

Emulsionen

Anwendungen, Eigenschaften, Herstellung

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick u.a.

PVT-Seminar, 6. Mai 2022

1. Einführung

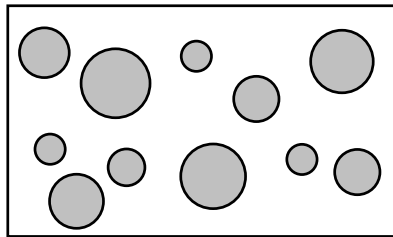
Was sind Emulsionen?

- Emulsion
 - = disperses System aus mindestens zwei ineinander nicht löslicher Flüssigkeiten
 - z.B. Öl-in-Wasser (O/W-) Emulsionen oder Wasser-in Öl (W/O-) Emulsionen
- Besonderheiten:
 - Tropfen sind verformbar, in Ruhe: ideal sphärisch
 - Tropfenkoaleszenz möglich
 - “Brechen” der Emulsion = irreversible Separation der Emulsionsphasen durch vollständige Koaleszenz
 - i. d. R. thermodynamisch instabil, d. h. disperses System tendiert zu 2-Phasen-System
 - kinetische Stabilisierung durch Emulgierhilfsstoffe
- außerdem:
 - i.d.R. geringe Dichtedifferenz zw. den Phasen
 - oftmals: Aufrahmen der dispersen Phase

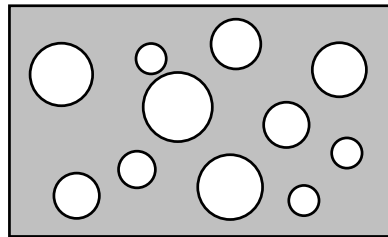
Emulsionen – Grundbegriffe

- Emulsionstypen
 - Öl-in-Wasser (O/W-) Emulsionen
 - Wasser-in Öl (W/O-) Emulsionen
 - multiple Emulsionen = disperse Phase ist selbst eine Emulsion
→ O/W/O-Emulsion oder W/O/W-Emulsion
 - Mikroemulsion = thermodynamisch stabiles System zweier ineinander nicht löslicher Flüssigkeiten mit Strukturen im Nanometerbereich
- Emulsionsbestandteile:
 - disperse Phase / Tropfen
 - kontinuierliche Phase (Serum)
 - Emulgierhilfsstoffe
 - (partiell) grenzflächenaktive Substanzen (Emulgatoren, Polymere, Nanopartikel)
 - Stabilisatoren zur Änderung des Fließverhaltens der kontinuierlichen Phase

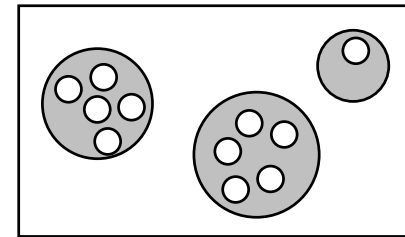
Emulsionen – Grundbegriffe



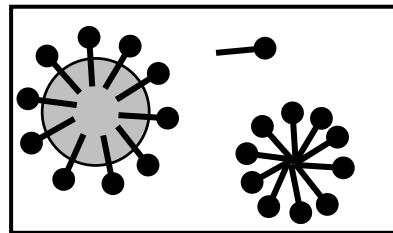
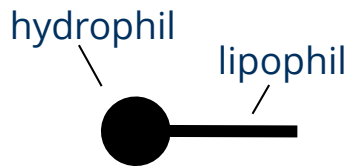
Öl-in-Wasser-Emulsion
O/W



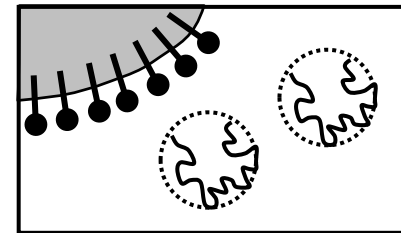
Wasser-in-Öl-Emulsion
W/O



multiple Emulsion
W/O/W

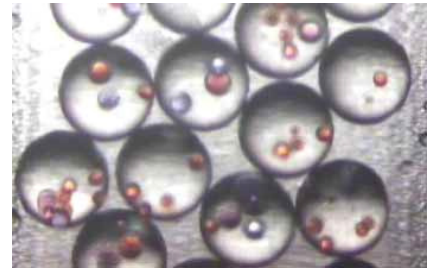


Emulgatoren (grenzflächenaktiv)

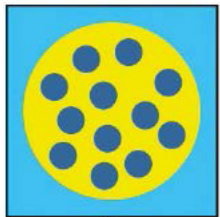


Stabilisatoren (in kont. Phase)

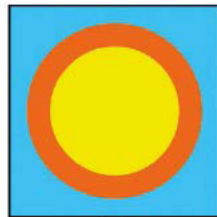
Multiple Emulsionen



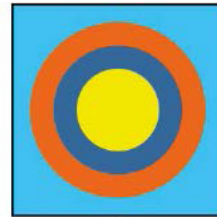
Typen multipler Emulsionen



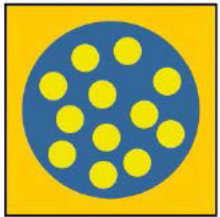
A
 $W_1/O/W_2$



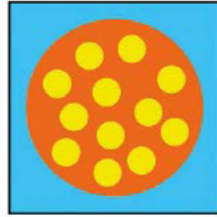
B
 $O_1/O_2/W$



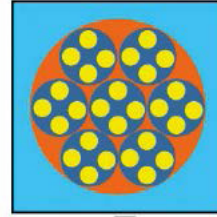
C
 $O_1/W_1/O_2/W_2$



D
 $O_1/W/O_2$

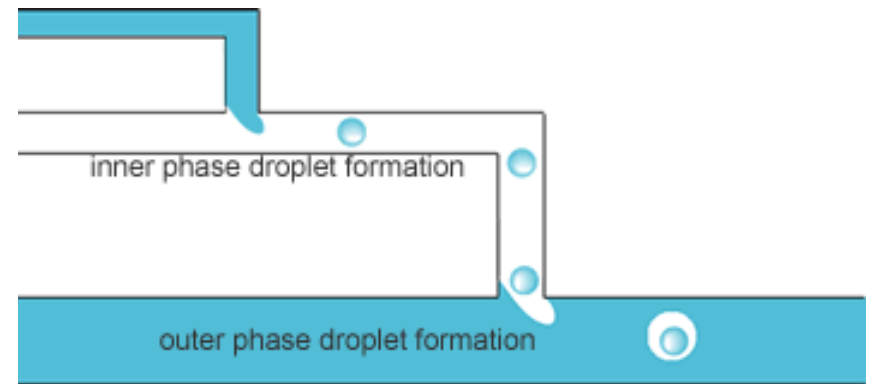


E
 $O_1/O_2/W$



F
 $O_{1a}+O_{1b}/W_1/O_2/W_2$

Mögliche Zubereitung



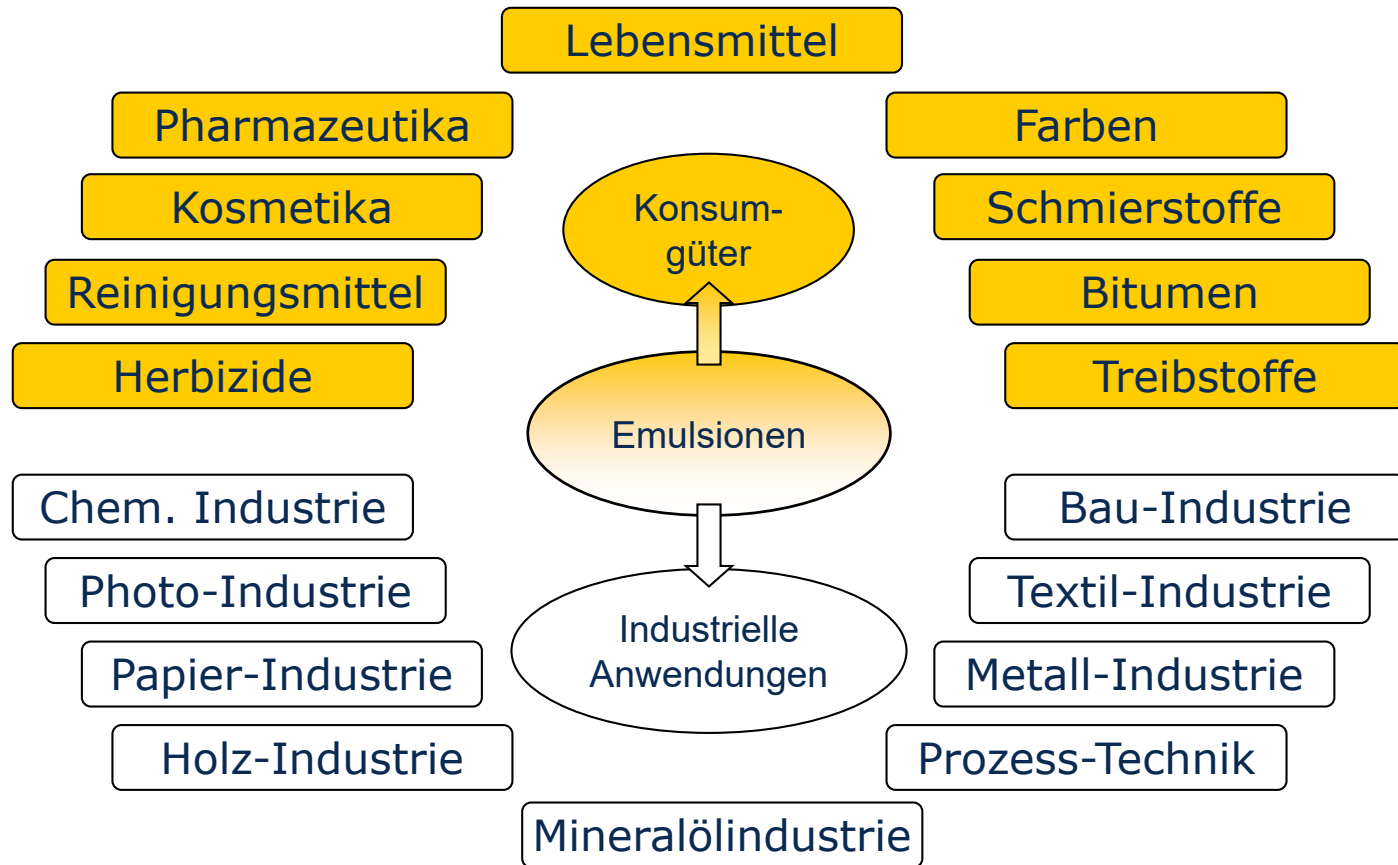
Bildquellen:

G. Muschiolik, *LVT LEBENSMITTEL Industrie*, 67(4):26-29, 2022.

http://www.dt.k.u-tokyo.ac.jp/research/english/multi_emulsion.html

2. Anwendungen

Emulsionen – Einsatzfelder



nach: Schuchmann et al., *Chemie Ingenieur Technik*, 76(4):364–375, 2004.

