J. Soc. Cosmet. Chem., **30**, 9–23 (January/February 1979)

Strukturuntersuchungen von Salben

2. Mitteilung*: Strukturuntersuchungen an der Wasserhaltigen Hydrophilen Salbe DAB 7

H. JUNGINGER, C. FÜHRER, J. ZIEGENMEYER und S. FRIBERG**

Synopsis — X-ray investigation by the Kiessig low-angle technique and by goniometry were carried out in order to characterize the crystalline gel backbone of water-containing hydrophilic ointment DAB 7 and of its components. Cetyl-stearyl alkohol — independent of the water content of the system — forms a semihydrate by interlamellar incorporation of water with minimal lattice enlargement. In the case of emulsifying cetyl-stearyl alcohol DAB 7, on the other hand, the incorporation of water molecules between the polar groups causes considerable enlargement of the lamellar structure as a function of the water content of the total system. Similar results were obtained for water-containing hydrophilic ointment DAB 7. These hydrates form discrete, sharp, endothermic peaks within the temperature range of 68 to 72°C during differential scanning calorimetry, both in the case of emulsifying cetyl-stearyl alcohol DAB 7 and in the case of water-containing hydrophilic ointment DAB 7. A cream of the o/w type, therefore, consists of two components: One is the three-dimensional, crystalline, viscosity forming gelled backbone component of the total system which is highly swollen by water incorporation. The other is a discontinuous phase of lipophilic components (white vaseline and viscous paraffins) which is primarily mechanically immobilized by incorporation into the gelled backbone structure. The external continuous phase comprises that portion of the water which is not incorporated into the gel backbone but is, nevertheless, in direct equilibrium with it.

1. Einleitung

Untersuchungen über den strukturellen Aufbau der Hydrophilen Salbe DAB 7 ergaben, daß die Fettalkohole und die als O/W-Tensid wirkenden Fettalkoholschwefelsäureester ein gemeinsames Mischkristallisat unter Ausbildung einer lamellaren Struktur aufbauen, das als echtes Gelgerüst das gesamte System durchzieht. Die flüssigen Komponenten der Paraffin-

* 1. Mitteilung: J. Soc. Cosmet. Chem. ....

** Institut für Pharmazeutische Technologie der Technischen Universität Braunschweig, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig, und Department of Chemistry, University of Missouri-Rolla, Rolla Mo 65401 (USA).

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)

kohlenwasserstoffe werden teils durch mechanischen Einschluß, teils durch Lyosorption oder Kapillarwirkung in diesem feingliedrigen dreidimensionalen Netzwerk immobilisiert, wobei die rheologischen Eigenschaften der Hydrophilen Salbe DAB 7 hauptsächlich von diesem kristallinen Gelgerüst bestimmt werden (1).

Für weitere Untersuchungen schien die Frage interessant, welche strukturellen Änderungen sich im Aufbau dieses Systems ergeben, wenn die wasserfreie Hydrophile Salbe DAB 7 durch Wasserzugabe in die Wasserhaltige Hydrophile Salbe DAB 7, d. h. in eine Creme des O/W-Typs überführt wird.

2. Material und Methoden

Wasserhaltige Hydrophile Salbe DAB 7 besteht zu 30 Teilen aus Hydrophiler Salbe DAB 7 und zu 70 Teilen aus Wasser. Zu ihrer Herstellung wird die Hydrophile Salbe DAB 7 auf dem Wasserbad bei etwa 70° C geschmolzen und der Schmelze das auf etwa die gleiche Temperatur erwärmte Wasser in kleinen Anteilen zugegeben. Anschließend wird bis zum Erkalten der Creme gerührt und das verdampfte Wasser ersetzt.

Für die Untersuchungen sowohl der Wasserhaltigen Hydrophilen Salbe DAB 7 als auch der Komponenten (Emulgierender Cetylstearylalkohol und Cetylstearylalkohol) wurden handelsübliche Materialien, die den Qualitätsanforderungen des DAB 7 entsprachen, verwendet. Da der Aufbau von Gelstrukturen von dem Reinheitsgrad der verwendeten Substanzen abhängen kann, wurde bewußt auf die Verwendung hochreiner Produkte verzichtet, um für die Praxis repräsentative Systeme zu bearbeiten.

Aufnahmetechnik nach Kiessig (2)

Die Untersuchungen von wasserhaltigem Emulgierenden Cetylstearylalkohol und der Wasserhaltigen Hydrophilen Salbe DAB 7 wurden für den Kleinwinkelbereich mit Objekt-Film-Abständen von 200 mm bzw. 400 mm in Kiessig-Kammern durchgeführt. Die Proben wurden nach vorsichtigem Aufschmelzen in eine dünnwandige Glaskapillare eingesaugt, die dann durch Abschmelzen beiderseitig verschlossen wurde. Die Untersuchungen erfolgten im Vakuum bei Raumtemperatur. Röntgengenerator: Müller-Mikro 111; Cu-K α-Strahlung; Nickelfilter; Beschleunigungsspannung: 40 kV; Anodenstrom: 20 mA; die Expositionszeiten lagen je nach Intensität der Interferenzen und in Abhängigkeit von der Kammerlänge zwischen 8 und 30 Tagen.

