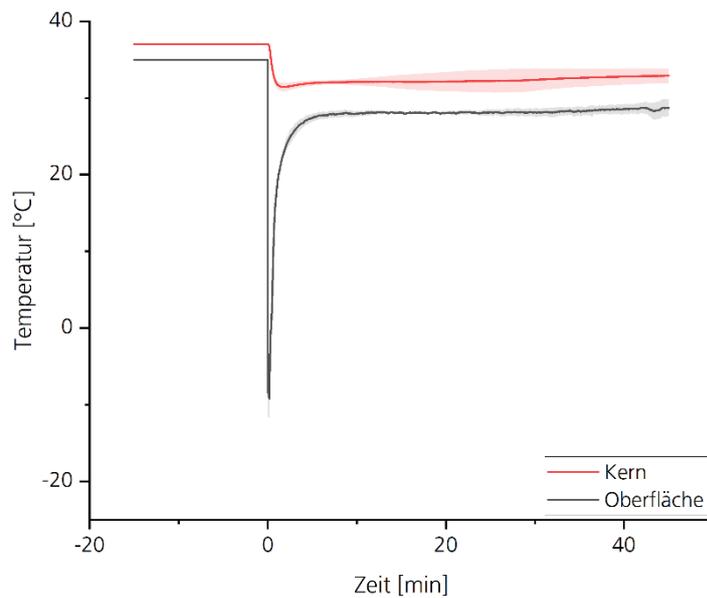


Abbildung 52: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min] unter Variation der Messanzahl, gemessen an der Gewebeoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung einer Wasser/DME-Kältespray-Emulsion mit 5 Gew.% PEG-40 h. R. in der Wasserphase, am künstlichen Gewebemodell. **Dreifachbestimmung.** Es sind kurze Temperaturspitzen von $-9,2 \pm 1,4$ °C und eine langanhaltende Kühlwirkung von $31,4 \pm 0,5$ °C über 45 Minuten zu sehen.

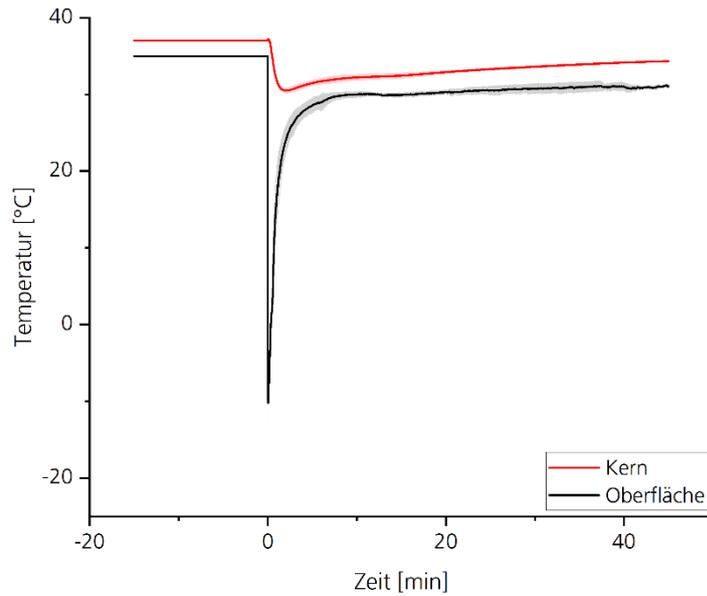


Abbildung 53: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min] unter Variation der Messanzahl, gemessen an der Gewebeoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung einer Wasser/DME-Kältespray-Emulsion mit 5 Gew.% PEG-60 h. R. in der Wasserphase, am künstlichen Gewebemodell. **Dreifachbestimmung.** Es sind kurze Temperaturspitzen von $-10,2 \pm 1,9$ °C und eine langanhaltende Kühlwirkung von $30,5 \pm 0,3$ °C über 45 Minuten zu sehen.

6.3.4 MESSUNGEN DER EMULSIONS-TROPFENDURCHMESSER IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ZEIT

Tabelle 20: Vergleich der mittleren Tropfendurchmesser der Wassertropfen in DME mit der Zeit, die mittels sechs verschiedener Emulgatoren stabilisiert wurden. Digitalmikroskopie, 150-fache Vergrößerung. 5 Gew.% Emulgator in der Wasserphase. PEG-20 h. R. zeigt im Vergleich den homogensten Anstieg des Tropfendurchmessers in Abhängigkeit von der Zeit.

| Bezeichnung der Emulgatoren | Zeit [s] | mittlerer Durchmesser [µm] | ± [µm] | Abweichung [%] |
|-----------------------------|----------|----------------------------|--------|----------------|
| PEG-5 R. | 10 | 192 | 110 | 57 |
| | 20 | 313 | 184 | 59 |
| | 30 | 355 | 219 | 62 |
| | 40 | 415 | 264 | 64 |
| PEG-20 R.1 | 10 | 167 | 88 | 52 |
| | 20 | 172 | 105 | 61 |
| | 30 | 189 | 104 | 55 |
| | 40 | 203 | 93 | 46 |
| | 50 | 211 | 127 | 60 |
| | 60 | 219 | 83 | 38 |
| | 70 | 257 | 143 | 56 |
| | 80 | 263 | 69 | 26 |
| | 90 | 259 | 28 | 11 |
| | 100 | 268 | 17 | 6 |
| 110 | 260 | 81 | 31 | |
| 120 | 284 | 78 | 28 | |
| 130 | 308 | 96 | 31 | |

| Bezeichnung der Emulgatoren | Zeit [s] | mittlerer Durchmesser [μm] | ± [μm] | Abweichung [%] |
|------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|---------------|-----------------------|
| PEG-20 R.2 | 10 | 200 | 124 | 62 |
| | 20 | 227 | 165 | 73 |
| | 30 | 222 | 242 | 109 |
| | 40 | 208 | 130 | 63 |
| | 50 | 200 | 177 | 88 |
| | 60 | 194 | 112 | 57 |
| | 70 | 200 | 176 | 88 |
| | 80 | 211 | 230 | 109 |
| | 90 | 199 | 71 | 36 |
| | 100 | 207 | 118 | 57 |
| | 110 | 190 | 58 | 30 |
| PEG-20 h. R. | 10 | 134 | 26 | 19 |
| | 20 | 141 | 42 | 30 |
| | 30 | 149 | 59 | 40 |
| | 40 | 172 | 93 | 54 |
| | 50 | 195 | 129 | 66 |
| | 60 | 219 | 177 | 81 |
| | 70 | 264 | 171 | 65 |
| | 80 | 290 | 193 | 67 |
| | 90 | 365 | 324 | 89 |
| PEG-40 h. R. | 10 | 182 | 99 | 55 |
| | 20 | 181 | 56 | 31 |
| | 30 | 214 | 145 | 68 |
| | 40 | 242 | 129 | 53 |
| | 50 | 308 | 174 | 56 |
| | 60 | 347 | 253 | 73 |
| PEG-60 h. R. | 10 | - | - | - |
| | 20 | - | - | - |
| | 30 | 160 | 53 | 33 |
| | 40 | 245 | 135 | 55 |
| | 50 | 257 | 114 | 44 |
| | 60 | 263 | 115 | 44 |
| | 70 | 289 | 157 | 54 |
| | 80 | 219 | 70 | 32 |
| | 90 | 145 | 60 | 41 |
| | 100 | 193 | 59 | 30 |
| | 110 | 201 | 138 | 69 |
| | 120 | 198 | 115 | 58 |
| | 130 | 268 | 98 | 37 |
| | 140 | 234 | 150 | 64 |
| | 150 | 252 | 138 | 55 |
| 160 | 254 | 88 | 35 | |
| 170 | 251 | 121 | 48 | |
| 180 | 258 | 131 | 51 | |
| 190 | 252 | 103 | 41 | |
| 200 | 221 | 117 | 53 | |
| 210 | 204 | 126 | 62 | |
| 220 | 237 | 130 | 55 | |