Beispiele für emulsionsbasierte Produkte und Prozesse

Produkte:

- W/O/W-Emulsionen für Hautpflege:
→ Hautbarriereschutz und langanhaltende Feuchtigkeitspflege
- O/W-Emulsionen für parenterale Ernährung
→ Verabreichung lipophiler bzw. wasserunlöslicher Nähr- und Wirkstoffe
- O/W-Emulsionen für Fungizide und Herbizide
→ ölartiger Wirkstoff kann über Verdünnung der Emulsionen genau dosiert werden
- Emulsionsfarben
→ O/W-Emulsionen; meist sehr hochviskose Partikel
- O/W-Emulsionen für Softdrinks
→ zum Einbringen von wasserunlösliche Vitaminen und Farbstoffen wie Carotinoide

Prozesse:

- Emulsionspolymerisation
→ Vernetzung der Monomere in Mizellen
- Absorption
→ Stoffübergang zwischen zwei fluiden Phasen

Emulsionen - Beispiele



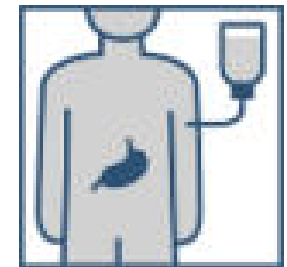
Hautpflege



Milch und ...



Milchprodukte



Parenterale Emulsionen



Herbizide

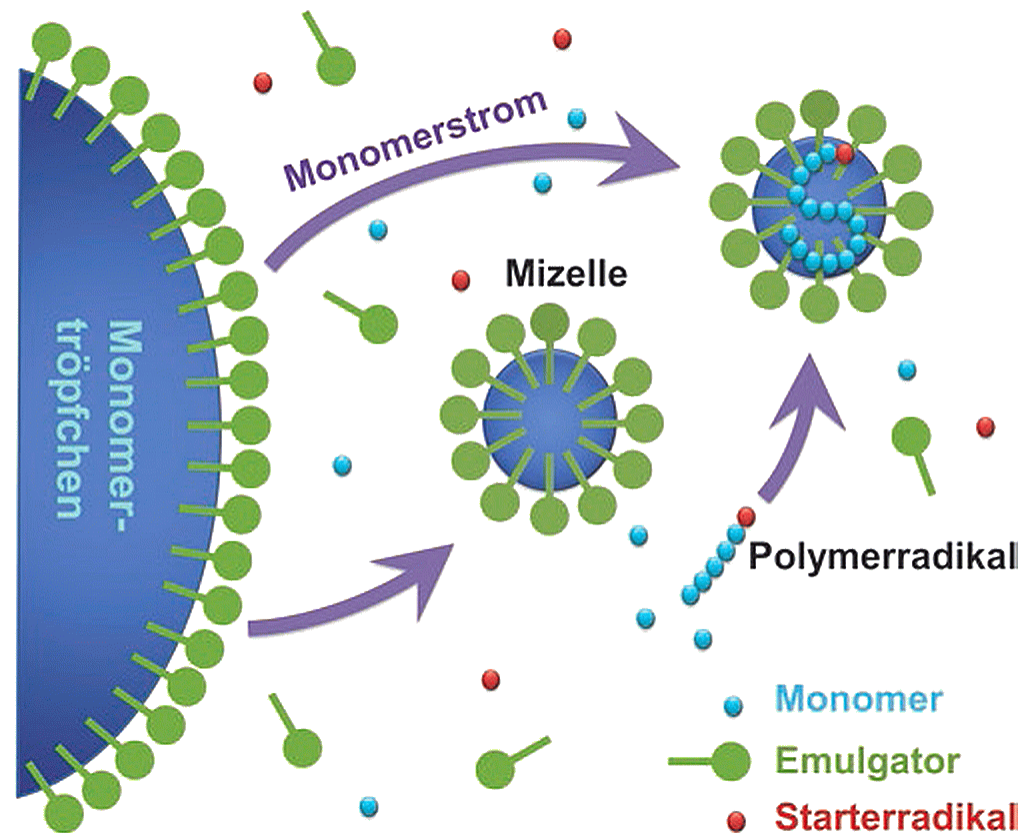


Emulsionsfarben



Farbstoffemulsionen

Emulsionspolymerisation



J. K. Felixberger: *Chemie für Einsteiger*. Springer Spektrum, Berlin, **2017**; doi: 10.1007/978-3-662-52821-1; Abb. 22.63

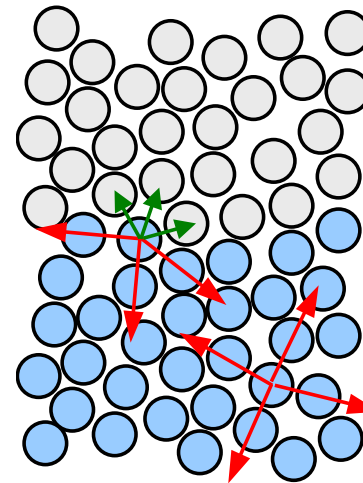
3. Emulsionsstabilität

– *Destabilisierungsmechanismen* –

Phasengrenzen – Grenzflächen

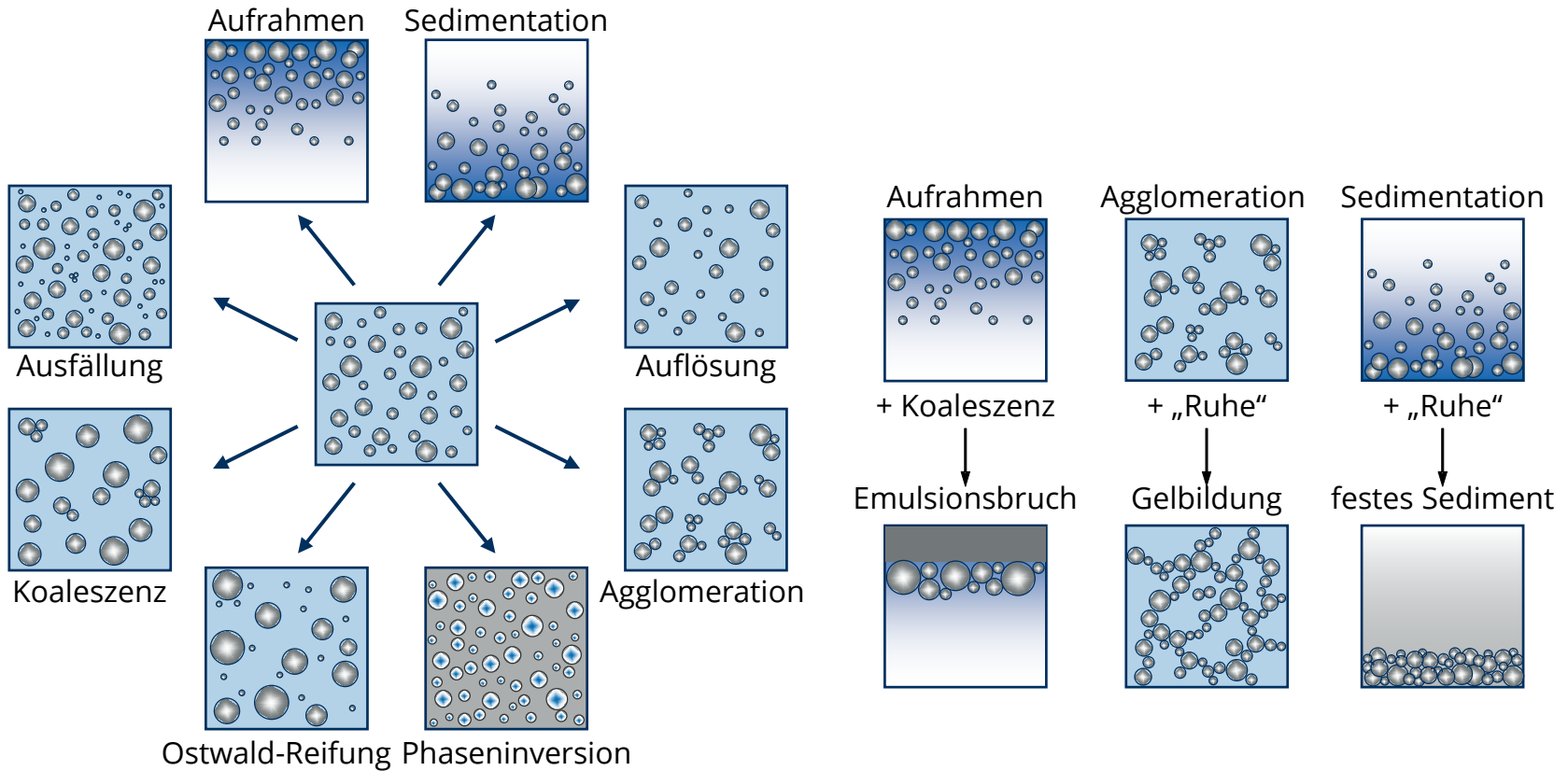
- grundsätzlich:
 - Phasengrenze besitzt freie Energie
→ Grenzflächenspannung /
Oberflächenspannung
 - energetisch günstiger Zustand
→ minimale Grenzfläche
→ beliebige Partikel: Agglomeration
→ Tropfen: Koaleszenz
 - i. d. R. thermodynamisch instabil

- technische Ziele:
 - langzeitstabile Emulsionen
(Kosmetika, Lebensmittel, ...)
 - disperser Zustand nur für Prozess
(Absorption, Bohremulsionen, ...)