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)

Aufnahmetechnik mit dem Vertikalgoniometer

Die Proben von wasserhaltigem Cetylstearylalkohol wurden vorsichtig in einen Probenhalter eingestrichen, der auf 20° C temperiert wurde. Röntgengenerator: Siemens Kristalloflex IV; Cu-K α-Strahlung; Nickelfilter; Beschleunigungsspannung: 25 kV; Anodenstrom: 20 mA; Abtastgeschwindigkeit: 0,25°/min. Statist. Fehler: 2 %.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC-Untersuchungen wurden mit dem TA 500 System und quantitativer DTA-Meßzelle der Firma Heraeus, Hanau, durchgeführt. Einwaagebereich der Proben in Al-Tiegel: 8-20 mg. Referenz: Al-Tiegel und Al-Plättchen. Aufheizgeschwindigkeit: 5 K/min.; Empfindlichkeit: 20 mV/cm bzw. 10 mV/cm. Referenzgas: Luft bzw. N_2. Gemessener Temperaturbereich: 0-90° C.

Abkühlgeschwindigkeit: 5 K/min.; die kontinuierliche Abkühlung der DTA-Meßzelle erfolgte mit einem kalten, trockenen Stickstoffstrom.

3. Ergebnisse

Voraussetzung für den ersten Teil der Untersuchungen zur Charakterisierung der Strukturelemente der Wasserhaltigen Hydrophilen Salbe DAB 7 war, daß im wesentlichen nur die gerüstbildende Komponente, d. h. der Emulgierende Cetylstearylalkohol DAB 7 (Lanette N®) die Fähigkeit zur Inkorporierung von Wasser besitzt und daß die Paraffinbestandteile (weißes Vaselin und dickflüssiges Paraffin) darauf keinen ausgeprägten Einfluß ausüben.

Zunächst wurde daher die Wasseraufnahmefähigkeit der Einzelkomponenten (Cetylstearylalkohol DAB 7 und Emulgierender Cetylstearylalkohol DAB 7) untersucht und diese Ergebnisse mit denen des Gesamtsystems (Wasserhaltige Hydrophile Salbe DAB 7) verglichen.

3.1 Cetylstearylalkohol DAB 7

Untersuchungen von wasserfreiem Cetylstearylalkohol DAB 7 (Lanette O®) nach dem Goniometerverfahren ergaben einen Bragg'schen Abstand von $d_{001} = 47{,}10 \pm 0{,}4$ Å. Dies entspricht der doppelten Länge eines Cetylstearylalkoholmoleküls bei senkrechter Anordnung, wobei für beide Alkohole ein einheitlicher Netzebenenabstand auftritt (1). Wird Cetylstearylalkohol auf etwa 80° C erhitzt und der Schmelze Wasser der gleichen Temperatur zugesetzt, so erhält man auch bei intensivem Rühren ein Zweiphasensystem. Kurz oberhalb der Erstarrungstemperatur des Cetylstearylalkohols erscheint das System makroskopisch homogen

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)

weiß und stellt eine Emulsion dar, die dann bei der Rekristallisation des Cetylstearylalkohols bricht. Das austretende Wasser kann bei weiterem Rühren mechanisch im kristallinen Festkörpergerüst des Mischkristallisates des Cetylstearylalkohols immobilisiert werden. Nach dieser Präparationsmethode konnte Wasser bis zu einem Gewichts-Anteil von 53 Prozent in den Cetylstearylalkohol eingearbeitet werden.

Untersuchungen dieser Systeme nach dem Goniometerverfahren ergaben bei einem Wasseranteil von 10 Gewichts-Prozent einen Bragg'schen Abstand von $d_{001} = 48{,}7 \pm 0{,}3$ Å. Bei einem Wasseranteil von 20 Gewichts-Prozent konnte ein Bragg'scher Abstand von $d_{001} = 49{,}8 \pm 0{,}3$ Å ermittelt werden, der auch bei weiterer Wasserzugabe bis zu 53 Gewichts-Prozent innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen konstant blieb. Daraus ergibt sich, daß Cetylstearylalkohol in der Lage ist, unter geringer Aufweitung des lamellaren Schichtgitters definierte Hydrate zu bilden. Die Aufweitung des Schichtgitters um etwa 2,7 Å läßt den Schluß zu, daß maximal 1 Molekül Wasser zwischen die beiden polaren alkoholischen Gruppen eingebaut werden kann. Dies steht in Einklang mit Ergebnissen von Brooks [3], der feststellte, daß die maximale Temperaturdepression bei der Phasenumwandlung der Hochtemperaturform (α-Phase) in die Tieftemperaturmodifikation bei den Fettalkoholen bei einem stöchiometrischen Verhältnis zwischen Fettalkohol und Wasser von 2 : 1 erfolgt.