Tabelle 21: Mittlere Tropfendurchmesser der Wassertropfen in DME in Abhängigkeit von der Zeit in der praxisnahen Kältespray-Emulsion. Digitalmikroskopie, 150-fache Vergrößerung. Die Phasentrennung findet nach 60 Sekunden statt. Die Tropfengrößenzunahme mit der Zeit ist kontinuierlich.

| Zeit [s] | mittlerer Durchmesser [μm] | \pm [μm] | Abweichung [%] |
|---------------------|---|--|---------------------------|
| 10 | 189 | 108 | 57 |
| 20 | 247 | 211 | 85 |
| 30 | 331 | 298 | 90 |
| 40 | 374 | 317 | 85 |
| 50 | 517 | 348 | 67 |
| 60 | 528 | 286 | 54 |

6.4 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| | |
|--|----|
| Abbildung 1: Schematische Darstellung der Haut und den in der Haut befindlichen freien Nervenendigungen primärer Afferenzen mit kältesensitiven Ionenkanälen nach Hamm et al. und Ezquerra-Romano et al. [2, 5]..... | 4 |
| Abbildung 2: Darstellung der typischen Bereiche eines Einkomponenten-Phasendiagramms nach Atkins [22]. | 7 |
| Abbildung 3: Dampfdruckdiagramm einer idealen binären Mischung nach Atkins und Pfennig [22, 24]. | 8 |
| Abbildung 4: Flüssig-Flüssig-Phasendiagramm eines binären Systems nach Atkins und Pfennig [22, 24]. | 9 |
| Abbildung 5: Konzentrationsdiagramm ternärer Gemische nach Pfennig [24]. | 10 |
| Abbildung 6: Schematische Darstellung der einzelnen Brechungsmechanismen von Emulsionen nach Tadros [31, 32]. | 13 |
| Abbildung 7: Darstellung unterschiedlicher Phänomene bei Annäherung zweier Emulsionstropfen und Bildung eines dünnen Flüssigkeitsfilms nach Tadros, wobei (a) Koaleszenz, (b) Adhäsion und (c) das Einhüllen beschreibt [31, 32]. | 15 |
| Abbildung 8: Energieschema zur Variation des Abstandes zweier Emulsionstropfen nach Tadros [31, 32]. | 23 |
| Abbildung 9: Schematische Darstellung der DVLO-Theorie nach Tadros, die die energetische Wechselwirkung zweier Tropfen beschreibt, die elektrostatisch stabilisiert worden sind [31, 32, 52, 82]..... | 24 |
| Abbildung 10: Schematische Darstellung der Wechselwirkungsmöglichkeiten von polymeren Emulgatoren zur sterischen Stabilisierung von Emulsionen nach Tadros, wobei (a) eine Überlappung der Polymerketten und (b) die Komprimierung der Polymerketten anzeigt [31, 32]..... | 25 |
| Abbildung 11: Schematische Darstellung der Adsorption eines Homopolymers an einer Phasengrenzfläche (α/β) unter Bildung eines Grenzflächenbereiches mit der Schichtdicke s nach Tadros [31, 32]. | 28 |
| Abbildung 12: Schematische Darstellung eines befüllten Experimentierbehälters vor Emulgierung mit einem Innenvolumen von etwa 100 ml. | 36 |
| Abbildung 13: Schematische Darstellung der Treibgasbefüllung mittels umgerüsteter Aerosolabfüllanlage. | 37 |
| Abbildung 14: Aufnahme des Emulsions-Stabilisierungstests mit PG-3 Diisostearat in Propan links und mit PG-3 Polyrizinoleat in Propan rechts..... | 42 |
| Abbildung 15: Aufnahme der Sprühbilder mit PG-3 Diisostearat in Propan links und PG-3 Polyrizinoleat in Propan rechts jeweils auf texturiertem Substrat (Laborpapier). | 45 |
| Abbildung 16: Aufnahme des Emulsions-Stabilisierungstests mit PG-2 Diisostearat in Propan nach Phasenseparation. | 47 |
| Abbildung 17: Aufnahme des Sprühbildes mit PG-2 Diisostearat in Propan auf einem texturierten Substrat (Laborpapier)..... | 49 |
| Abbildung 18: Aufnahme des Emulsions-Stabilisierungstests mit PEG-60 hydriertem Rizinusöl in DME nach 25 Minuten. | 53 |
| Abbildung 19: Aufnahme des Sprühbildes mit PEG-60 hydriertem Rizinusöl in DME auf einem texturierten Substrat (Laborpapier). | 55 |
| Abbildung 20: Allgemeine Struktur eines primär ethoxylierten PEG-X Rizinusöl Triglycerids nach Burnett [127]. | 56 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 21: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Konzentration von DME [Gew. %] (Auszug des LLE-Phasendiagramms von DME und Wasser nach Holldorff et al. für einen Temperaturbereich zwischen -19,45 °C und 47,95 °C) [115]. | 62 |
| Abbildung 22: Aufnahmen der Sprühergebnisse einer Wasser/DME-Emulsion mit konstanter Konzentration der Einzelkomponenten unter Variation der Proben temperatur zwischen 15 °C und 30 °C. | 68 |
| Abbildung 23: Massenverlust [%] in Abhängigkeit von der Zeit [min] unter Variation der Formulierung (reines DME und 5 Gew. % PEG-20 h. R. in der Wasserphase, 25 Gew. % VE-Wasser und 74 Gew. % DME) nach einer Sprühzeit von 30 Sekunden (Vergleich der Abdampfgeschwindigkeit von DME). | 70 |
| Abbildung 24: Aufnahmen der Wasser/DME-Emulsionen mit konstanter Emulgatorkonzentration unter Variation der Wasserkonzentration zwischen 25 Gew. % und 15 Gew. %. | 71 |
| Abbildung 25: Aufnahmen der Wasser/DME-Emulsionen mit konstanten VE-Wasser- und DME-Konzentrationen unter Variation der PEG-30 h. R.-Konzentration von 2 Gew. % bis 8 Gew. % in der Wasserphase. | 73 |
| Abbildung 26: Gesamtfläche, die der Emulgator einnimmt [m ²], in Abhängigkeit von der C _{Em} [Gew. %] unter Variation des Flächenbedarfs von einem Emulgator. Berechnung der maximalen Grenzflächenbelegung von PEG-30 h. R. in einer W/O-Emulsion von 50 mL. | 74 |
| Abbildung 27: ¹ H-NMR-Spektrum von PEG-20 h. R. in CDCl ₃ . | 78 |
| Abbildung 28: COSY-NMR-Spektrum von PEG-20 h. R. in CDCl ₃ . | 78 |
| Abbildung 29: ¹³ C-NMR-Spektrum von PEG-20 h. R. in CDCl ₃ . | 79 |
| Abbildung 30: HSQC-NMR-Spektrum von PEG-20 h. R. in CDCl ₃ . | 79 |
| Abbildung 31: MS-TOF Tunemix zur Messung von PEG-20 h. R. in Wasser (mit Ameisensäure). | 82 |
| Abbildung 32: MS-TOF Messung von 10 mg/L PEG-20 h. R. in Reinstwasser. | 83 |
| Abbildung 33: MS-TOF Messung von 10 mg/L PEG-20 h. R. in Reinstwasser mit 10 mM Ameisensäure. | 83 |
| Abbildung 34: Fraktionierung [log M] in Abhängigkeit von der Molmasse [Da] unter Variation der Emulgatorstruktur (Molmassenverteilung von sechs Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie, bestimmt mittels GPC). | 85 |
| Abbildung 35: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur mikroskopischen Untersuchung der Emulsionen mittels Keyence VHX-6000 in horizontaler Ausrichtung. | 90 |
| Abbildung 36: Ausgewählte Aufnahmen der digitalen Mikroskopie von 5 Gew. % PEG-20 h. R. in der Wasserphase der Wasser/DME-Emulsion in Abhängigkeit von der Zeit. | 91 |
| Abbildung 37: Mittlerer Tropfendurchmesser [µm] in Abhängigkeit von der Zeit [s] unter Variation der Emulgatorstruktur. Vergleich der mittleren Tropfendurchmesser der Wasser/DME-Emulsionen. | 92 |
| Abbildung 38: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung des Gefrierhaltens der Kältespray-Emulsionen mittels künstlichem Gewebemodell. | 94 |
| Abbildung 39: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min] unter Variation der Messanzahl, gemessen an der Gewebeoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung einer Wasser/DME-Kältespray-Emulsion mit 5 Gew. % PEG-20 h. R. in der Wasserphase, am künstlichen Gewebemodell. | 96 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 40: Wärmestrom [mW/mg] in Abhängigkeit von der Temperatur [°C] für reines VE-Wasser und unter Zugabe von 1 Gew.% Kalium-Feldspat. | 99 |
| Abbildung 41: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min], gemessen an der Gewebeoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Vergleich der Messungen am künstlichen Gewebemodell mit reinem DME und einer Wasser/DME-Mischung inklusive Zoom-in zur Verdeutlichung der Kühlleistungsunterschiede. | 99 |
| Abbildung 42: Aufnahmen der digitalen Mikroskopie von der praxisnahen Wasser/DME-Emulsion in Abhängigkeit von der Zeit. | 106 |
| Abbildung 43: Massenverlust [%] in Abhängigkeit von der Zeit [min] für die Wasser/DME-Emulsion unter Stabilisierung von 5 Gew.% PEG-20 h. R. in der Wasserphase und Zusatz von 10 Gew.% Polyvinylacetat in DME. | 107 |
| Abbildung 44: Aufnahmen des Sprühbildes der praxisnahen Kältespray-Formulierung mit allen Zusätzen auf der Haut in senkrechter Handhaltung nach einer Sprühzeit von 15 Sekunden (links) und der zurückbleibenden Filmstruktur nach Ablösen von der Haut nach einer Auftragszeit von 45 Minuten (rechts). | 108 |
| Abbildung 45: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min], gemessen an der Hautoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung der praxisnahen Wasser/DME-Kältespray-Emulsion am künstlichen Gewebemodell. | 109 |
| Abbildung 46: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min], gemessen in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung der praxisnahen Wasser/DME-Kältespray-Emulsion im Vergleich zu der patentierten Wasser/Chlorethan-Kältespray-Emulsion am künstlichen Gewebemodell. | 110 |
| Abbildung 47: Aufnahme der Aerosolabfüllanlage. | 123 |
| Abbildung 48: Fließbild zur Abfüllung der Experimentierbehälter über die Aerosolabfüllanlage bei geschlossenem Ventil V 2.1. | 124 |
| Abbildung 49: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min] unter Variation der Messanzahl, gemessen an der Gewebeoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung einer Wasser/DME-Kältespray-Emulsion mit 5 Gew.% PEG-5 R. in der Wasserphase, am künstlichen Gewebemodell. | 125 |
| Abbildung 50: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min] unter Variation der Messanzahl, gemessen an der Gewebeoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung einer Wasser/DME-Kältespray-Emulsion mit 5 Gew.% PEG-20 R.1 in der Wasserphase, am künstlichen Gewebemodell. | 125 |
| Abbildung 51: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min] unter Variation der Messanzahl, gemessen an der Gewebeoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung einer Wasser/DME-Kältespray-Emulsion mit 5 Gew.% PEG-20 R.2 in der Wasserphase, am künstlichen Gewebemodell. | 126 |
| Abbildung 52: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min] unter Variation der Messanzahl, gemessen an der Gewebeoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung einer Wasser/DME-Kältespray-Emulsion mit 5 Gew.% PEG-40 h. R. in der Wasserphase, am künstlichen Gewebemodell. | 126 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 53: Temperatur [°C] in Abhängigkeit von der Zeit [min] unter Variation der Messanzahl, gemessen an der Gewebeoberfläche und in 5 mm Gewebetiefe. Messungen der Kühlwirkung einer Wasser/DME-Kältespray-Emulsion mit 5 Gew.% PEG-60 h. R. in der Wasserphase, am künstlichen Gewebemodell. | 127 |
|--|-----|