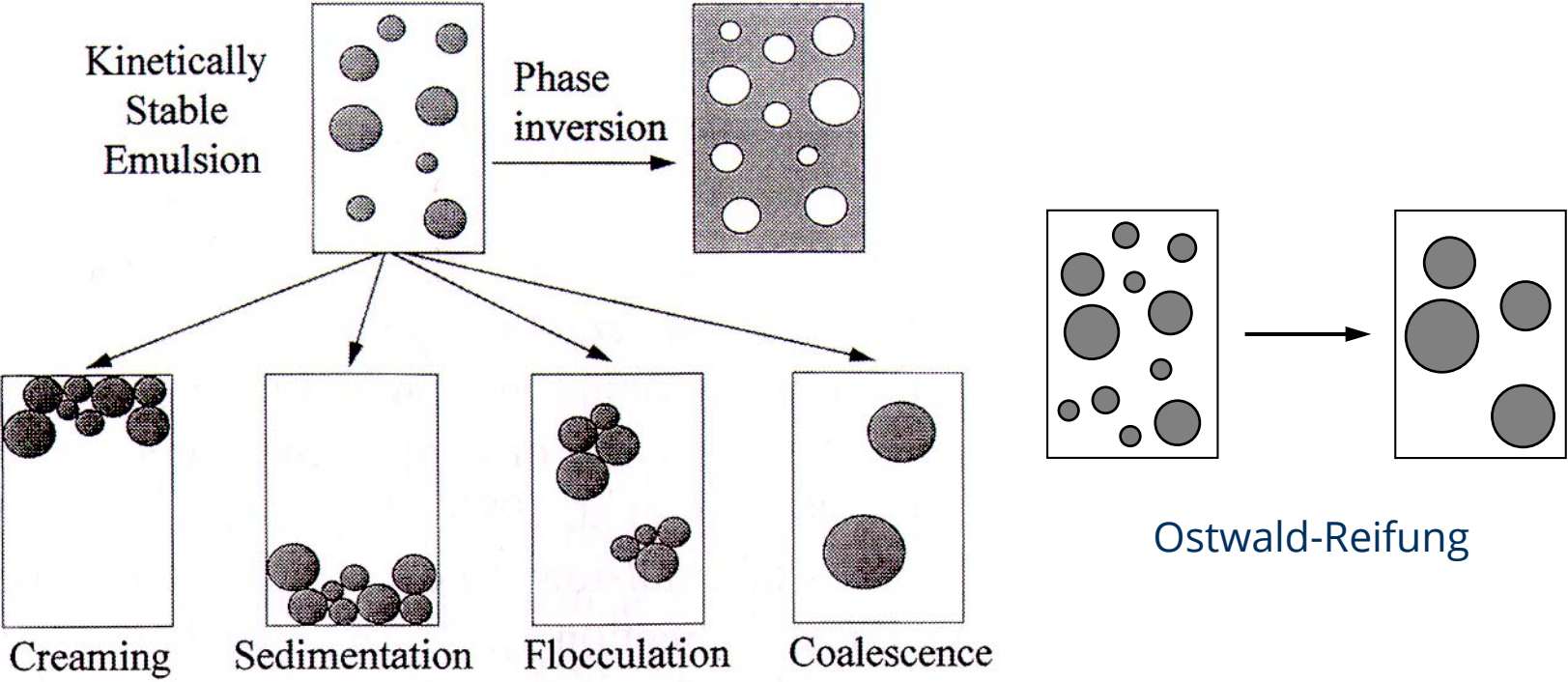


→ Adhäsionskraft
→ Kohäsionskraft

Arten der Destabilisierung kolloidaler Systeme

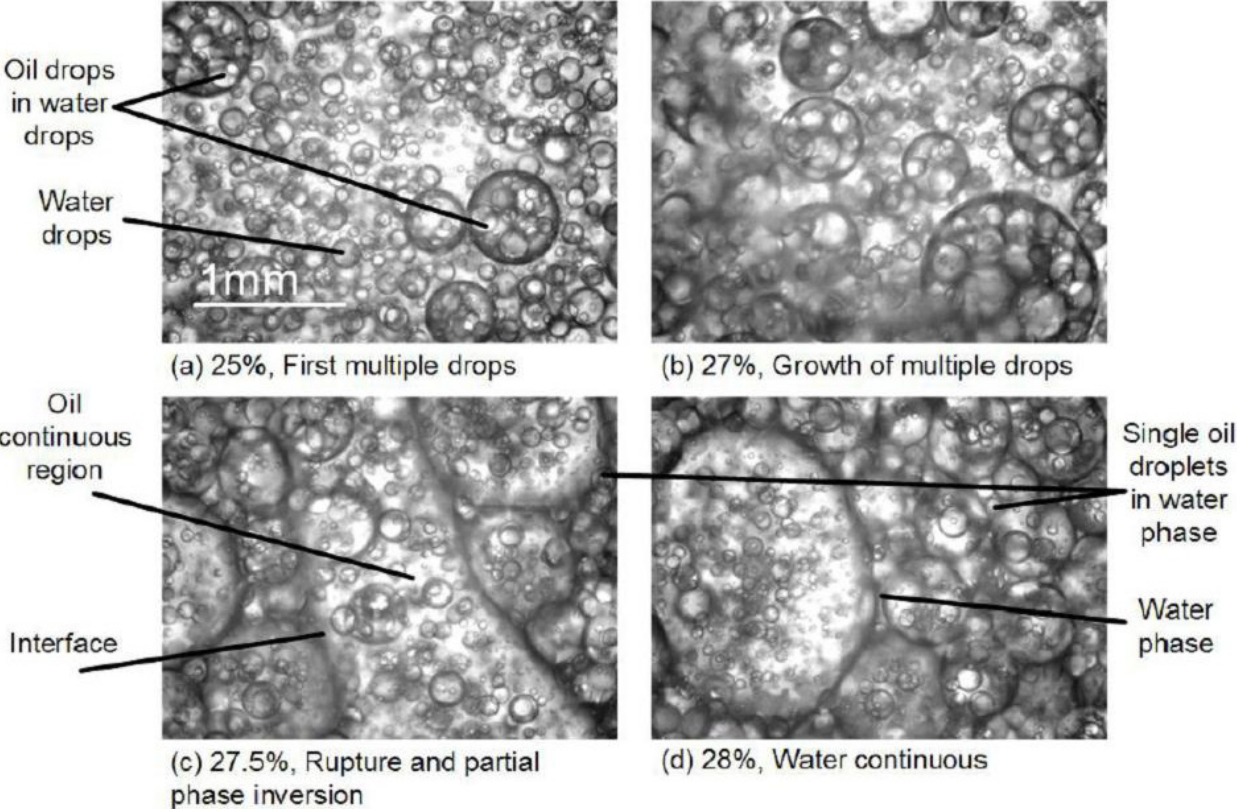


Emulsionsdestabilisierung



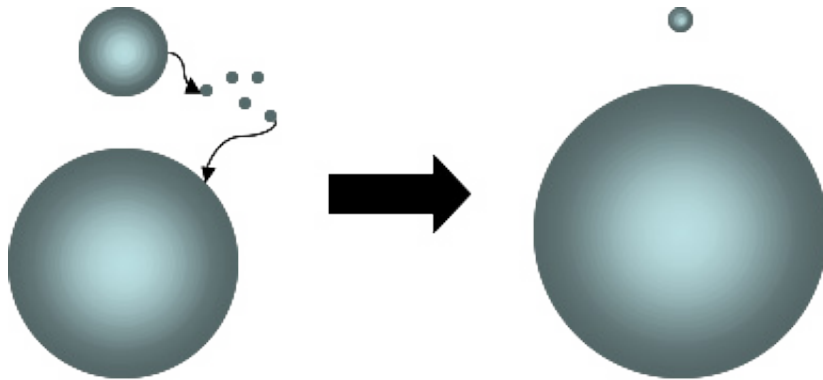
D. J. McClements, Food Emulsions. CRC Press, Boca Raton, 1999.

Phaseninversion



S. Glüer. *Aufbau, Inbetriebnahme und Nutzung einer Versuchsanlage zur Phaseninversion von Wasser-in-Öl-Emulsionen in statischen Mischern*. Diplomarbeit, TU Dresden, 2008.

Ostwald-Reifung

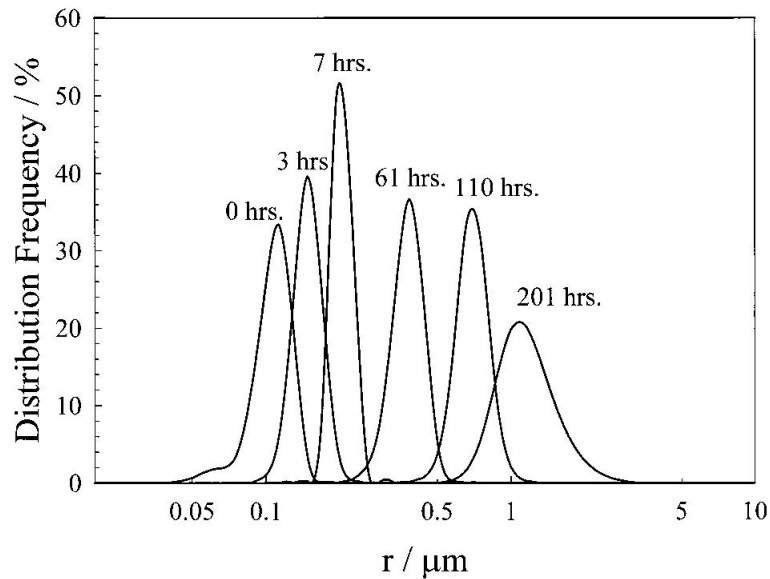


- Ostwald-Reifung
 - Wachstum grober Tropfen bei gleichzeitig allmählichem Verschwinden feiner Tropfen
 - Ursache: Löslichkeit feiner Tropfen ist höher als die grober Tropfen (Grenzflächenspannung hängt von Krümmung ab)
 - *im Übrigen*: tritt auch für Feststoffpartikel (Fällungsprodukte) auf

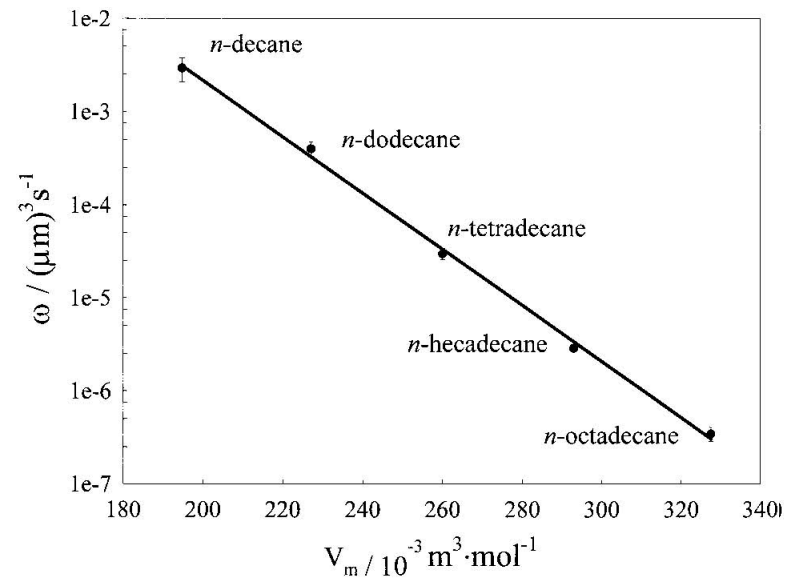
Ostwald-Reifung von Emulsionen

(Weiss et al., *Langmuir*, 15(20):6652-6657, 1999)

Größenverteilung



Wachstumsrate vs. mol. Volumen



Lifshitz-Slyozov-Wagner-Modell:

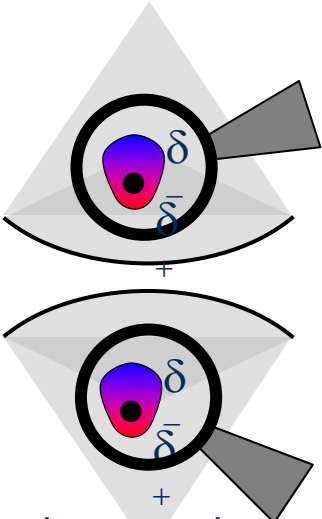
$$\Delta \bar{V} = \frac{32}{27} \pi \cdot \frac{\gamma D_m c_{sat} V_m^2}{RT} \cdot \Delta t$$

γ GF-Spannung, D_m Diffusionskoeffizient im LM, c_{sat} Löslichkeit, V_m molares Volumen