Werden DSC-Untersuchungen dieser Systeme durchgeführt, so erhält man folgende Ergebnisse (Abbildung 1): Die Aufheizkurve von handelsüblichem Cetylstearylalkohol DAB 7 (Lanette O®) zeigt bei 28° C einen schwachen endothermen Peak, der der Umwandlung der monoklinen γ_4-Modifikation in die Hochtemperaturphase (α-Modifikation) zuzuschreiben ist. Diese γ_4-Modifikation ist bei Raumtemperatur im Cetylstearylalkohol in so geringer Menge vorhanden, daß sie mit der Goniometerdiffraktometrie nicht nachzuweisen ist.

Der sich anschließende breite endotherme Peak stellt die Phasenumwandlung der bei Raumtemperatur bevorzugt existierenden β_0-Modifikation in die α-Phase dar. Der bei 48,9° C auftretende scharfe endotherme Peak stellt den Schmelzpeak der α-Modifikation dar.

Wird die Schmelze des Cetylstearylalkohols kontinuierlich abgekühlt, so erhält man bei 49,6° C die Rekristallisation der Schmelze in die α-Phase. Bei 34° C wandelt sich ein sehr geringer Teil der α-Phase in die α_4-Modifikation um. Die Phasenumwandlung der Hauptmenge der γ-Phase in die bei Raumtemperatur stabile β_0-Modifikation erfolgt bei 25° C.

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)

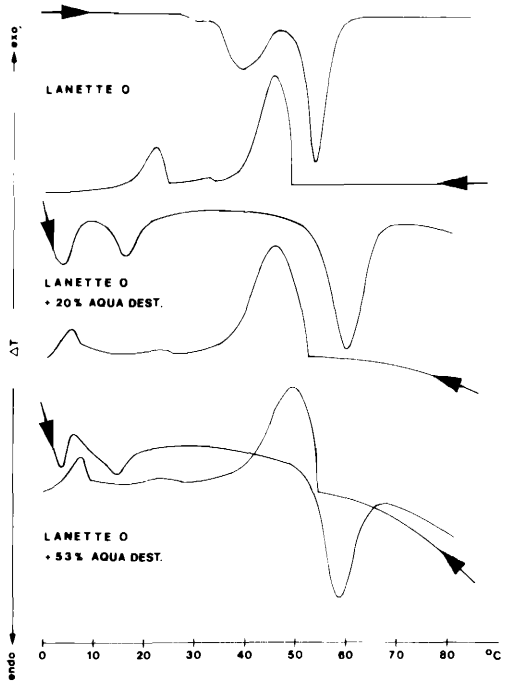

Abbildung 1

DSC-Kurven (Aufheiz- und Abkühlkurven) von Cetylstearylalkohol (Lanette O®) und wasserhaltigen Produkten.

Bei der Probe von Lanette O® mit einem Wassergehalt von 20 Gewichts-Prozent verschiebt sich der Schmelzpeak der α-Phase um etwa 4 K auf 53° C nach oben. Der polymorphe Phasenübergang der β_O-Modifikation in die α-Form wird dagegen zu tiefen Temperaturen verschoben (12° C). Der bei ca. 0° C auftretende endotherme Peak stellt den Schmelzpeak von Wasser dar.

Noch deutlicher zu sehen sind diese Ergebnisse bei der Abkühlkurve dieses Systems. Der bei 51,5° C auftretende exotherme Peak repräsentiert die Rekristallisation des Cetylstearylalkohols. Ein kleiner Teil der α-Modifikation wandelt sich bei 28° C in die $\gamma_\perp$-Modifikation um, während die Hauptmenge der α-Phase bei 10° C in die β_O-Phase übergeht.

Nahezu identische Ergebnisse werden bei der Probe mit einem Wasseranteil von 53 Gewichts-Prozent erhalten (Abbildung 1).

Die Verschiebung des Schmelzpunkts bei wasserhaltigem Cetylstearylalkohol nach oben ist in Übereinstimmung mit anderen Autoren (3, 4)

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)

auf die Bildung von Hydraten des Cetylstearylalkohols zurückzuführen, die einen definierten Schmelzpunkt besitzen. Das gleiche gilt für die Verschiebung der Phasenumwandlung der α-Phase in die β_O-Form zu tiefen Temperaturen.

Es ist jedoch offensichtlich, daß diese Hydrate nur einen sehr geringen Anteil des zugefügten Wassers binden können und daß der größte Teil des zugegebenen Wassers in dem feinmaschigen Netzwerk des Cetylstearylalkohols nach dessen Erstarren mechanisch immobilisiert ist. Daß ein großer Teil des Wassers nicht über Bindungskräfte, die über die von reinem Wasser hinausgehen, gebunden vorliegen kann, ergibt sich auch bei der DSC durch die bei steigender Temperatur der Probe immer stärker abfallende Basislinie. Dieser Abfall ist auf das Verdampfen von freiem, nicht gebundenen Wasser zurückzuführen.