6.5 TABELLENVERZEICHNIS

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabelle 1: | Übersicht der HLB-Bereiche verschiedener Emulgatoren und deren Verwendung nach Griffin [97]. | 29 |
| Tabelle 2: | Auflistung einiger Zahlenwerte für verschiedene chemische Gruppen möglicher Emulgatoren nach Davis [31, 32, 100]. | 30 |
| Tabelle 3: | Aufzählung von verschiedenen Treibgasen und ihren physikalischen Eigenschaften, die als Treibgas in der zu entwickelnden Kältespray-Formulierung in Betracht gezogen werden können [109–112]. | 33 |
| Tabelle 4: | Bewertung verschiedener Emulgatorklassen bezüglich deren Emulsions-Stabilisierungseigenschaften anhand der ersten Versuche mit Propan (Reinheitsgrad 99,95 %). | 40 |
| Tabelle 5: | Bewertung verschiedener Emulgatorklassen bezüglich deren Einfluss auf das Sprühverhalten der zuvor hergestellten Emulsionen mit Propan (Reinheitsgrad 99,95 %). | 44 |
| Tabelle 6: | Bewertung von Emulgatoren der PG-Stearat-Familie und deren Emulsions-Stabilisierungseigenschaften anhand der ersten Versuche mit Propan (Reinheitsgrad 99,95 %). | 46 |
| Tabelle 7: | Bewertung von Emulgatoren der PG-Stearat-Familie bezüglich deren Einfluss auf das Sprühverhalten der zuvor hergestellten Emulsionen mit Propan (Reinheitsgrad 99,95 %). | 48 |
| Tabelle 8: | Bewertung verschiedener Emulgatorklassen bezüglich deren Emulsions-Stabilisierungseigenschaften anhand der ersten Versuche mit DME (Reinheitsgrad 99,9 %). | 52 |
| Tabelle 9: | Bewertung verschiedener Emulgatorklassen bezüglich deren Einfluss auf das Sprühverhalten der zuvor hergestellten Emulsionen mit DME. | 54 |
| Tabelle 10: | Liste der untersuchten PEG-X (h.) R.s mit Variation der PEG-X-Kettenlänge, des Hydrierungsgrads und der Hersteller mit Angabe der HLB-Werte laut Hersteller. | 58 |
| Tabelle 11: | Bewertung von Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie und deren Emulsions-Stabilisierungseigenschaften mit DME als Treibgas anhand einer repräsentativen Auswahl an Versuchsergebnissen. | 59 |
| Tabelle 12: | Bewertung von Sprühbildern verschiedener Wasser/DME-Emulsionen, die mit Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie stabilisiert wurden, anhand einer repräsentativen Auswahl an Versuchsergebnissen. | 64 |
| Tabelle 13: | Liste ausgewählter, repräsentativer Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie für weitergehende Analysen. | 76 |
| Tabelle 14: | ^1H NMR von PEG-20 h. R. in $\text{CDCl}_3 = 7,26$ ppm. | 80 |
| Tabelle 15: | COSY-NMR von PEG-20 h. R. in CDCl_3 . | 80 |
| Tabelle 16: | ^{13}C -NMR von PEG-20 h. R. in $\text{CDCl}_3 = 77,0$ ppm. | 81 |
| Tabelle 17: | HSQC-NMR von PEG-20 h. R. in CDCl_3 . | 81 |
| Tabelle 18: | Verschiedene Molekulargewichte theoretisch berechnet und mittels GPC bestimmt für sechs unterschiedliche Emulgatoren. | 86 |
| Tabelle 19: | Minima der Temperaturkurven der Messungen am künstlichen Gewebemodell mit verschiedenen Emulgatoren der PEG-X Rizinusöl-Familie sowie DME und DME+Wasser als Referenz. | 96 |
| Tabelle 20: | Vergleich der mittleren Tropfendurchmesser der Wassertropfen in DME mit der Zeit, die mittels sechs verschiedener Emulgatoren stabilisiert wurden. | 127 |
| Tabelle 21: | Mittlere Tropfendurchmesser der Wassertropfen in DME in Abhängigkeit von der Zeit in der praxisnahen Kältespray-Emulsion. | 129 |