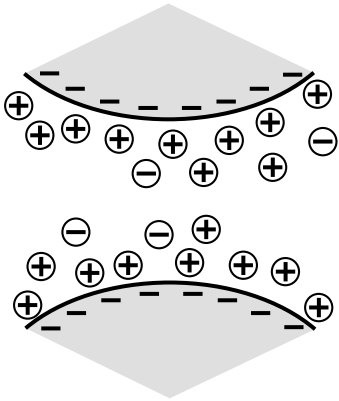
3. Emulsionsstabilität

– *Stabilisierung* –

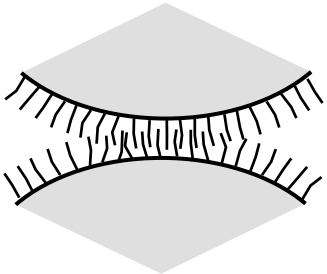
Interpartikuläre Wechselwirkungen



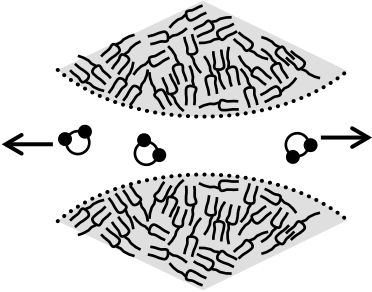
Van-der-Waals-WW



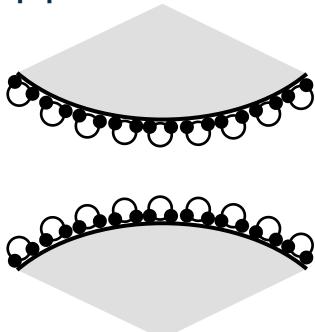
Doppelschicht-WW



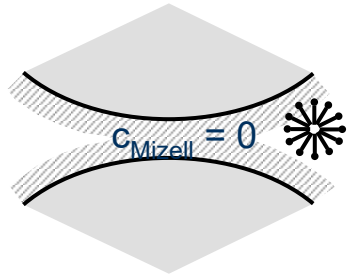
Sterische WW



Hydrophobe WW



Hydratations-WW



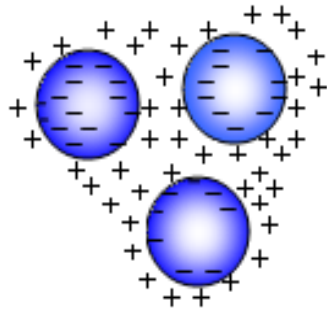
Verarmungs-WW

Maßnahmen zur Emulsionsstabilisierung

- Langzeitstabilität durch Vermeidung von Kontakt und Koaleszenz
 - durch Zugabe von Emulgatoren und Polymeren
 - elektrostatische, sterische oder elektrosterische Abstoßung
 - stabile GF-Filme, d.h. reduzierte Koaleszenz
- Langzeitstabilität durch Reduzierung der Kollisionsrate
 - durch Zugabe von Stabilisatoren (Verdickung oder Gelierung der kontinuierlichen Phase)
 - vermindern Sedimentation, Aufrahmen, Koagulation
 - erhöhen Gefrier-, Tau- und Erwärmungsstabilität
 - z. B. Proteine (Kasein, Molkeprotein, Sojaprotein, ...), Hydrokolloide (Gelatine, Pektin, Carrageen, ...)
- kleine Tropfengrößen („Homogenisierung“)
 - geeignete Auswahl von Emulgierprinzipien und -bedingungen (Temperatur); angepasst an ölige und wässrige Phase sowie Emulgatoren
- niedrige Lagertemperatur (→ hohe Viskosität, langsame Ostwald-Reifung)
- Kurzzeitstabilität durch turbulente Strömungsbedingungen (geringe Kontaktzeiten)

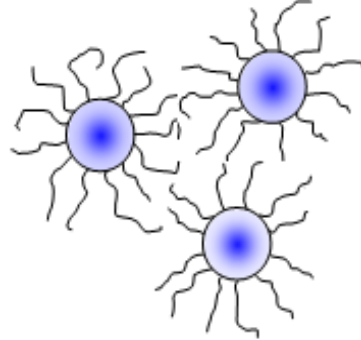
Stabilisierung kolloidaler Grenzflächen

elektrostatisch

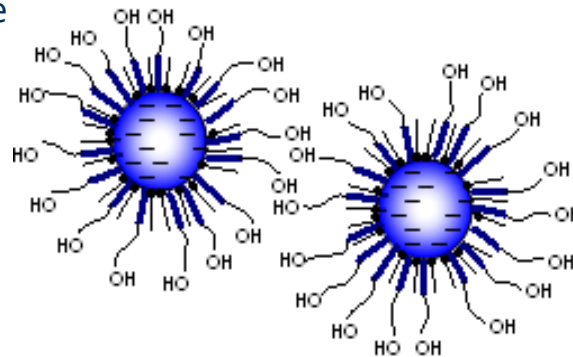


Aufladung der Grenzfläche
Abstoßung der diffusen
Ionenschichten

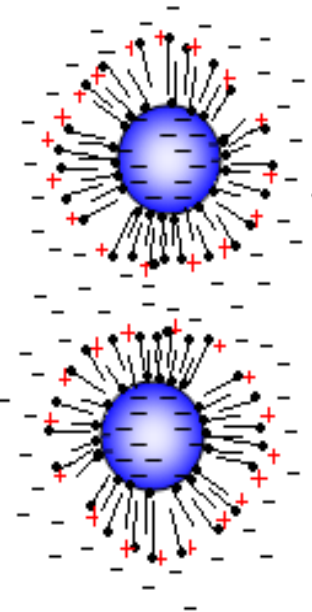
sterisch



Adsorption von Makromolekülen
→ Mindestabstand
→ keine van-der-Waals-Anziehung

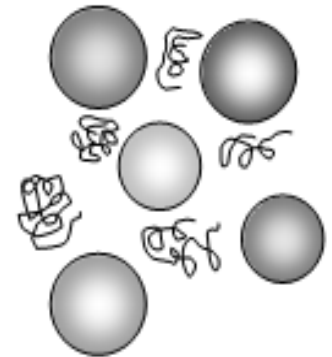


elektrosterisch



sterische und
elektrostatische
Abstoßung

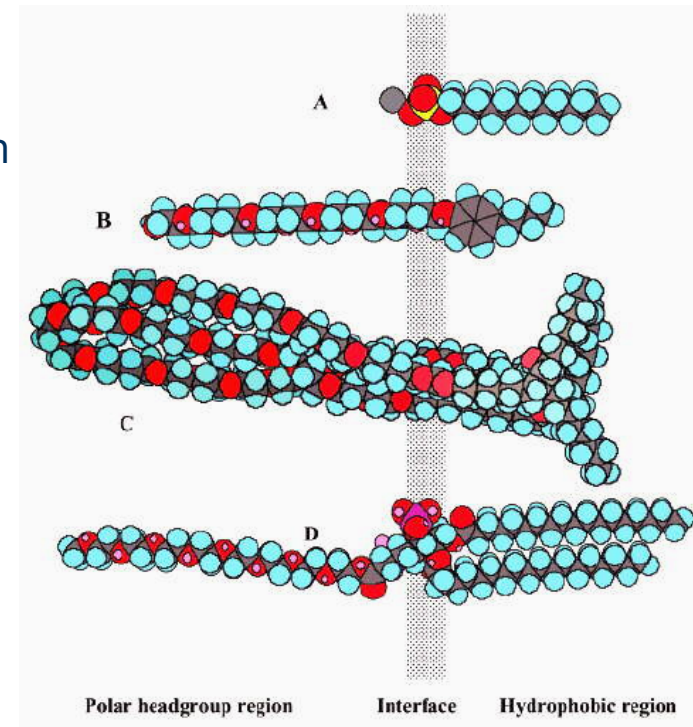
Verarmung
(depletion)



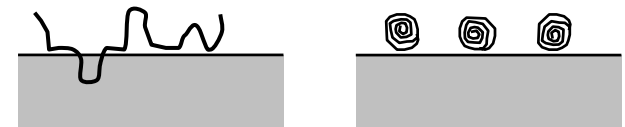
hohe Konzentration
nicht adsorbierender
Moleküle

Emulgatoren und Polymere

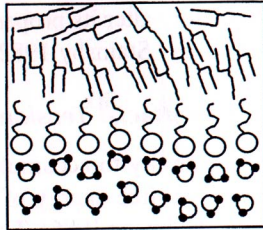
- Emulgator (Tensid, *surfactant*)
= grenzflächenaktive Substanz, deren Moleküle einen polaren und einen unpolaren Teil aufweisen
 - Unterscheidung nach Ladung (nichtionisch, anionisch, kationisch, ampholitisch)
 - Unterscheidung nach Affinität zu Öl und Wasser (HLB-Wert)
 - schnelle Adsorption, dynamisches Gleichgewicht mit gelösten Molekülen
- Polymer: große Moleküle ($M > 10000$), nur teilweise grenzflächenaktiv
 - Naturprodukte (Phospholipide; Kasein)
 - synthetische Produkte (Polyethylenglykol, Polyamide)
 - langsame Adsorption, fixiert



Priev et al. *Langmuir*, 18:612–617, 2002.