3.2. Emulgierender Cetylstearylalkohol DAB 7

Zur Herstellung der wasserhaltigen Proben von Emulgierendem Cetylstearylalkohol DAB 7 (Lanette N®) wurde dieser auf dem Wasserbad auf etwa 80° C erhitzt, Wasser der gleichen Temperatur zugegeben und das gesamte System für 30 min. bei dieser Temperatur gehalten. Das dabei verdampfende Wasser wurde ersetzt. Anschließend wurden die Proben kaltgerührt und der Wasserverlust ergänzt.

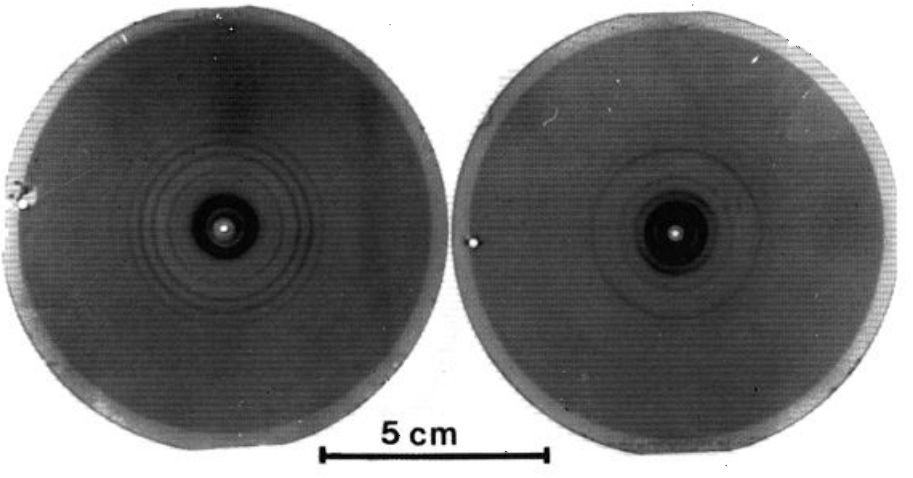

Abbildung 2

Kiessig-Aufnahmen (Objekt-Film-Abstand 200 mm) von Emulgierendem Cetylstearylalkohol mit einem Wasseranteil von 12,9 Gewichts-Prozent (linke Abbildung) und mit einem Wasseranteil von 39,6 Gewichts-Prozent (rechte Abbildung).

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)

Untersuchungen einer Probe mit einem Wassergehalt von 12,9 Gewichts-Prozent nach der Kiessig-Technik ergaben äquidistante Interferenzmaxima der wasserfreien Substanz. Daneben traten aber zusätzlich ebenfalls äquidistante Beugungsringe mit kleineren Durchmessern der entsprechenden Ordnung auf. Dies bedeutet, daß bei Wasserzugabe ein starkes Quellen des lamellaren Schichtgitters über das Semihydrat des Cetylstearylalkohols hinaus erfolgt, wobei die Wassermoleküle zwischen die polaren Gruppen des Emulgierenden Cetylstearylalkohols eingelagert werden. Bei einer Probe mit einem Wassergehalt von 39,6 Gewichts-Prozent sind die Interferenzen, die annähernd denen des Semihydrats des Cetylstearylalkohols entsprechen, schwächer, während die zusätzlich auftretenden Interferenzringe im Vergleich zu der Probe mit einem Wassergehalt von 12,9 Gewichts-Prozent in ihrem Durchmesser nochmals kleiner und intensiver geworden sind.

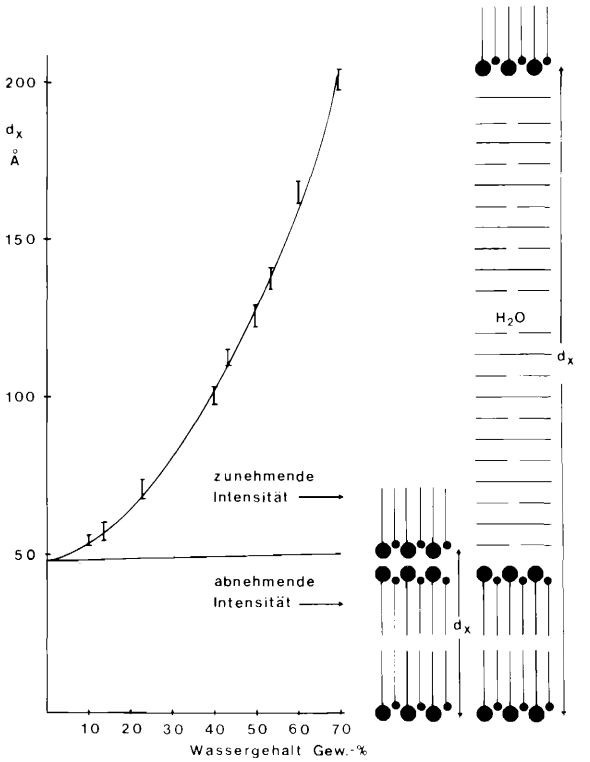

Abbildung 3

Quellungsverhalten von Emulgierendem Cetylstearylalkohol DAB 7 in Abhängigkeit vom Wassergehalt.