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Goebeler und H. Hamm, Ed., *Basiswissen Dermatologie*, Springer-Lehrbuch, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2017).
- [2] H. Hamm, *Grundlagen der Dermatologie*, in: *Basiswissen Dermatologie*, M. Goebeler und H. Hamm, Ed., Springer-Lehrbuch, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, S. 3–16 (2017).
- [3] J. Vriens, B. Nilius und T. Voets, *Peripheral thermosensation in mammals*, *Nature reviews. Neuroscience*, Heft Nr.: 9 (2014), S. 573–589, DOI: <https://doi.org/10.1038/nrn3784>.
- [4] R. J. Schepers und M. Ringkamp, *Thermoreceptors and thermosensitive afferents*, *Neuroscience and biobehavioral reviews*, Heft Nr.: 2 (2010), S. 177–184, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.neubiorev.2009.10.003>.
- [5] I. Ezquerra-Romano und A. Ezquerra, *Highway to thermosensation: a traced review, from the proteins to the brain*, *Reviews in the neurosciences*, Heft Nr.: 1 (2017), S. 45–57, DOI: <https://doi.org/10.1515/revneuro-2016-0039>.
- [6] C. J. Proudfoot, E. M. Garry, D. F. Cottrell, R. Rosie, H. Anderson, D. C. Robertson, S. M. Fleetwood-Walker und R. Mitchell, *Analgesia mediated by the TRPM8 cold receptor in chronic neuropathic pain*, *Current biology : CB*, Heft Nr.: 16 (2006), S. 1591–1605, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cub.2006.07.061>.
- [7] L. Misery, *Pruritus*, (2te Ed.), Springer International Publishing AG, Cham (2016).
- [8] B. Liu und S.-E. Jordt, *Cooling the Itch via TRPM8*, *The Journal of investigative dermatology*, Heft Nr.: 6 (2018), S. 1254–1256, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jid.2018.01.020>.
- [9] J. McMeeken, M. McD. Lewis, S. Cocks, *Effects of cooling with simulated ice on skin temperature and nerve conduction velocity*, *Australian Journal of Physiotherapy*, Heft Nr.: 4 (1984), S. 111–114, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0004-9514\(14\)60682-6](https://doi.org/10.1016/S0004-9514(14)60682-6).
- [10] R. Kanlayanaphotporn und P. Janwantanakul, *Comparison of skin surface temperature during the application of various cryotherapy modalities*, *Archives of Physical Medicine and Rehabilitation*, Heft Nr.: 7 (2005), S. 1411–1415, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apmr.2004.11.034>.
- [11] J. Wallengren, *Prurigo: diagnosis and management*, *American journal of clinical dermatology*, Heft Nr.: 2 (2004), S. 85–95, DOI: <https://doi.org/10.2165/00128071-200405020-00003>.
- [12] A. F. Cobbold und O. J. Lewis, *Blood flow to the knee joint of the dog; effect of heating, cooling and adrenaline*, *The Journal of Physiology*, Heft Nr.: 2 (1956), S. 379–383, DOI: <https://doi.org/10.1113/jphysiol.1956.sp005531>.
- [13] C. Taber, K. Contryman, J. Fahrenbruch, K. LaCount und M. W. Cornwall, *Measurement of reactive vasodilation during cold gel pack application to nontraumatized ankles*, *Phys Ther*, Heft Nr.: 4 (1992), S. 294–299, DOI: <https://doi.org/10.1093/ptj/72.4.294>.
- [14] M. Weston, C. Taber, L. Casagrande und M. Cornwall, *Changes in local blood volume during cold gel pack application to traumatized ankles*, *The Journal of orthopaedic and sports physical therapy*, Heft Nr.: 4 (1994), S. 197–199, DOI: <https://doi.org/10.2519/jospt.1994.19.4.197>.
- [15] A. A. Sapega, R. B. Heppenstall, D. P. Sokolow, T. J. Graham, J. M. Maris, A. K. Ghosh, B. Chance und A. L. Osterman, *The bioenergetics of preservation of limbs before replantation. The rationale for intermediate hypothermia*, *The Journal of Bone & Joint Surgery*, Heft Nr.: 10 (1988), S. 1500–1513.