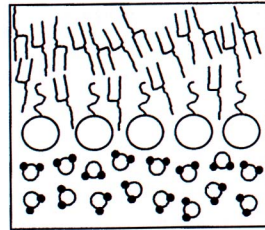


Wirkung von Emulgatoren

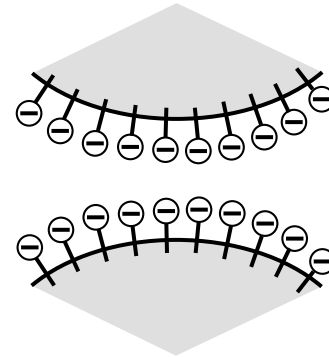


$$\gamma_0 \gg \gamma \approx 0$$

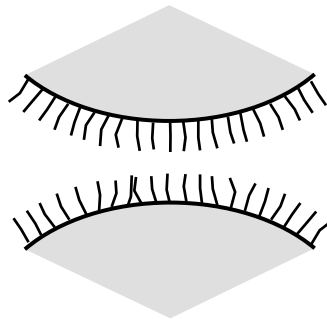
Senkung der Grenzflächenenergie



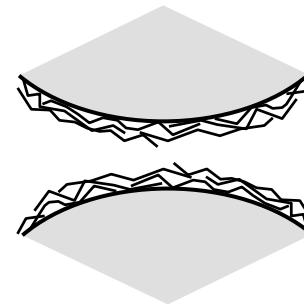
$$\gamma_0 > \gamma > 0$$



elektrostatisch Abstoßung

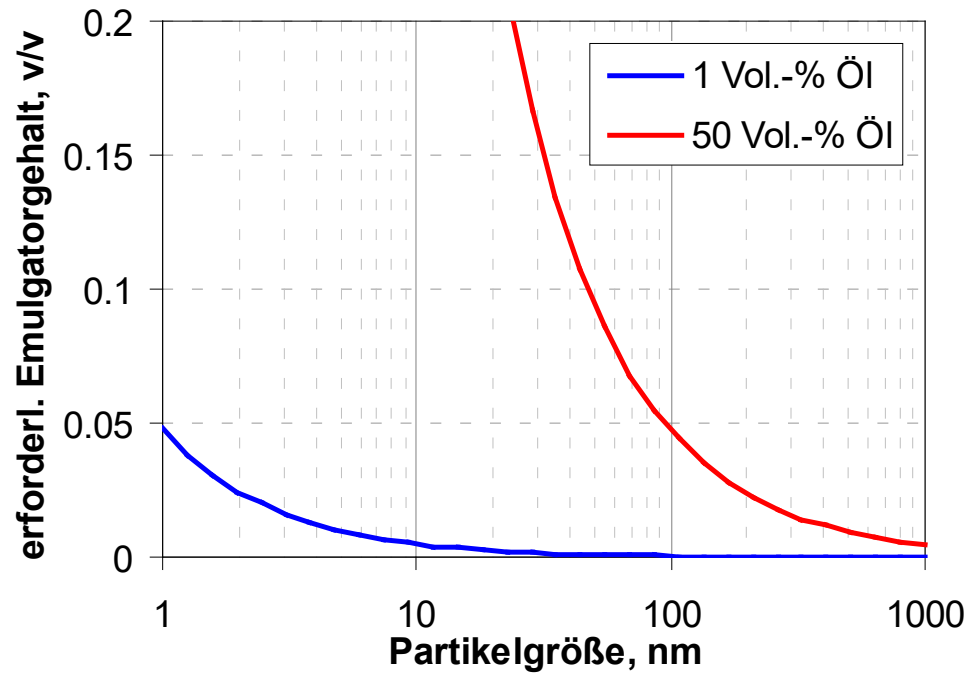


sterische Abstoßung



Grenzflächenfilm

Tensidbedarf



- Nichtionisches Tensid (Triton X-100) in Wasser

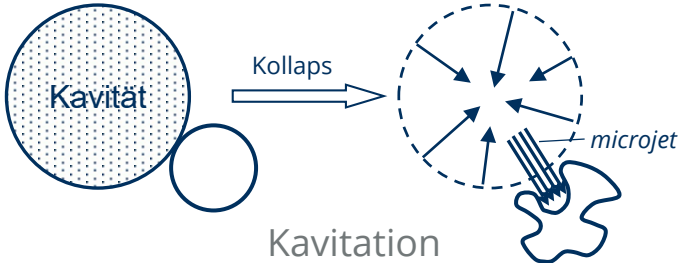
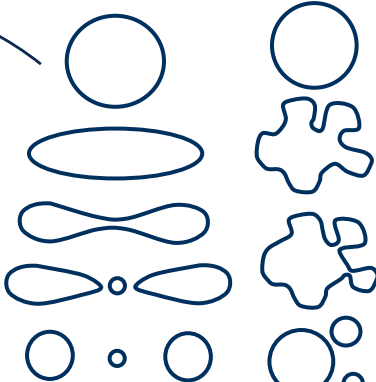
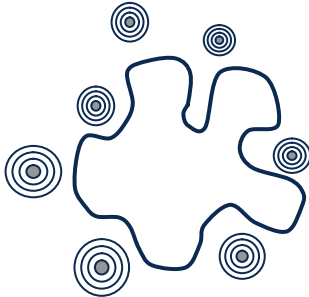
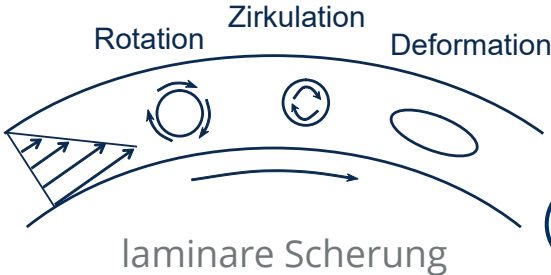
4. Emulsionszubereitung

– *Emulgiermechanismen* –

Emulgiermechanismen

- Zerreißen von Tropfen in einem Strömungsfeld
 - Rotor-Stator-Systeme
 - Hochdruckdispergierer
 - Ultraschalldispergierer
- Kapillarablösung
 - Membranemulgieren
 - Mikrofluidik
- Fällung der dispersen Phase
- doppelte Phaseninversion
 - Aufheizen einer Rohemulsion → Umkehrung der Phasen am PIT
 - Produkt meist Mikroemulsion
 - Abkühlen → erneute PI zu Miniemulsion; benötigt adäquate Emulgatoren

Emulgieren in Strömungsfeldern

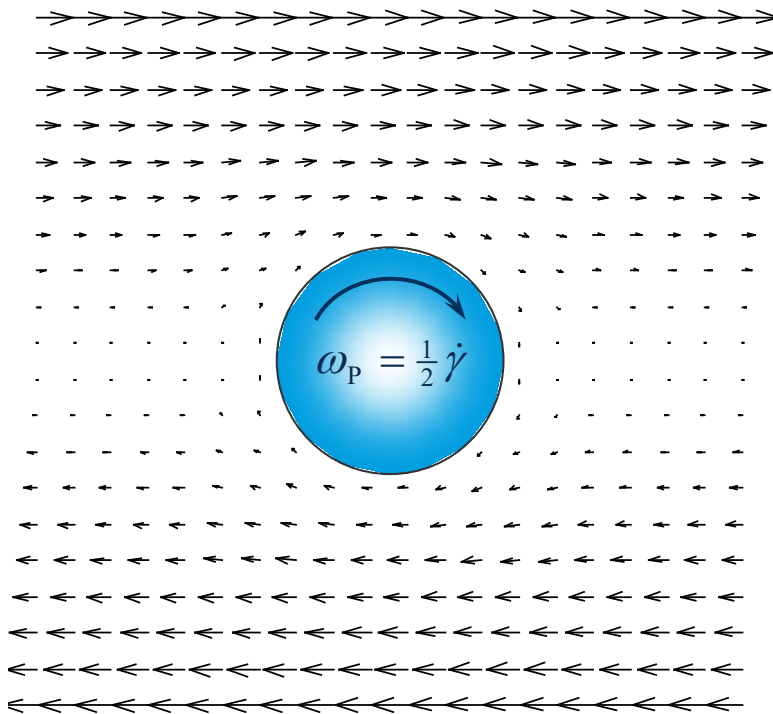


Emulgieren in Strömungsfeldern

- Emulgieren in Strömungen
 - **laminares Scherfeld** → Verformung durch Druck- und Scherkräfte
 - **laminare Dehnströmung** → *Stretching*
 - **turbulente Strömungen** → hochfrequente Druckstöße im Trägheitsbereich ($x > 20l_D$) und Scherkräfte im Dissipationsbereich ($x < 5l_D$)
 - **Kavitationsfelder** → intensive, lokale Druckstöße durch kollabierende Kavitationsbläschen (ähnlich wie bei Turbulenz)
- gilt grundsätzlich auch für
 - Blasenzerkleinerung
 - „Homogenisieren“ geflockter Suspensionen
 - Aufbruch von Feststoffagglomeraten und – aggregaten

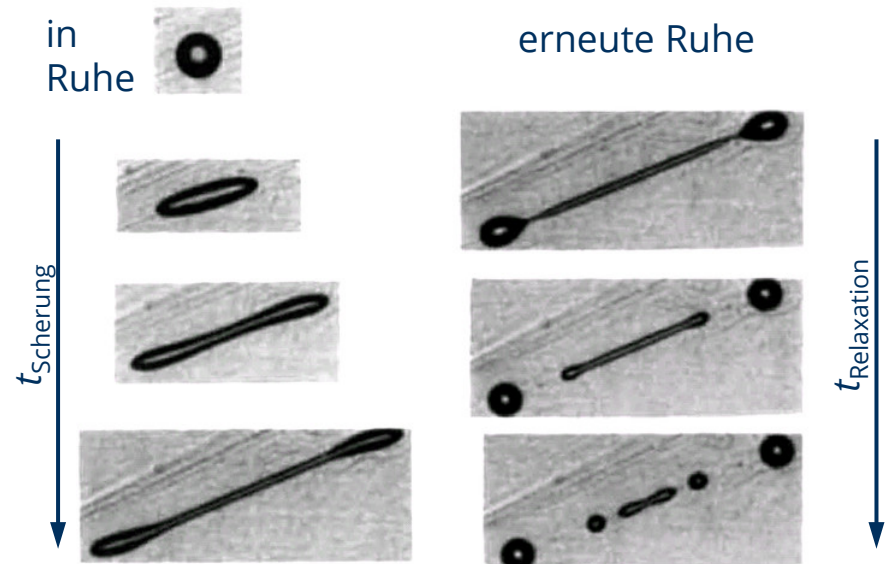
Tropfen in laminarer Scherströmung

Kugel im idealen Scherfeld



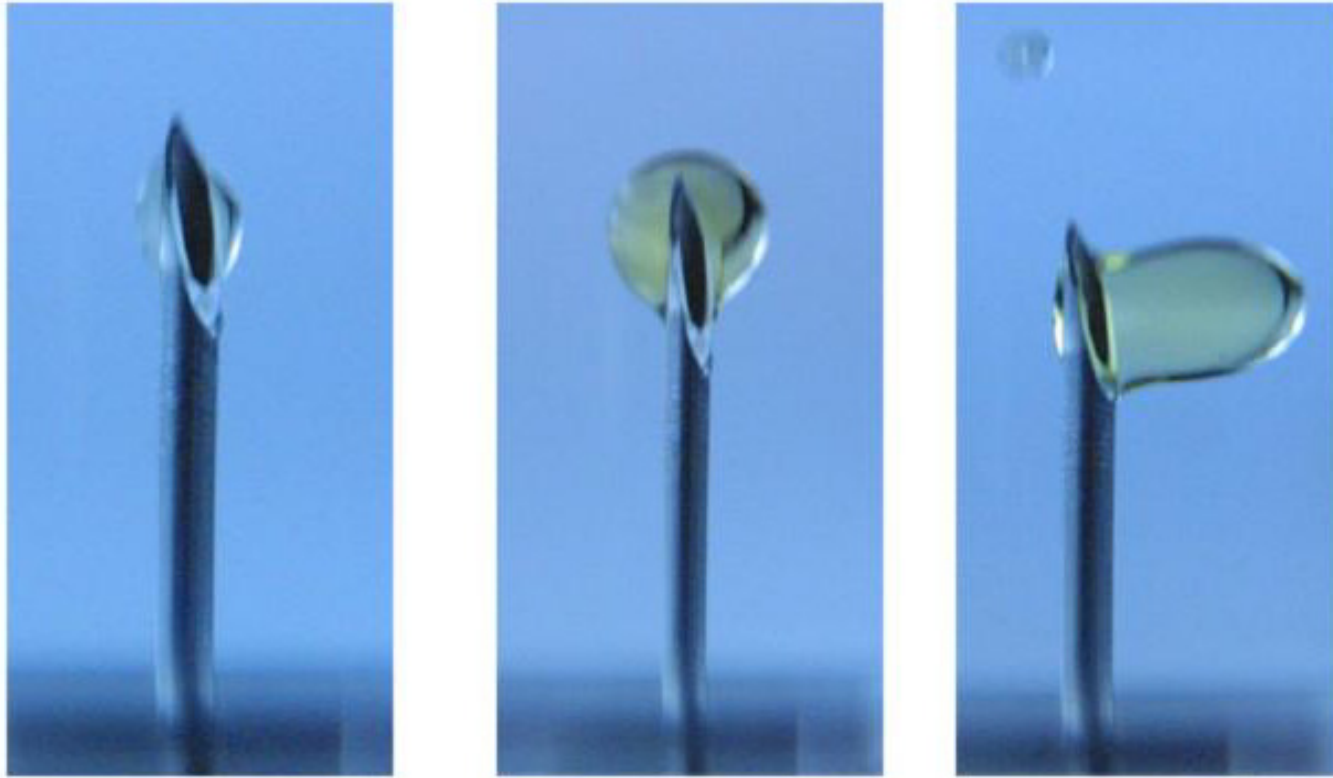
$$\mathbf{v}^\infty: v_x = \dot{\gamma} \cdot y$$