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)

Trägt man die ermittelten Bragg'schen Abstände der untersuchten Proben in Abhängigkeit ihres Wassergehaltes auf, so erkennt man, daß der Emulgierende Cetylstearylalkohol DAB 7 mit zunehmendem Wassergehalt unter Einlagerung von Wasser in das lamellare Schichtgitter kontinuierlich quillt, wobei die relative Intensität dieser Beugungsringe zunimmt, während diejenige der Reflexe, die dem wasserfreien Cetylstearylalkohol bzw. seinem Semihydrat entsprechen, zurückgeht. Die Dicke der interlamellar eingelagerten Wasserschicht bei einem Wasseranteil von 70 Gewichts-Prozent beträgt etwa 150 Å. Dies entspricht annähernd der dreifachen Länge eines Cetylstearylalkoholmoleküls.

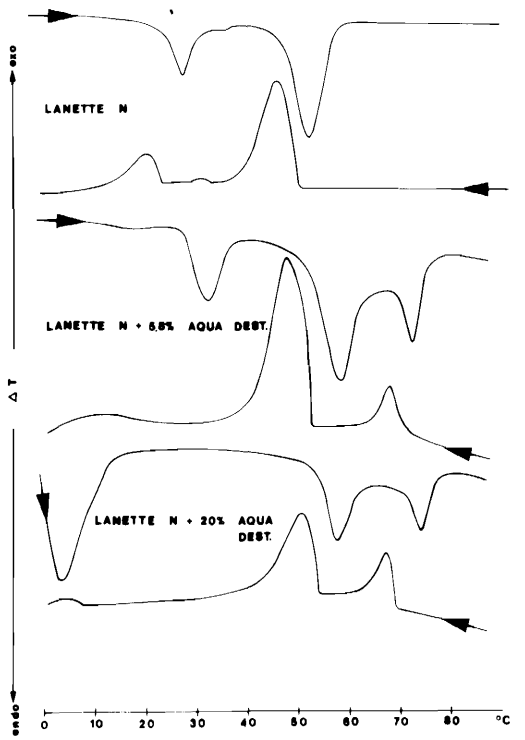

Abbildung 4

DSC-Kurven (Aufheiz- und Abkühlkurven) von Emulgierendem Cetylstearylalkohol DAB 7 (Lanette N®) und wasserhaltigen Produkten.

Vergleicht man die DSC-Kurven von wasserfreiem Emulgierenden Cetylstearylalkohol mit denen der wasserhaltigen Produkte, so erkennt man wiederum ein Ansteigen des Schmelzbereichs gegenüber der wasserfreien Substanz um 6 K auf 53° C und eine Verschiebung der Phasen-

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)

umwandlung der α-Modifikation in die β_0-Form zu tiefen Temperaturen. Zusätzlich tritt aber im Temperaturbereich von 69-72° C ein scharfer endothermer Peak auf. Entsprechende exotherme Peaks erhält man bei den Abkühlkurven.

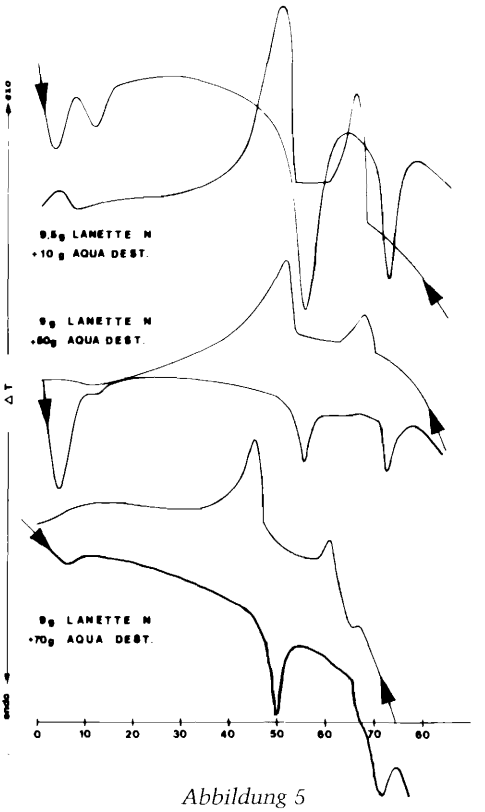

Abbildung 5

DSC-Kurven (Aufheiz- und Abkühlkurven) von Proben von Emulgierendem Cetylstearylalkohol DAB 7 (Lanette N®) mit hohem Wassergehalt.

Im Prinzip ähnliche DSC-Kurven erhält man auch bei sehr hohen Wasseranteilen dieser Systeme. Eine genaue Vermessung der Lage dieser im Temperaturbereich von 69-72° C zusätzlich auftretenden Peaks ergibt eine kontinuierliche Erhöhung der Schmelzpunkte dieser Hydrate in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Identische Ergebnisse erhält man für die Erstarrungstemperaturen dieser Hydrate.

Diese überaus starke Hydratisierung des lamellaren Schichtgitters ist aber nur möglich, wenn dieses System über polare Gruppen verfügt, die in ihrer Stärke weit über die der Polarität einer alkoholischen Gruppe hinausgehen. Beim Emulgierenden Cetylstearylalkohol DAB 7 sind dies

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)

die Alkylsulfationen, die solche großen Wassermengen interlamellar einzulagern vermögen. Diese Hydrate besitzen dabei ebenfalls definierte Schmelz- und Erstarrungspunkte.