- [16] C. Swenson, L. Swärd und J. Karlsson, *Cryotherapy in sports medicine*, Scandinavian journal of medicine & science in sports, Heft Nr.: 4 (1996), S. 193–200, DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0838.1996.tb00090.x>.
- [17] L. S. Chesterton, N. E. Foster und L. Ross, *Skin temperature response to cryotherapy*, Archives of Physical Medicine and Rehabilitation, Heft Nr.: 4 (2002), S. 543–549, DOI: <https://doi.org/10.1053/apmr.2002.30926>.
- [18] T. P. Waldinger, R. C. Wong, W. B. Taylor und J. J. Voorhees, *Cryotherapy improves prurigo nodularis*, Archives of dermatology, Heft Nr.: 12 (1984), S. 1598–1600, DOI: <https://doi.org/10.1001/archderm.1984.01650480060020>.
- [19] H. E. Alderson, *Cold Therapy in Dermatology*, Arch Derm Syphilol, Heft Nr.: 2 (1938), S. 234, DOI: <https://doi.org/10.1001/archderm.1938.01480080067007>.
- [20] The Manual's Editorial Staff, *Kurzinformationen: Rosazea - MSD Manual Ausgabe für Patienten*, abgerufen am 13. April 2023, <https://www.msmanuals.com/de-de/heim/kurzinformationen-hauterkrankungen/akne-und-verwandte-erkrankungen/rosazea>.
- [21] T. M. Ruenger, *Lichen simplex chronicus - Hauterkrankungen - MSD Manual Ausgabe für Patienten*, abgerufen am 13. April 2023, <https://www.msmanuals.com/de-de/heim/hauterkrankungen/juckreiz-und-dermatitis/lichen-simplex-chronicus>.
- [22] P. W. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie*, (5te Ed.), Wiley-VCH GmbH, Weinheim (2020).
- [23] J. Fudge, *Preventing and Managing Hypothermia and Frostbite Injury*, Sports health, Heft Nr.: 2 (2016), S. 133–139, DOI: <https://doi.org/10.1177/1941738116630542>.
- [24] A. Pfennig, *Thermodynamik der Gemische*, Springer, Berlin, Heidelberg, s.l. (2004).
- [25] I. Kartsonakis, Ed., *Phase Change Materials, Design and Applications*, MDPI - Multidisciplinary Digital Publishing Institute, Basel (2022).
- [26] I. Kartsonakis, *Special Issue on "Phase Change Materials: Design and Applications"*, in: *Phase Change Materials, Design and Applications*, I. Kartsonakis, Ed., MDPI - Multidisciplinary Digital Publishing Institute, Basel, S. 1–3 (2022).
- [27] M. Farid, A. Auckaili, und G. Gholamibozanjani, *Thermal energy storage with phase change materials*, CRC Press, Boca Raton, London, New York (2021).
- [28] S. M. Hasnain, *Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques*, Energy Conversion and Management, Heft Nr.: 11 (1998), S. 1127–1138, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(98\)00025-9](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(98)00025-9).
- [29] M. A. Rogerson und S. S. S. Cardoso, *Solidification in heat packs: I. Nucleation rate*, AIChE J., Heft Nr.: 2 (2003), S. 505–515, DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690490220>.
- [30] T. F. Tadros, *Applied surfactants, Principles and applications*, Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- [31] T. F. Tadros, *Emulsions, Formation, Stability, Industrial Applications*, De Gruyter, Berlin, Boston (2016).
- [32] T. F. Tadros, *Emulsionen*, De Gruyter STEM, De Gruyter, Berlin, Boston (2023).
- [33] B. P. Binks, Ed., *Modern Aspects of Emulsion Science*, The Royal Society of Chemistry (1998).
- [34] B. P. Binks, *Emulsions – Recent Advances in Understanding*, in: *Modern Aspects of Emulsion Science*, B. P. Binks, Ed., The Royal Society of Chemistry, S. 1–55 (1998), DOI: <https://doi.org/10.1039/9781847551474-00001>.
- [35] P. Walstra und P. E. Smulders, *Emulsion Formation*, in: *Modern Aspects of Emulsion Science*, B. P. Binks, Ed., The Royal Society of Chemistry, S. 56–99 (1998), DOI: <https://doi.org/10.1039/9781847551474-00056>.

- [36] B. Vincent, Z. Kiraly und T. M. Obey, *Emulsion Formation by Nucleation and Growth Mechanisms*, in: *Modern Aspects of Emulsion Science*, B. P. Binks, Ed., The Royal Society of Chemistry, S. 100–114 (1998), DOI: <https://doi.org/10.1039/9781847551474-00100>.
- [37] T. F. Tadros, Ed., *Emulsion Formation and Stability*, Topics in colloid and interface science, Wiley-VCH, s.l. (2013).
- [38] T. F. Tadros, *Emulsion Formation, Stability, and Rheology*, in: *Emulsion Formation and Stability*, T. F. Tadros, Ed., Topics in colloid and interface science, Wiley-VCH, s.l., S. 1–75 (2013), DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527647941.ch1>.
- [39] P. Becher, Ed., *Encyclopedia of emulsion technology*, Dekker, New York, NY (1983).
- [40] T. F. Tadros und B. Vincent, *Liquid/Liquid Interfaces*, in: *Encyclopedia of emulsion technology*, P. Becher, Ed., Dekker, New York, NY, S. 1–56 (1983).
- [41] G. Lagaly, *Dispersionen und Emulsionen, Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Steinkopff, Heidelberg (1997).
- [42] J. W. Gibbs, *Scientific papers*, Dover Publications, New York (1961).
- [43] E. Guzmán, Ed., *Fluid Interfaces*, MDPI - Multidisciplinary Digital Publishing Institute, Basel, Switzerland (2021).
- [44] E. Guzmán, E. Santini, M. Ferrari und Liggieri, L. und Ravera, F., *Interaction of Particles with Langmuir Monolayers of 1,2-Dipalmitoyl-Sn-Glycero-3-Phosphocholine: A Matter of Chemistry?*, in: *Fluid Interfaces*, E. Guzmán, Ed., MDPI - Multidisciplinary Digital Publishing Institute, Basel, Switzerland, S. 57–76 (2021), DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings10050469>.
- [45] J. G. Weers, *Molecular Diffusion in Emulsions and Emulsion Mixtures*, in: *Modern Aspects of Emulsion Science*, B. P. Binks, Ed., The Royal Society of Chemistry, S. 292–327 (1998), DOI: <https://doi.org/10.1039/9781847551474-00292>.
- [46] J. G. Lauth, *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*, SpringerLink Bücher, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg (2016).
- [47] W. Thomson, *LX. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, Heft Nr.: 282 (1871), S. 448–452, DOI: <https://doi.org/10.1080/14786447108640606>.
- [48] M. Lifshitz und V.V. Slezov, *Kinetics of diffusive decomposition of supersaturated solid solutions*, Soviet Physics JETP, Heft Nr.: 35 (1959), S. 331–339.
- [49] C. Wagner, *Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)*, Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Heft Nr.: 7-8 (1961), S. 581–591, DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19610650704>.
- [50] A. Kabalnov, K. Makarov, A. Pertzov und E. Shchukin, *Ostwald ripening in emulsions*, Journal of Colloid and Interface Science, Heft Nr.: 1 (1990), S. 98–104, DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(90\)90184-P](https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90184-P).
- [51] J. Bibette, *Emulsions: basic principles*, Rep. Prog. Phys., 1999, Heft Nr.: 62, S. 969–1033.
- [52] B. Derjaguin und L. Landau, *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*, Acta Physicochemistry USSR, Heft Nr.: 14 (1941), S. 633, DOI: [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L).
- [53] E. J. W. Verwey, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, The Journal of physical and colloid chemistry, Heft Nr.: 3 (1947), S. 631–636, DOI: <https://doi.org/10.1021/j150453a001>.
- [54] T. F. Tadros und B. Vincent, *Emulsion Stability*, in: *Encyclopedia of emulsion technology*, P. Becher, Ed., Dekker, New York, NY, S. 129–286 (1983).