Tropfen im realen Scherfeld



Stone et al., *J. Fluid Mech.*, **173**:131–158, 1986

Kapillarablösung

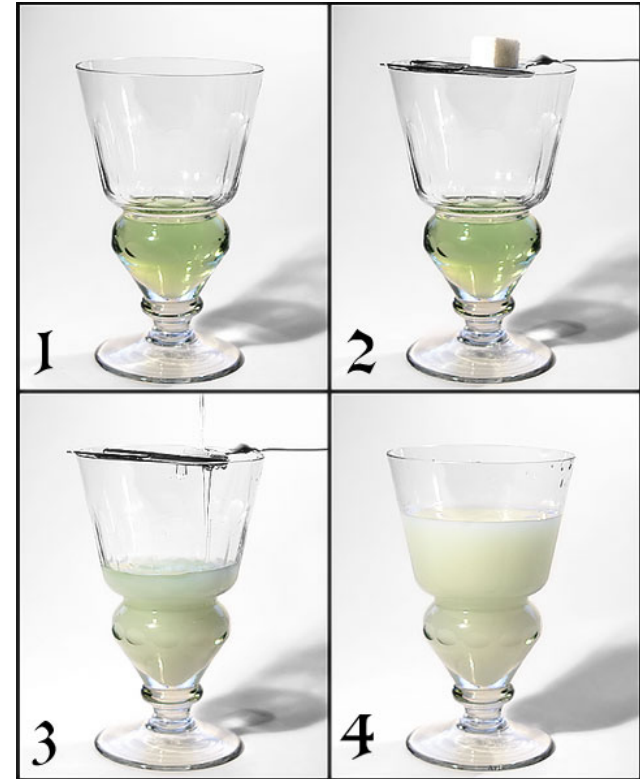


T. Voigt: *Schallspektroskopische Untersuchung von Emulsionen im Mikrometermaßstab.*
Diplomarbeit, TU Dresden, 2004.

Fällung ätherischer Öle



Absinth

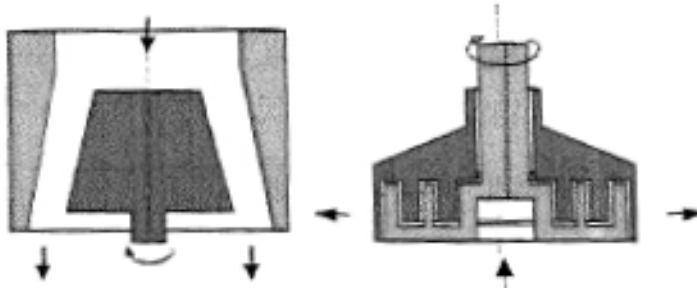


Absinth-Zubereitung

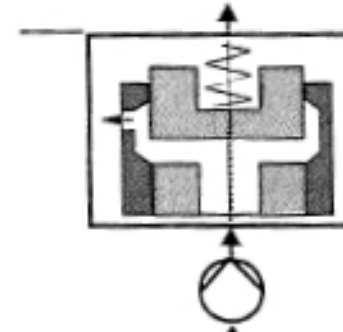
4. Emulsionszubereitung

- Emulgiermaschinen und -apparate -

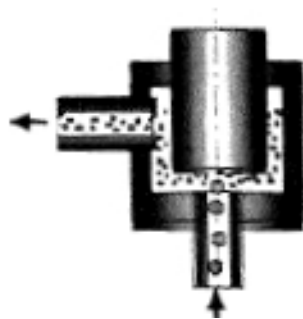
Mechanisches Emulgieren (Techniken)



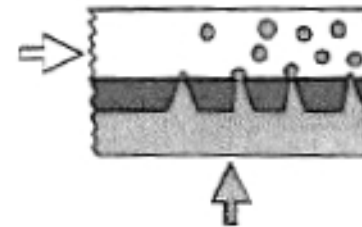
Rotor-Stator-Systeme



Hochdruckdispergierer



Ultraschallsysteme



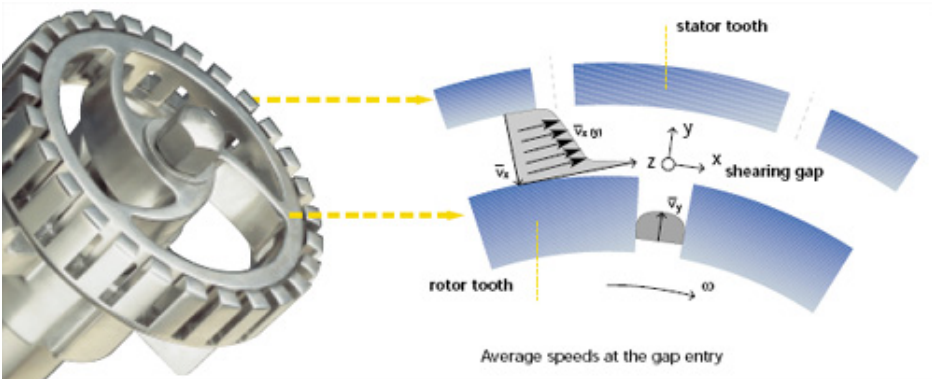
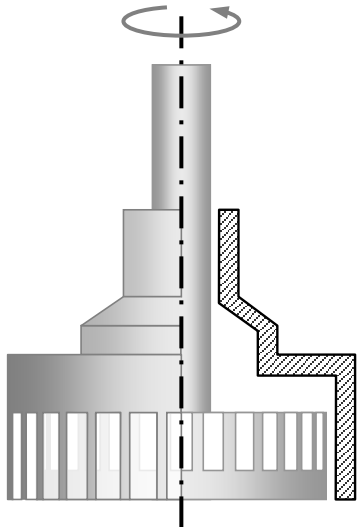
Membranemulgieren

Schuchmann et al., *Chemie Ingenieur Technik*, 76(4):364–375, 2004.

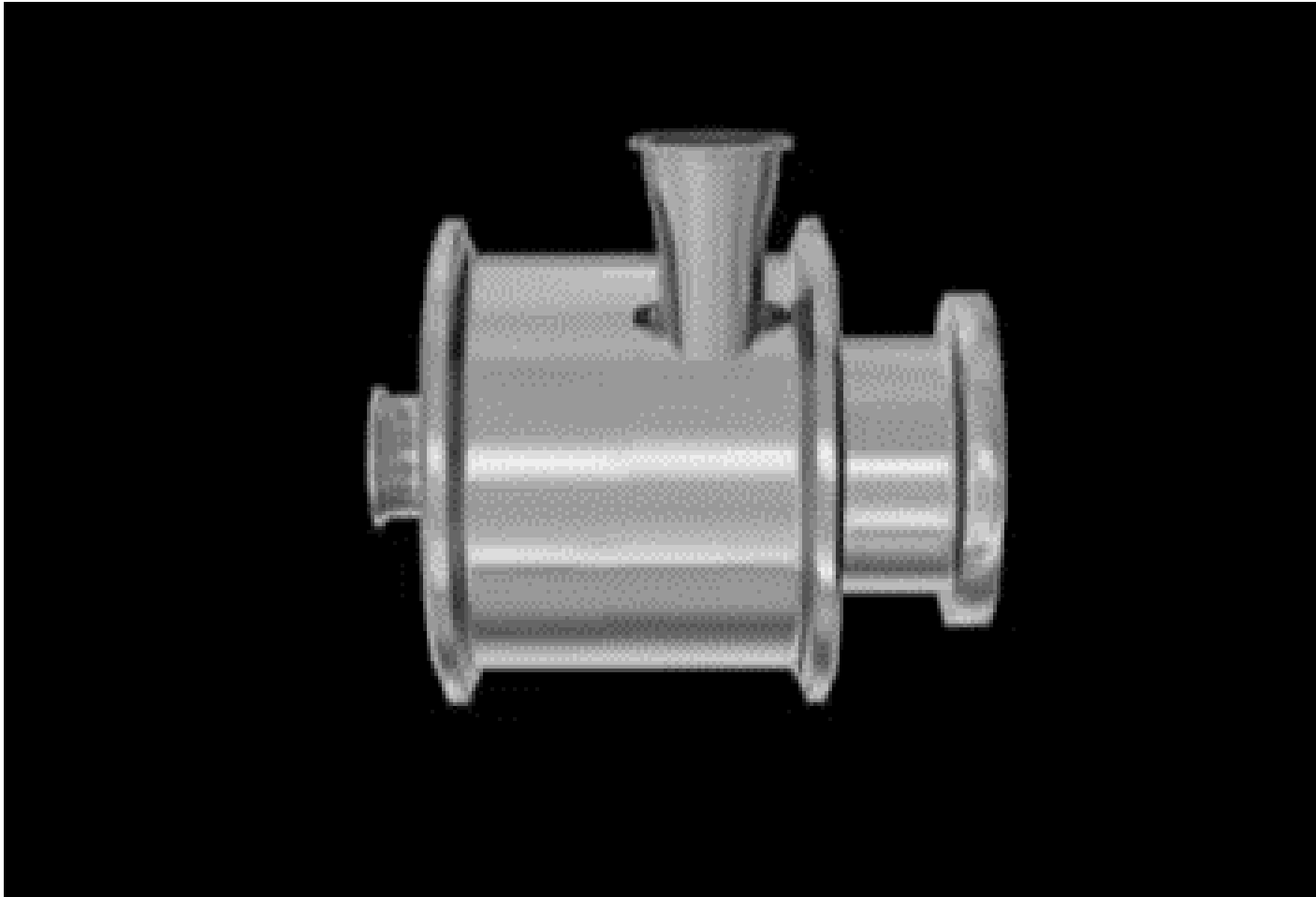
Überblick zum mechanischem Emulgieren

- Rotor-Stator-Systeme
 - z. B. Kolloidmühlen, Zahnkranzdispergierer
 - schlechter Wirkungsgrad, relativ geringer Leistungseintrag, $x > 1 \mu\text{m}$
- Hochdrucksysteme
 - Flachdüse, Microfluidizer, Strahldispergator, Blende
 - relativ hoher Leistungseintrag, Wirkungsgrad abhängig von Düsentyp, $x > 0,1 \mu\text{m}$
- Ultraschallsysteme
 - relativ hoher Leistungseintrag, mittlerer Wirkungsgrad, $x > 0,5 \mu\text{m}$
- Membranemulgieren
 - aus Bulkphase der dispersen Phase oder eines Premixes (Rohemulsion)
 - relativ niedriger Leistungseintrag, (sehr) hoher Wirkungsgrad, $x > 0,5 \mu\text{m}$
- Mikromischer & Mikrokanalsysteme
 - relativ niedriger Leistungseintrag, (sehr) hoher Wirkungsgrad, $x > 2 \mu\text{m}$
- Energiebedarf
 - Für Zerkleinerung gilt generell 99 % der Energie dissipiert
 - Rangfolge: Membranemulgieren, HDH, US, RSS (größter Energieverbrauch)