Dabei ist anzunehmen, daß die Stärke der von den Alkylsulfationen ausgehenden Polarität, durch die eine starke Fixierung der Wassermoleküle in der Nähe der Sulfatgruppe erfolgt, mit zunehmender Entfernung der Wassermoleküle von den Erregermolekülen abnimmt. In Abhängigkeit vom Gesamtwassergehalt des Emulgierenden Cetylstearylalkohols besitzen diese interlamellar eingelagerten Wasserschichten jedoch eine exakte Dicke, da nur unter diesen Bedingungen scharfe Röntgenreflexe für diese Systeme erhalten werden können. Somit ist die Verdampfungsenthalpie der Wassermoleküle selbst in der Mitte der Hydratschichten größer als die von reinem Wasser gleicher Temperatur.

Allerdings wird auch beim Emulgierenden Cetylstearylalkohol DAB 7 nicht die Gesamtmenge des zugefügten Wassers interlamellar eingelagert. Ein Großteil wird wiederum nach der Kristallisation des Systems mechanisch inkorporiert und fixiert.

Dies wird bei den DSC-Kurven dieser Systeme (Abbildung 5) vor allem mit hohem Wassergehalt deutlich, wo mit steigender Temperatur der Probe immer stärkeres endothermes Abweichen von der Basislinie beobachtet wird, das auf das Verdampfen von freiem, rein mechanisch gebundenen Wasser zurückzuführen ist.

3.3. Wasserhaltige Hydrophile Salbe DAB 7

Vergleicht man die Untersuchungsergebnisse der Wasserhaltigen Hydrophilen Salbe DAB 7 mit denen der wasserhaltigen Produkte des Emulgierenden Cetylstearylalkohols DAB 7, so ergibt sich für die Röntgenstrukturuntersuchungen nach der Kiessig-Technik kein Unterschied in der Aufweitung des lamellaren Schichtgitters. Allerdings sind die Beugungsreflexe aufgrund des geringen Anteils der strukturgebenden Komponente vor allem bei hohem Wassergehalt schwach. Interferenzen, die dem Semihydrat des Cetylstearylalkohols entsprechen, konnten bei Proben mit einem Wassergehalt von $\geqq$ 50 Gewichts-Prozent nicht mehr nachgewiesen werden.

So wird für die Hydrophile Salbe mit einem Wassergehalt von 50 Gewichts-Prozent ein Bragg'scher Abstand von $d_{001} = 123 \pm 5$ Å, für das System mit 60 Gewichts-Prozent Wasser der von $d_{001} = 173 \pm 6$ Å und für die Wasserhaltige Hydrophile Salbe mit einem Wasseranteil von 70 Gewichts-Prozent ein Bragg'scher Abstand von $d_{001} = 202$

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)

± 7 Å gefunden (Abbildung 6). Die Fehlerbreite wird dabei vor allem durch die Präparationstechnik der Proben für die Kiessig-Aufnahmen beeinflußt, da die Proben geschmolzen und in eine Kapillare eingesogen werden müssen. Bei dieser Präparation ist in Abhängigkeit von der Schmelzdauer mit einem Wasserverlust der Probe zu rechnen.

Diese Ergebnisse machen weiterhin deutlich, daß die lipophilen Bestandteile der Wasserhaltigen Hydrophilen Salbe (weißes Vaselin und dickflüssiges Paraffin) keinen Einfluß auf das Quellungsverhalten des lamellaren Schichtgitters ausüben, da ein zusätzliches Quellen durch den interlamellaren Einbau der Paraffinkohlenwasserstoffe zwischen die apolaren Reste des Emulgierenden Cetylstearylalkohols DAB 7 nicht beobachtet werden konnte. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen über die wasserfreie Hydrophile Salbe DAB 7, bei der ebenfalls keine lamellare Quellung des Emulgierenden Cetylstearylalkohols als gerüstbildender Komponente nach Zugabe der lipophilen Komponenten beobachtet werden konnte (1).

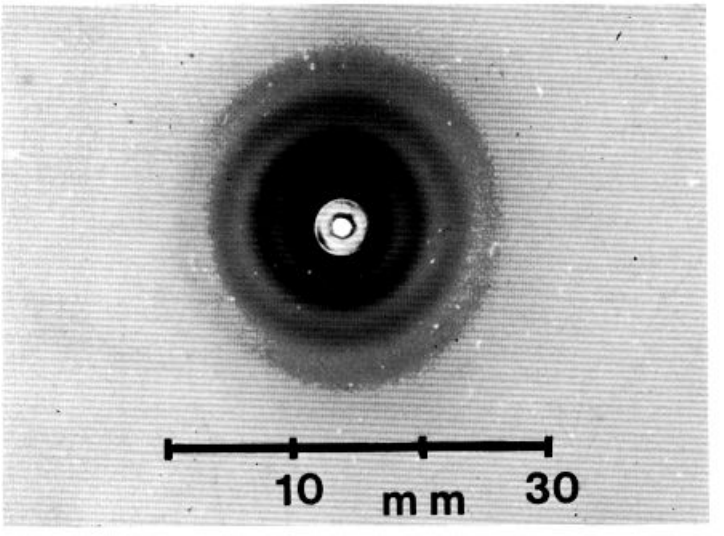

Abbildung 6

Kiessig-Aufnahme von Wasserhaltiger Hydrophiler Salbe DAB 7 (Wassergehalt 70 Gewichts-Prozent) bei einem Objekt-Film-Abstand von 400 mm.