- [55] B. V. Deryagin und L. M. Shcherbakov, *Effect of surface forces on phase equilibrium of multimolecular layers and on the contact angle*, Kolloidnyi Zhurnal, Heft Nr.: 23 (1961), S. 40–52.
- [56] B. Derjaguin, *Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV*, Kolloid-Zeitschrift, Heft Nr.: 2 (1934), S. 155–164, DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01433225>.
- [57] A. Sheludko, *Thin liquid films*, Advances in Colloid and Interface Science, Heft Nr.: 4 (1967), S. 391–464, DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(67\)85001-2](https://doi.org/10.1016/0001-8686(67)85001-2).
- [58] B. P. Radoev, A. D. Scheludko und E. D. Manev, *Critical thickness of thin liquid films: Theory and experiment*, Journal of Colloid and Interface Science, Heft Nr.: 1 (1983), S. 254–265, DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90094-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90094-2).
- [59] G. D. M. Mackay S. G. und Mason, *The Marangoni Effect and Liquid/Liquid Coalescence*, Nature, Heft Nr.: 4787 (1961), S. 488, DOI: <https://doi.org/10.1038/191488a0>.
- [60] M. van den Tempel, *Stability of oil-in-water emulsions I: The electrical double layer at the oil-water interface*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, Heft Nr.: 5 (1953), S. 419–432, DOI: <https://doi.org/10.1002/recl.19530720507>.
- [61] M. van den Tempel, *Stability of oil-in-water emulsions II: Mechanism of the coagulation of an emulsion*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, Heft Nr.: 5 (1953), S. 433–441, DOI: <https://doi.org/10.1002/recl.19530720508>.
- [62] M. van den Tempel, *Stability of oil-in-water emulsions III: Measurement of the rate of coagulation of an oil-in-water emulsion*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, Heft Nr.: 6 (1953), S. 442–461, DOI: <https://doi.org/10.1002/recl.19530720602>.
- [63] M. von Smoluchowski, *Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen*, Zeitschrift für physikalische Chemie <Leipzig> (1917), S. 129–168.
- [64] G. K. Batchelor, *Sedimentation in a dilute dispersion of spheres*, J. Fluid Mech., Heft Nr.: 2 (1972), S. 245–268, DOI: <https://doi.org/10.1017/S0022112072001399>.
- [65] R. Buscall, J. W. Goodwin, R. H. Ottewill und T. Tadros, *The settling of particles through Newtonian and non-Newtonian media*, Journal of Colloid and Interface Science, Heft Nr.: 1 (1982), S. 78–86, DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90237-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90237-5).
- [66] T. F. Tadros, *Rheology of Dispersions*, Wiley-VCH, Hoboken (2010).
- [67] S. Aben, C. Holtze, T. Tadros und P. Schurtenberger, *Rheological investigations on the creaming of depletion-flocculated emulsions*, Langmuir, Heft Nr.: 21 (2012), S. 7967–7975, DOI: <https://doi.org/10.1021/la300221m>.
- [68] K. Norrish, *The swelling of montmorillonite*, Discuss. Faraday Soc. (1954), S. 120, DOI: <https://doi.org/10.1039/df9541800120>.
- [69] E. W. Fischer, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Stabilität von Suspensionen in makromolekularen Lösungen*, Kolloid-Zeitschrift, Heft Nr.: 2 (1958), S. 120–141, DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01503288>.
- [70] P. J. Flory und W. R. Krigbaum, *Statistical Mechanics of Dilute Polymer Solutions. II*, The Journal of Chemical Physics, Heft Nr.: 8 (1950), S. 1086–1094, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1747866>.
- [71] P. Sherman, *Water-in-oil emulsions. I. Influence of disperse-phase concentration on emulsion viscosity*, Journal of the Society of Chemical Industry, Heft Nr.: 69 (1950), S. 70–74.
- [72] B. W. Brooks, H. N. Richmond und M. Zerfa, *Phase Inversion and Drop Formation in Agitated Liquid-Liquid Dispersions in the Presence of Nonionic Surfactants*, in: *Modern Aspects of Emulsion Science*, B. P. Binks, Ed., The Royal Society of Chemistry, S. 175–204 (1998), DOI: <https://doi.org/10.1039/9781847551474-00175>.
- [73] J. Berthier, *Micro-drops and digital microfluidics*, (2te Ed.), Elsevier/William Andrew, Amsterdam (2013).

- [74] T. F. Tadros, *Tenside*, De Gruyter STEM, De Gruyter, Berlin, Boston (2023).
- [75] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, und B. Lindman, *Surfactants and polymers in aqueous solution*, (2te Ed.), Wiley, Chichester (2007).
- [76] K. Holmberg, Ed., *Novel surfactants, Preparation, applications, and biodegradability*, (2te Ed.), Surfactant science series, 114, Dekker, New York, NY (2003).
- [77] T. F. Tadros, *Polymeric Surfactants*, in: *Novel surfactants, Preparation, applications, and biodegradability*, K. Holmberg, Ed., Surfactant science series, 114, Dekker, New York, NY, S. 543–584 (2003).
- [78] H. C. Hamaker, *The London – van der Waals attraction between spherical particles*, Physica, Heft Nr.: 10 (1937), S. 1058–1072, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(37\)80203-7](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)80203-7).
- [79] D. C. Grahame, *The electrical double layer and the theory of electrocapillarity*, Chemical reviews, Heft Nr.: 3 (1947), S. 441–501, DOI: <https://doi.org/10.1021/cr60130a002>.
- [80] H. Schmidt-Böcking, *Otto Sterns Veröffentlichungen, Band 2 ; Sterns Veröffentlichungen von 1916 bis 1926*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2015).
- [81] J. Wu, *Understanding the Electric Double-Layer Structure, Capacitance, and Charging Dynamics*, Chemical reviews, Heft Nr.: 12 (2022), S. 10821–10859, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00097>.
- [82] A. E. Alexander, E. J. W. Verwey, und J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier (1948).
- [83] D. N. Petsev, *Interactions and Macroscopic Properties of Emulsions and Microemulsions*, in: *Modern Aspects of Emulsion Science*, B. P. Binks, Ed., The Royal Society of Chemistry, S. 328–366 (1998), DOI: <https://doi.org/10.1039/9781847551474-00328>.
- [84] D. H. Napper, *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*, Colloid science, Acad. Pr, London usw. (1983).
- [85] E. Mackor und J. van der Waals, *The statistics of the adsorption of rod-shaped molecules in connection with the stability of certain colloidal dispersions*, Journal of Colloid Science, Heft Nr.: 5 (1952), S. 535–550, DOI: [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(52\)90035-4](https://doi.org/10.1016/0095-8522(52)90035-4).
- [86] F. T. Hesselink, *Theory of the stabilization of dispersions by adsorbed macromolecules. I. Statistics of the change of some configurational properties of adsorbed macromolecules on the approach of an impenetrable interface*, J. Phys. Chem., Heft Nr.: 1 (1971), S. 65–71, DOI: <https://doi.org/10.1021/j100671a011>.
- [87] F. T. Hesselink, A. Vrij und J. T. G. Overbeek, *Theory of the stabilization of dispersions by adsorbed macromolecules. II. Interaction between two flat particles*, J. Phys. Chem., Heft Nr.: 14 (1971), S. 2094–2103, DOI: <https://doi.org/10.1021/j100683a005>.
- [88] R. Aveyard und B. J. Briscoe, *Adsorption of n-octanol at the n-dodecane/water interface*, Trans. Faraday Soc. (1970), S. 2911, DOI: <https://doi.org/10.1039/tf9706602911>.
- [89] R. Aveyard und B. J. Briscoe, *Adsorption of n-alkanols at alkane/water interfaces*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, Heft Nr.: 0 (1972), S. 478, DOI: <https://doi.org/10.1039/f19726800478>.
- [90] R. Aveyard und J. Chapman, *Adsorption of Polar Organic Molecules at Oil/Water and Air/Water Interfaces*, Can. J. Chem., Heft Nr.: 6 (1975), S. 916–925, DOI: <https://doi.org/10.1139/v75-129>.
- [91] I. Langmuir, *THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. II. LIQUIDS. 1*, J. Am. Chem. Soc., Heft Nr.: 9 (1917), S. 1848–1906, DOI: <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>.
- [92] M. J. Rosen und J. T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*, (4te Ed.), Engineering professional collection, Wiley, Hoboken, N.J. (2012).