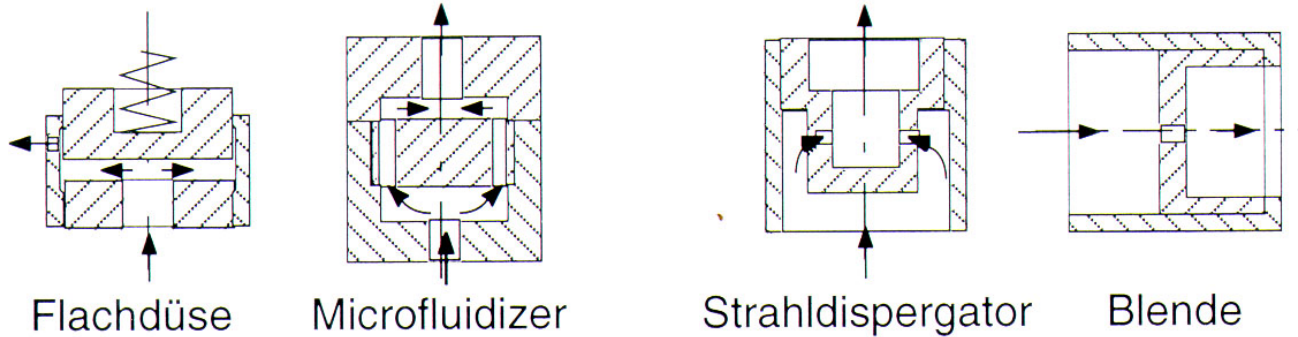
Rotor-Stator-Systeme



Rotor-Stator-Systeme

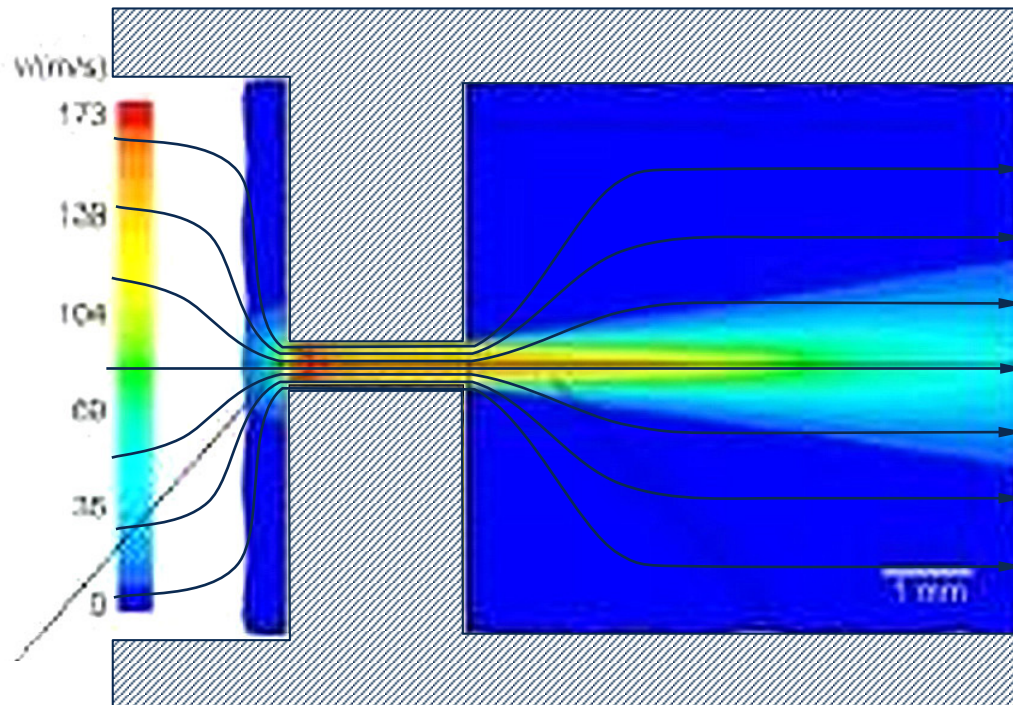


Hochdruckdispergierer



Schuchmann et al., *Chemie Ingenieur Technik*, 76(4):364–375, 2004.

Hochdruckdüsen



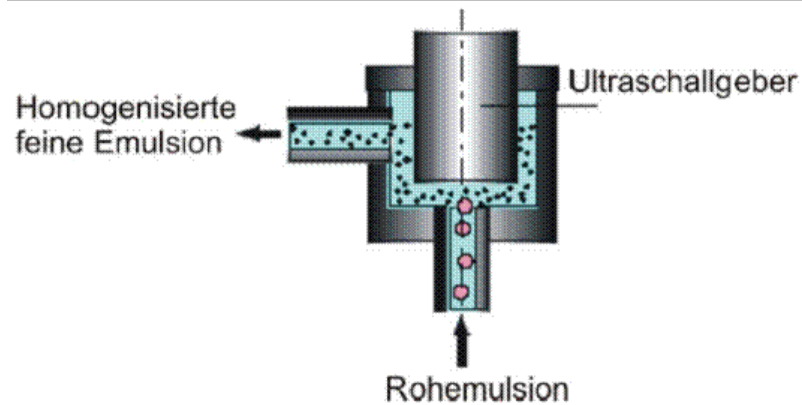
laminare Dehnströmung:
Tropfen werden deformiert

turbulenter Nachlauf:
deformierte Tropfen werden zerkleinert

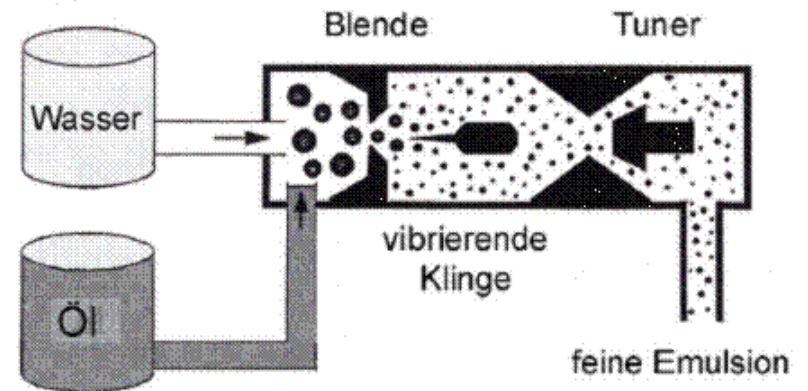
www.lvt.uni-karlsruhe.de/forschungstaetigkeiten/forschung_ag.htm

Emulgieren mit Ultraschall

Piezoelektrische Wandler

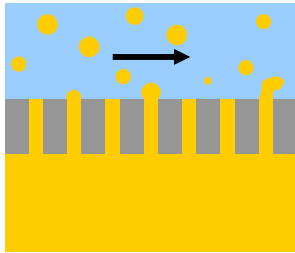


Flüssigstrahl-Reaktoren

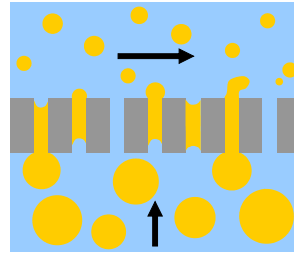


T. Voigt: *Schallspektroskopische Untersuchung von Emulsionen im Mikrometermaßstab.*
Diplomarbeit, TU Dresden, 2004.

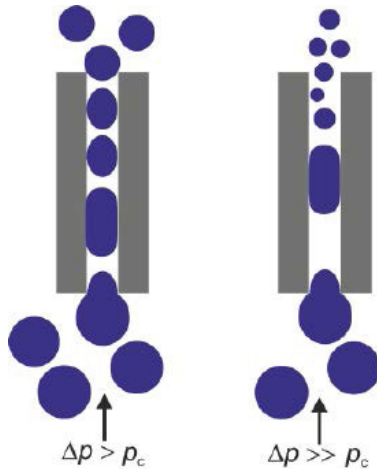
Membranemulgieren



aus disperser Phase



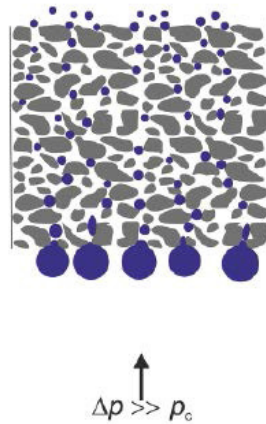
aus Rohemulsion



A: Glatte Membranporen



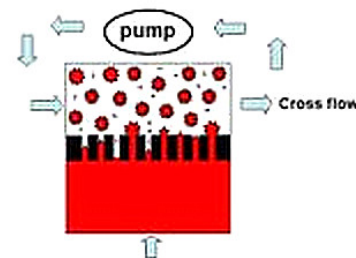
B: Sinterglas, Keramik, SPG



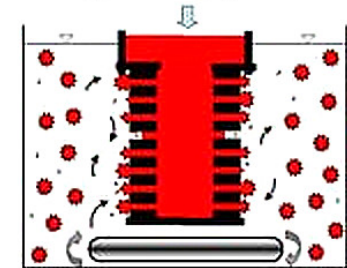
G: $\Delta p \gg p_c$

G. Muschiolik, *LVT LEBENSMITTEL Industrie*, 67(4):26-29, 2022.

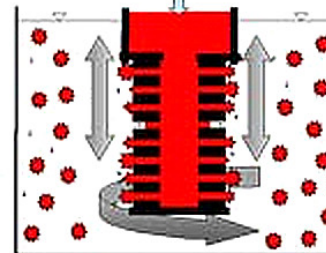
(a) Cross-flow system



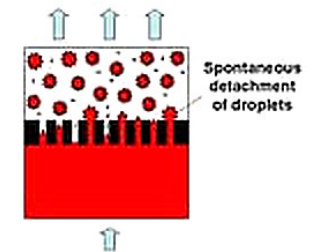
(b) Stirring system



(c) Membrane vibrating or rotating system



(d) Dead-end system

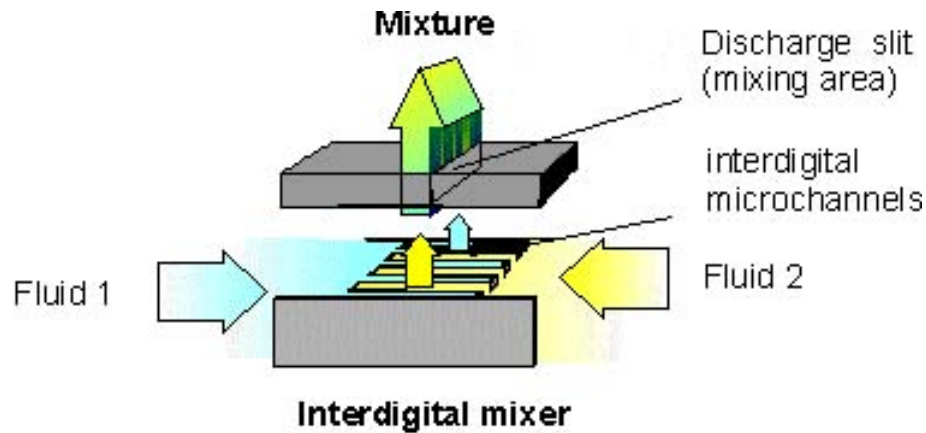


technische Realisierung

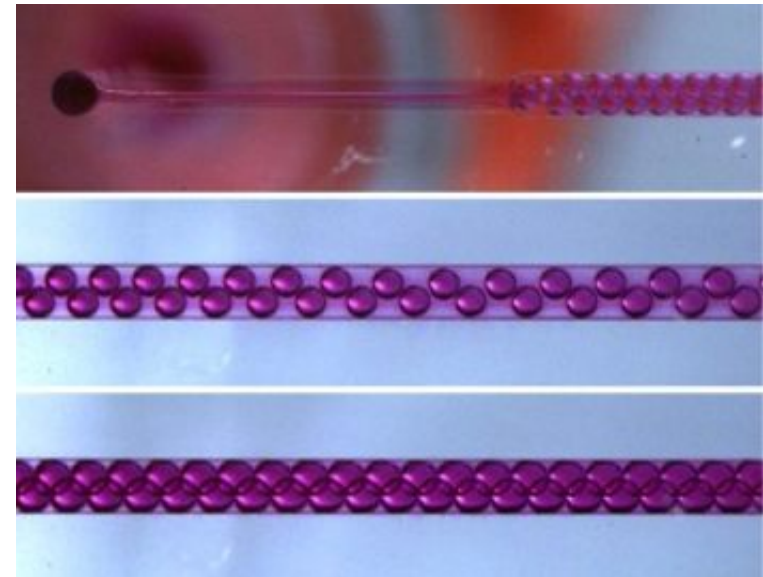
www.engineering.leeds.ac.uk/ipse/research/williams/williams004.shtml