Die Ergebnisse der DSC sind in Abbildung 7 dargestellt. Dabei wird deutlich, daß auch bei Zusatz der beiden lipophilen Komponenten zum Emulgierenden Cetylstearylalkohol DAB 7 in Abhängigkeit vom Wassergehalt annähernd der gleiche Kurvenverlauf auftritt wie bei den entsprechenden wasserhaltigen Proben des Emulgierenden Cetyl-

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)

stearylalkohols. Sowohl die Schmelz- und Erstarrungspeaks des Cetylstearylalkohols als auch diejenigen des gequollenen lamellaren Schichtgitters treten sehr deutlich auf. Die Phasenumwandlung der α-Phase in die β_O-Modifikation ist ebenfalls zu tieferen Temperaturen verschoben im Vergleich zu den entsprechenden wasserfreien Systemen.

Die Depression des Schmelzbereichs für Cetylstearylalkohol und die starke Peakverbreiterung sind auf die Wechselwirkungen mit den Paraffinbestandteilen zurückzuführen. Die Schmelzpeaks des gequollenen lamellaren Schichtgitters bleiben dagegen scharf und zeigen nur eine Depression um 1-2 K. Dies scheint ebenfalls ein Hinweis darauf zu sein, daß die lipophilen Bestandteile des Systems nicht interlamellar in das Schichtgitter eingebaut werden. Die unteren Kurven der Abbildung 7 zeigen die Aufheiz- bzw. Abkühlkurven der Wasserhaltigen Hydrophilen Salbe DAB 7 mit einem Wasseranteil von 70 Gewichts-Prozent.

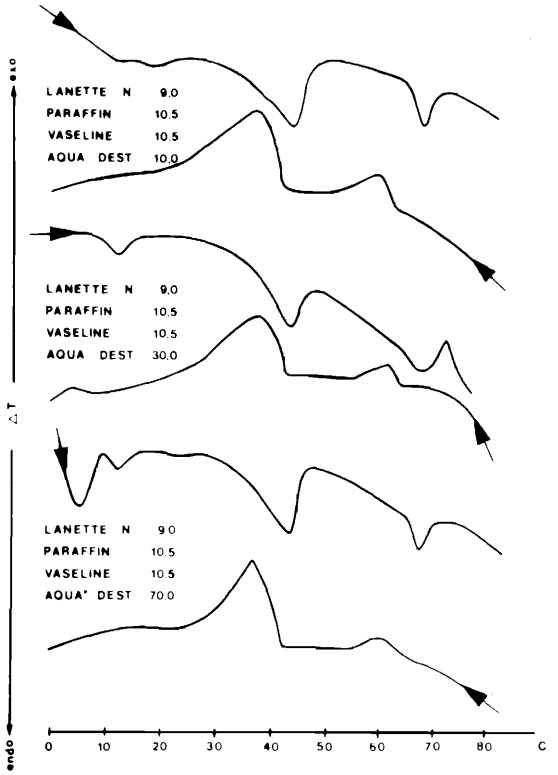

Abbildung 7

DSC-Kurven (Aufheiz- und Abkühlkurven) von Hydrophiler Salbe DAB 7 mit verschiedenem Wassergehalt. Die Probe mit einem Wassergehalt von 70 Gewichts-Prozent entspricht der Wasserhaltigen Hydrophilen Salbe DAB 7.

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)

4. Diskussion

Bei Zusatz von Wasser zur Hydrophilen Salbe DAB 7 gelangt man zu einer Creme vom Typ O/W. Die gerüstbildende Komponente dieser Creme stellt das in Abhängigkeit vom Wassergehalt durch Einlagerung von Wassermolekülen stark quellende lamellare Schichtgitter dar, das ein feingliedriges dreidimensionales Gelgerüst ausbildet, in dem die lipophilen Bestandteile (weißes Vaselin und dickflüssiges Paraffin) hauptsächlich mechanisch immobilisiert sind und offensichtlich keine kohärente Phase auszubilden vermögen. Die äußere und kohärente Phase dagegen bildet bei hohem Wassergehalt der Wasseranteil, der nicht interlamellar in das Schichtgitter eingelagert wird und daher durch Lyosorption oder mechanisch immobilisiert wird, der aber in direkter Wechselwirkung mit dem gequollenen Gelgerüst steht. Es ist anzunehmen, daß die Außenseiten der interlamellar eingelagerten Wasserschicht direkt mit dem mechanisch fixierten Wasser verbunden sind.