- [93] R. de Lisi, A. Inglese, S. Milioto und A. Pellerito, *Demixing of Mixed Micelles. Thermodynamics of Sodium Perfluorooctanoate–Sodium Dodecanoate Mixtures in Water*, *Langmuir*, Heft Nr.: 2 (1997), S. 192–202, DOI: <https://doi.org/10.1021/la960636x>.
- [94] T.-Y. Nakano, G. Sugihara, T. Nakashima und S.-C. Yu, *Thermodynamic Study of Mixed Hydrocarbon/Fluorocarbon Surfactant System by Conductometric and Fluorimetric Techniques*, *Langmuir*, Heft Nr.: 23 (2002), S. 8777–8785, DOI: <https://doi.org/10.1021/la020370w>.
- [95] M. J. Rosen und X. Y. Hua, *Surface concentrations and molecular interactions in binary mixtures of surfactants*, *Journal of Colloid and Interface Science*, Heft Nr.: 1 (1982), S. 164–172, DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90052-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90052-2).
- [96] G. J. Fler, M. A. Cohen-Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, und B. Vincent, *Polymers at interfaces*, Chapman & Hall, London (1993).
- [97] W. C. Griffin, *Classification of surface-active agents by "HLB"*, 1 (1949).
- [98] W. C. Griffin, *Calculation of HLB values of non-ionic surfactants*, 5 (1954).
- [99] Butterworths Scientific, Ed., *Proceedings of the Second International Conference of Surface Activity*, London (1957).
- [100] J. T. Davies, *Gas/liquid and liquid/liquid interfaces*, in: *Proceedings of the Second International Conference of Surface Activity*, Butterworths Scientific, Ed., London, S. 426–438 (1957).
- [101] GESTIS-Stoffdatenbank, *Chlorethan*, abgerufen am 19. Juli 2023, <https://gestis.dguv.de/data?name=018540>.
- [102] Padiuszyński, K. und Królikowska, M., *Effect of Side Chain Functional Group on Interactions in Ionic Liquid Systems: Insights from Infinite Dilution Thermodynamic Data*, *The journal of physical chemistry. B*, Heft Nr.: 43 (2017), S. 10133–10145, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08797>.
- [103] M. Alex, *Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen aus gebrauchten Emulsionen mit verdichteten Gasen*, Dissertation, Bochum (2009).
- [104] G. Petzold und J. M. Aguilera, *Ice Morphology: Fundamentals and Technological Applications in Foods*, *Food Biophysics*, Heft Nr.: 4 (2009), S. 378–396, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11483-009-9136-5>.
- [105] Rat der europäischen Gemeinschaften, *Aktuellste Version: Richtlinie des Rates zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Aerosolpackungen, (75/324/EWG)* (2018).
- [106] Rat der europäischen Gemeinschaften, *Richtlinie des Rates zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Aerosolpackungen, (75/324/EWG)* (1975).
- [107] Europäische Union, *Amtsblatt L314*, 59 (2016).
- [108] Europäische Union, *Richtlinie - 75/324/EWG - EN - EUR-Lex*, abgerufen am 16. Januar 2024, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=celex:31975L0324>.
- [109] GESTIS-Stoffdatenbank, *Propan*, abgerufen am 20. Juli 2023, <https://gestis.dguv.de/data?name=010020>.
- [110] GESTIS-Stoffdatenbank, *Butan*, abgerufen am 20. März 2024, <https://gestis.dguv.de/data?name=010030>.
- [111] GESTIS-Stoffdatenbank, *Isobutan*, abgerufen am 20. März 2024, <https://gestis.dguv.de/data?name=025040>.
- [112] GESTIS-Stoffdatenbank, *Dimethylether*, abgerufen am 20. Juli 2023, <https://gestis.dguv.de/data?name=025460>.
- [113] C. Wood, *Polymere für Frisuren: Haarsprays*, *Festiger & Co.*, *Chemie in unserer Zeit*, 2002, Heft Nr.: 36, S. 44–52.

- [114] S. Tallon und K. Fenton, *The solubility of water in mixtures of dimethyl ether and carbon dioxide*, Fluid Phase Equilibria, Heft Nr.: 1 (2010), S. 60–66, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.07.009>.
- [115] H. Holldorff und H. Knapp, *Binary vapor-liquid-liquid equilibrium of dimethyl ether - water and mutual solubilities of methyl chloride and water: Experimental results and data reduction*, Fluid Phase Equilibria, Heft Nr.: 2 (1988), S. 195–209, DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(88\)80111-0](https://doi.org/10.1016/0378-3812(88)80111-0).
- [116] European Commission, *CosIng - Database*, abgerufen am 20. Juli 2023, <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/cosing/>.
- [117] C. Chaudemanche, I. Henaut und J-F. Argillier, *Combined Effect of Pressure and Temperature on Rheological Properties of Water-in-crude Oil Emulsions*, Applied Rheology, Heft Nr.: 19 (2009), S. 1–8, DOI: <https://doi.org/10.3933/ApplRheol-19-62210>.
- [118] A. Alassi, R. Burgass und A. Chapoy, *Water content measurements for liquid propane in equilibrium with water or hydrates: New measurements & evaluation of literature data*, Journal of Natural Gas Science and Engineering (2022), S. 104732, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104732>.
- [119] Spektrum, *Auflösungsvermögen*, abgerufen am 28. März 2024, <https://www.spektrum.de/lexikon/neurowissenschaft/aufloesungsvermoegen/1071>.
- [120] PubChem, National Library of Medicine, *Stearate*, abgerufen am 26. Januar 2024, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Stearate>.
- [121] PubChem, National Library of Medicine, *Oleate*, abgerufen am 26. Januar 2024, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Oleate>.
- [122] PubChem, National Library of Medicine, *Oleth-2*, abgerufen am 26. Januar 2024, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Oleth-2>.
- [123] PubChem, National Library of Medicine, *Sorbitan oleate*, abgerufen am 26. Januar 2024, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sorbitan-oleate>.
- [124] PubChem, National Library of Medicine, *Ricinoleate*, abgerufen am 26. Januar 2024, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ricinoleate>.
- [125] PubChem, National Library of Medicine, *Caprylate caprate*, abgerufen am 26. Januar 2024, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Caprylate-caprate>.
- [126] PubChem, National Library of Medicine, *Laureth-12*, abgerufen am 27. Januar 2024, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/76460>.
- [127] C. L. Burnett, B. Heldreth, W. F. Bergfeld, D. V. Belsito, R. A. Hill, C. D. Klaassen, D. C. Liebler, J. G. Marks, R. C. Shank, T. J. Slaga, P. W. Snyder und F. A. Andersen, *Safety Assessment of PEGylated oils as used in cosmetics*, International journal of toxicology, Heft Nr.: 4 (2014), 135–395, DOI: <https://doi.org/10.1177/1091581814546337>.
- [128] W. Johnson Jr., *Final report on the safety assessment of Ricinus Communis (Castor) Seed Oil, Hydrogenated Castor Oil, Glyceryl Ricinoleate, Glyceryl Ricinoleate SE, Ricinoleic Acid, Potassium Ricinoleate, Sodium Ricinoleate, Zinc Ricinoleate, Cetyl Ricinoleate, Ethyl Ricinoleate, Glycol Ricinoleate, Isopropyl Ricinoleate, Methyl Ricinoleate, and Octyldodecyl Ricinoleate*, International journal of toxicology (2007), S. 31–77, DOI: <https://doi.org/10.1080/10915810701663150>.
- [129] R. L. Kathren, H. Price und J. C. Rogers, *Air-borne castor-bean pomace allergy; a new solution to an old problem*, A.M.A. archives of industrial health, Heft Nr.: 5 (1959), S. 487–489.
- [130] E. B. Mubofu, *Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials*, Sustain Chem Process, Heft Nr.: 1 (2016), DOI: <https://doi.org/10.1186/s40508-016-0055-8>.