Mikromischer und Mikrokanalsysteme

Mikromischer – Prinzip



Emulgieren am Mikrokanal

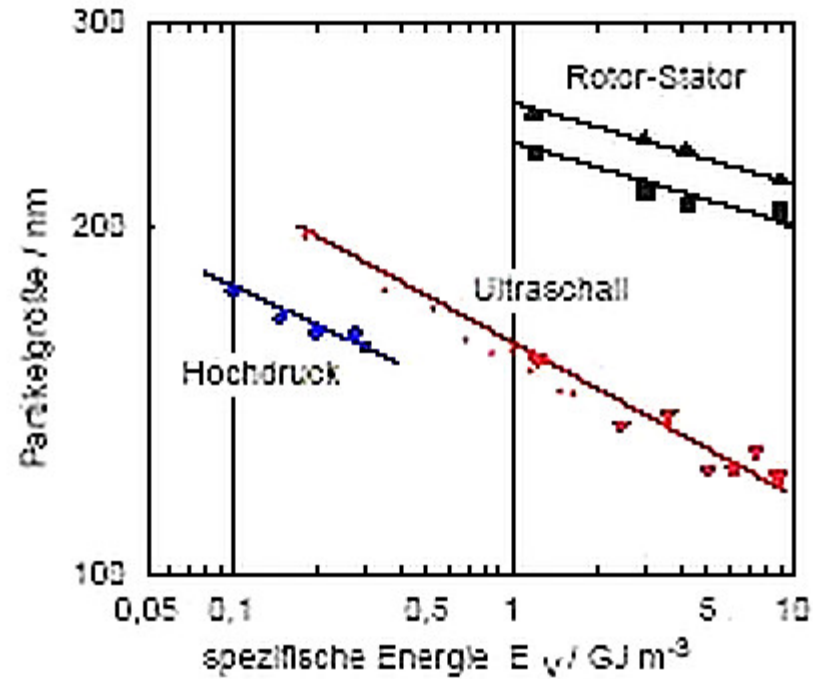


F. Köpsel, *Einsatz eines Mikromischers zur Herstellung von gasgefüllten Mikrokapiteln.*

Diplomarbeit, TU Dresden, 2002.

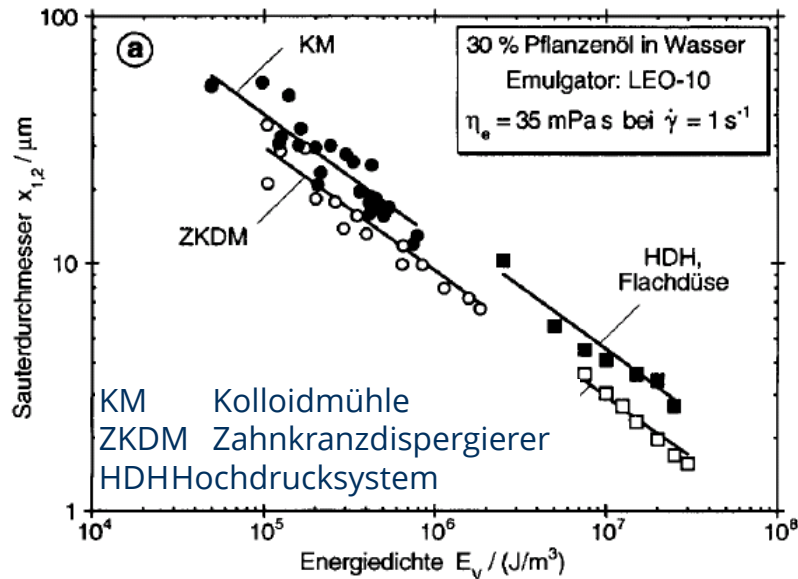
http://www-dcf.ds.mpg.de/Resemann/Digitalmicrofluidics_english.html.

Energetischer Vergleich der Dispergiersysteme

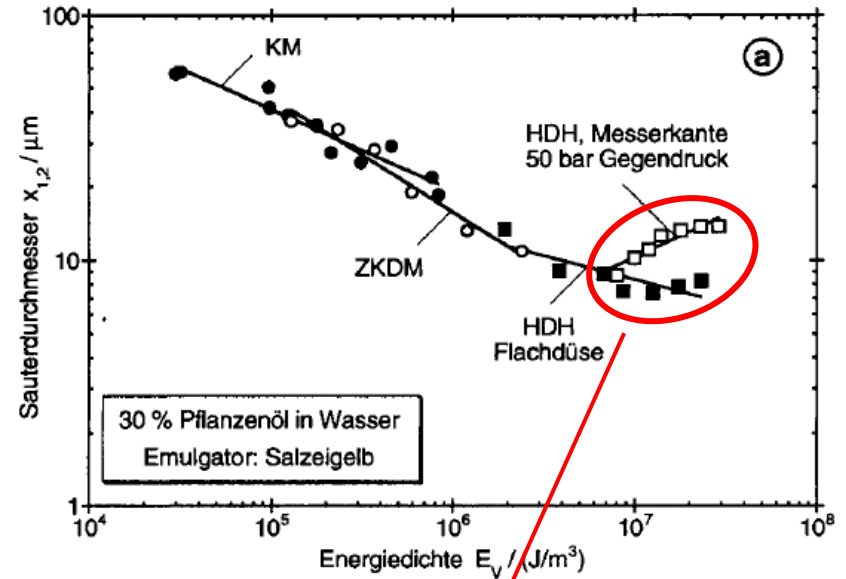


Energiedichte und Partikelgröße

- empir. Emulgiergesetz $x_{av} \propto E_V^{-\alpha}$ mit $\alpha = 0.25 \dots 0.4$



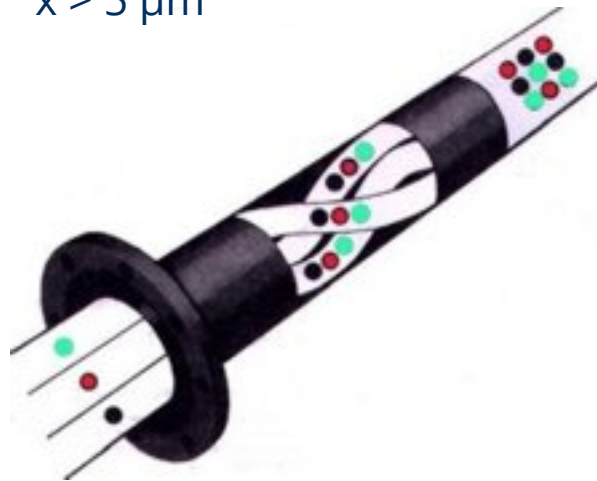
Karbstein & Schubert, Chem. Ing. Tech.,
67(5):616-619, 1995.



Koaleszenz!
hohe Kollisionsrate bei hohem Düsendurchfluss
außerdem: langsam diffundierender Emulgator

Statische Mischer

- statische Mischer
 - für Wärme- und Stoffaustausch
 - für Phaseninversion
 - weniger für stabile Emulsionen
 - $x > 5 \mu\text{m}$



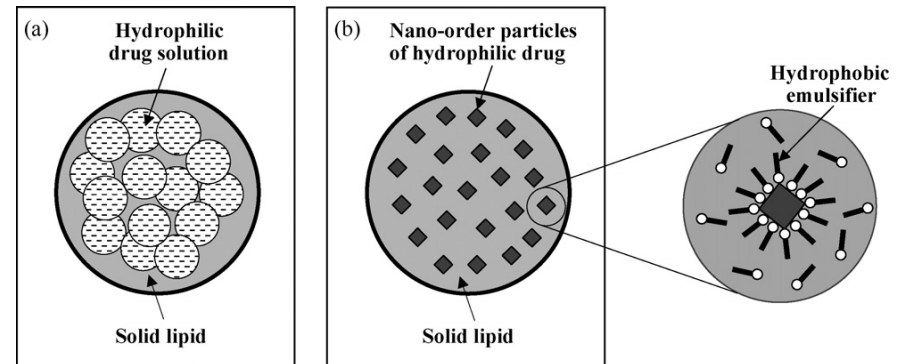
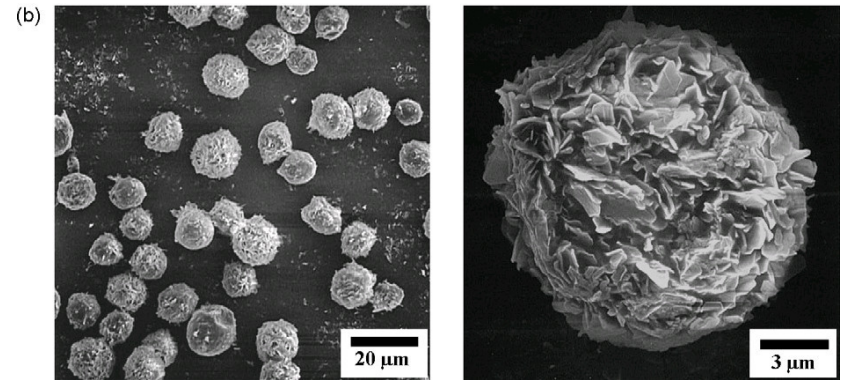
S. Glüer. *Aufbau, Inbetriebnahme und Nutzung einer Versuchsanlage zur Phaseninversion von Wasser-in-Öl-Emulsionen in statischen Mixchern*. Diplomarbeit, TU Dresden, **2008**.

4. Emulsionszubereitung

– *Und sonst so* –

Schmelzemulgieren

- Prinzip
 - Herstellung oder Zerkleinern einer festen dispersen Phase durch Emulgieren oberhalb ihres Schmelzpunktes
- Anwendung
 - Wachse
 - feste Lipide
 - Kunststoffe
- Vorteile
 - kugelförmige Produkte
 - Verkapselung von Wirkstoffen



M. Kukizaki, *Chem. Eng. J.*, 151:387-396, 2009;
doi: 10.1016/j.cej.2009.03.061

5. Abschluss

Zusammenfassung

- Emulsionen sind disperse Systeme mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten
- Herstellung von Emulsionen mit bestimmten Eigenschaften (Stabilität, physiologische Eigenschaften etc.) und ihre effektive Verarbeitung erfordert Kenntnis
 - der Prozessstufen und den zugehörigen Prozessmodellen
 - der stofflichen Eigenschaften
 - der Grenzflächeneigenschaften
- Emulsionen: zeigen exemplarisch Aufgaben und Themengebiete der MVT



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!