Bei Wasserzugabe quillt dieses dreidimensionale kristalline Gelgerüst bis zu einem Grenzwert, bei dem die Wassermoleküle, die am weitesten von den Alkylsulfationen des Emulgatorsystems entfernt sind, die gleiche Bindungsenergie besitzen wie Wassermoleküle von freiem, nicht gebundenen Wasser bei gleicher Temperatur. In diesem Grenzzustand bzw. nach dessen Überschreitung ist eine leichte gegenseitige Verschiebung dieser Wassermolekeln möglich, was zur Folge hat, daß das lamellare Gelgerüst auseinanderfließt und damit zusammenbricht. Der Übergang hierzu ist dadurch gekennzeichnet, daß die Creme in einen Zustand überführt wird, der mit dem kosmetischen Begriff Milch beschrieben wird. Damit gehen die plastischen Eigenschaften der Creme, die durch einen Fließpunkt gekennzeichnet sind, in das pseudoplastische Fließverhalten einer Emulsion über. Die innere Phase dieser Emulsion besteht aus den Paraffinkohlenwasserstoffbestandteilen von Vaselin und dickflüssigem Paraffin. Der Übergang in den Emulsionszustand erfolgt dabei nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft ausgeprägt. Damit wird auch deutlich, daß Cremes und Emulsionen verschiedenartige Strukturelemente aufweisen können und eine Creme grundsätzlich nicht einfach als viskose Emulsion aufgefaßt werden kann.

Die vorliegende Creme kann als ein System beschrieben werden, das aus einem sehr stark hydratisierten, d. h. gequollenen kristallinen Gerüst besteht, das als feingliedriges dreidimensionales Netzwerk die strukturgebende Komponente für das Gesamtsystem darstellt. Aufgrund des amphiphilen Charakters der Bausteine und des Quellungszustandes

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)

stellt das Gelgerüst eine amphiphile Gallerte dar, die Bereiche niedriger Grenzflächenspannung gegenüber Lipiden wie auch gegenüber Wasser aufweisen kann. Dadurch ist eine hochdisperse Aufnahme sowohl von Lipiden als auch von Wasser möglich. Die Lipide scheinen bei O/W-Systemen eine inkohärente, das Wasser eine kohärente Phase aufzubauen.

Untersuchungen über die Anwendbarkeit dieser Definition für Cremes vom Typ W/O, die dann ein durch einen Teil der lipophilen Komponenten stark solvatisiertes Gelgerüst besitzen sollten, werden zur Zeit durchgeführt.

Zusammenfassung

Zur Charakterisierung des kristallinen Gelgerüsts der Wasserhaltigen Hydrophilen Salbe DAB 7 und ihrer Bestandteile wurden Röntgenuntersuchungen nach der Kiessig-Kleinwinkeltechnik und dem Goniometerverfahren durchgeführt. Danach bildet der Cetylstearylalkohol unabhängig vom Wassergehalt des Systems durch interlamellare Einlagerung von Wasser unter geringer Gitteraufweitung ein Semihydrat aus. Beim Emulgierenden Cetylstearylalkohol DAB 7 dagegen erfolgt in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Gesamtsystems eine kontinuierliche, sehr starke Aufweitung des lamellaren Schichtgitters durch Einlagerung von Wassermolekülen zwischen die polaren Gruppen. Analoge Ergebnisse werden für die Wasserhaltige Hydrophile Salbe DAB 7 erhalten. Bei der Differential Scanning Calorimetry treten diese Hydrate sowohl beim Emulgierenden Cetylstearylalkohol DAB 7 als auch bei der Wasserhaltigen Hydrophilen Salbe DAB 7 als diskrete scharfe, endotherme Peaks innerhalb eines Temperaturbereichs von 68-72°C auf. Eine Creme vom Typ O/W besteht somit aus einem durch Wassereinlagerung sehr stark gequollenen Gelgerüst, das als kristalline dreidimensionale konsistenzgebende Komponente das Gesamtsystem durchzieht, in das als inkohärente Phase die lipophilen Komponenten (Weißes Vaselin und Dickflüssiges Paraffin) hauptsächlich mechanisch immobilisiert sind. Die äußere, Kohärente Phase stellt derjenige Wasseranteil dar, der nicht interlamellar in das Gelgerüst eingelagert wird, mit diesem aber in direkter Wechselwirkung steht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt der Dank für die finanzielle Unterstützung dieses Forschungsvorhabens.

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)

Literatur

(1) Führer, C., Junginger, H., Friberg, S., J. Soc. Cosmet. Chem. .....

(2) Kiessig, H., Kolloid Z. **152,** 62 (1957).

(3) Brooks, J. H., "Spreading behaviour and crystalline phases, part III, thermal curves" in "Retardation of Evaporation by Monolayers", Hrsg. V. K. La Mer, Academic Press, New York und London (1962).

(4) Stewart, F. H. C., Aust. J. Appl Sci. **2,** 157 (1960).

Purchased for the exclusive use of nofirst nolast (unknown)
From: SCC Media Library & Resource Center (library.scconline.org)