- [131] D. S. Ogunniyi, *Castor oil: a vital industrial raw material*, Bioresource technology, Heft Nr.: 9 (2006), S. 1086–1091, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.028>.
- [132] S. N. J. Pang, *Final Report on the Safety Assessment of Peg-30,-33,-35,-36, AND-40 Castor Oil and Peg-30 and-40 Hydrogenated Castor Oil*, Int J Toxicol, Heft Nr.: 3 (1997), S. 269–306, DOI: <https://doi.org/10.1080/109158197227189>.
- [133] M. R. Porter, *Handbook of Surfactants*, Springer, New York, NY (1991).
- [134] M. Ghosh und D. K. Bhattacharyya, *Enzymatic preparation of polyethylene glycol esters of castor oil fatty acids and their surface-active properties*, J Surfact Deterg, Heft Nr.: 4 (1998), S. 503–505, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11743-998-0049-8>.
- [135] D. Solaiman, D. Hyes, und R. Ashby, *Biobased surfactants, Synthesis, properties, and applications*, Academic Press an imprint of Elsevier; AOCS Pres, London, San Diego, CA, Cambridge, MA, Oxford, Urbana, IL (2019).
- [136] A. J. O'Lenick Jr. und J. K. Parkinson, *Group selectivity of ethoxylation of hydroxy acids*, 44 (1993).
- [137] Dortmunder Datenbank DDB (2022), *Datensammlung LLEs von Dimethylether und Wasser*.
- [138] U. Blukis, P. H. Kasai und R. J. Myers, *Microwave Spectra and Structure of Dimethyl Ether*, The Journal of Chemical Physics, Heft Nr.: 11 (1963), S. 2753–2760, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1733585>.
- [139] T. Cech, M. Haberecht, T. Gruending, B. Staal und A. Gryczke (2018), *Evaluating storage condition and handling procedure of polyoxyl castor oil as source for potential critical material attributes relevant for Quality by Design considerations*. BASF, Leicester, England.
- [140] L. Zhang, Y. R. Li, L. Q. Zhou und C. M. Wu, *Comparison study on the calculation formula of evaporation mass flux through the plane vapour-liquid interface*, J. Phys.: Conf. Ser. (2017), S. 1–6, DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/925/1/012019>.
- [141] NIST Datenbank und National Institute of Standards and Thechnology, *Dimethyl ether*, abgerufen am 2. Januar 2024, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C115106&Mask=4>.
- [142] R. M. Stephenson und S. Malanowski, *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*, Springer Netherlands, Dordrecht (1987).
- [143] T. F. Tadros, *Formulierungen, In Kosmetik und Körperpflege*, De Gruyter STEM, De Gruyter, Berlin, Boston (2023).
- [144] W. Umbach, Ed., *Kosmetik und Hygiene, Von Kopf bis Fuß*, (3te Ed.), Wiley-VCH, Weinheim (2012).
- [145] M. P. Aronson, *The role of free surfactant in destabilizing oil-in-water emulsions*, Langmuir, Heft Nr.: 2 (1989), S. 494–501, DOI: <https://doi.org/10.1021/la00086a036>.
- [146] B. Trathnigg und A. Gorbunov, *Liquid exclusion-adsorption chromatography: new technique for isocratic separation of nonionic surfactants. I. Retention behaviour of fatty alcohol ethoxylates*, Journal of Chromatography A, Heft Nr.: 2 (2001), S. 207–216, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)01215-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)01215-2).
- [147] B. Trathnigg, *Liquid exclusion-adsorption chromatography, a new technique for isocratic separation of nonionic surfactants. II. Quantitation in the analysis of fatty alcohol ethoxylates*, Journal of Chromatography A, Heft Nr.: 1-2 (2001), S. 155–166, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)00633-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00633-1).
- [148] B. Trathnigg, M. Kollroser und C. Rappel, *Liquid exclusion adsorption chromatography, a new technique for isocratic separation of nonionic surfactants. III. Two-dimensional separation of fatty alcohol ethoxylates*, Journal of Chromatography A, Heft Nr.: 1-2 (2001), S. 193–205, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)00938-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00938-4).

- [149] B. Trathnigg und S. Abrar, *Characterization of complex copolymers by two-dimensional Liquid Chromatography*, *Procedia Chemistry*, Heft Nr.: 1 (2010), S. 130–139, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proche.2009.12.020>.
- [150] A. Nasioudis, J. W. van Velde, R. M. A. Heeren und O. F. van den Brink, *Detailed molecular characterization of castor oil ethoxylates by liquid chromatography multistage mass spectrometry*, *Journal of chromatography. A*, Heft Nr.: 40 (2011), S. 7166–7172, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.08.032>.
- [151] T. Meyer, M. Kunkel, A. W. Frahm und D. Waidelich, *Residue mass plot and abundance plot: detection of isobaric interferences in DE-MALDI-TOF-mass spectra of complex polymer mixtures*, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, Heft Nr.: 8 (2001), S. 911–925, DOI: [https://doi.org/10.1016/S1044-0305\(01\)00273-2](https://doi.org/10.1016/S1044-0305(01)00273-2).
- [152] T. Meyer, D. Waidelich und A. W. Frahm, *Polyoxyethylene-Delta(9,11)-didehydrostearate and glycerol-polyoxyethylene-Delta(9,11)-didehydrostearate: two new components of the non-ionic emulsifier Cremophor EL*, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Heft Nr.: 2 (2002), S. 263–271, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(02\)00333-3](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(02)00333-3).
- [153] T. Meyer, D. Waidelich und A. W. Frahm, *Separation and first structure elucidation of Cremophor® EL-components by hyphenated capillary electrophoresis and delayed extraction-matrix assisted laser desorption/ionization-time of flight-mass spectrometry*, *ELECTROPHORESIS*, Heft Nr.: 7-8 (2002), S. 1053–1062, DOI: [https://doi.org/10.1002/1522-2683\(200204\)23:7/8<1053:AID-ELPS1053>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1522-2683(200204)23:7/8<1053:AID-ELPS1053>3.0.CO;2-3).
- [154] A. Charlesby, R. Folland und J. H. Steven, *Analysis of crosslinked and entangled polymer networks as studied by nuclear magnetic resonance*, *Proc. R. Soc. Lond. A*, Heft Nr.: 1681 (1977), S. 189–207, DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1977.0094>.
- [155] T. Lehmann WS (2007) und WS (2015)/16, *¹H-NMR-Spektroskopie; Skript zur organisch-chemischen Grundausbildung im Rahmen des Bachelorstudiengangs Chemie an der Freien Universität Berlin*.
- [156] J. Stelten, *¹³C NMR Shift-Tabelle*, abgerufen am 2. Januar 2024, https://www.ia.uni-bremen.de/d_13cshift.html.
- [157] A. M. Striegel, W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly, *Modern size-exclusion liquid chromatography, Practice of gel permeation and gel filtration chromatography*, (2te Ed.), Wiley, Hoboken, N.J (2009).
- [158] S. Bruzzano und A. Sengespeick. 2017, *Versprühbare kühlende Zusammensetzung und Vorrichtung zum Aufbringen dieser Zusammensetzung*, DE201610100448, A61F7/00;A61K9/12;A61M11/00;A61M35/00;C09K5/00, Patent Nr.: DE102016100448 (A1), angemeldet am 1. Dezember 2016, veröffentlicht am 13. Juli 2017.
- [159] B. A. C. Horta, P. T. Merz, P. F. J. Fuchs, J. Dolenc, S. Riniker und P. H. Hünenberger, *A GROMOS-Compatible Force Field for Small Organic Molecules in the Condensed Phase: The 2016H66 Parameter Set*, *Journal of chemical theory and computation*, Heft Nr.: 8 (2016), S. 3825–3850, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00187>.
- [160] S. K. Murthy, *Nanoparticles in modern medicine: state of the art and future challenges*, *International Journal of Nanomedicine*, Heft Nr.: 2 (2007), S. 129–141.
- [161] Europäisches Parlament und Europäischer Rat (2009), *Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 über kosmetische Mittel*, abgerufen am 2. Januar 2024.