

# Emulsionen

*Anwendungen, Eigenschaften, Herstellung*

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

PVT-Seminar, 5. Mai 2023

# 1. Einführung

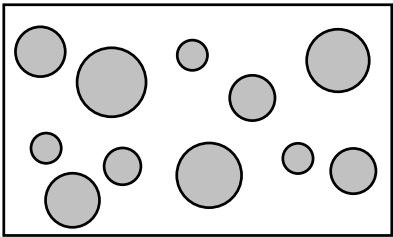
# Was sind Emulsionen?

- 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

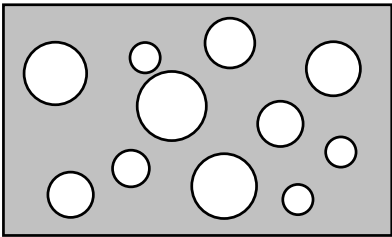
# Emulsionen – Grundbegriffe

- 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

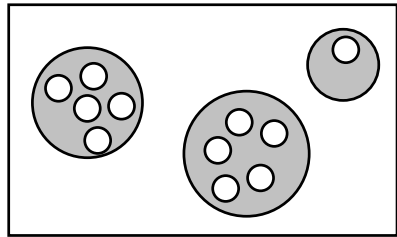
# Emulsionen – Grundbegriffe



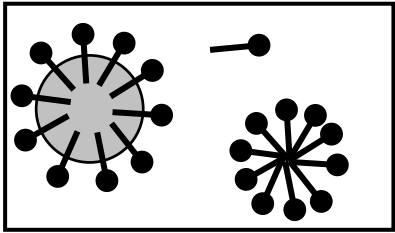
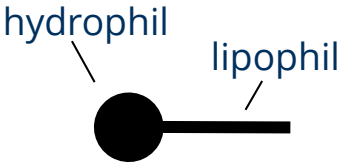
Öl-in-Wasser-Emulsion  
**O/W**



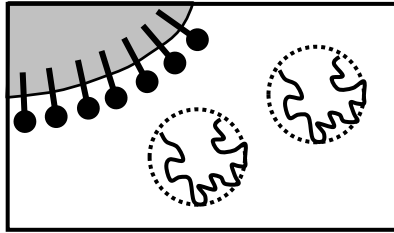
Wasser-in-Öl-Emulsion  
**W/O**



multiple Emulsion  
**W/O/W**

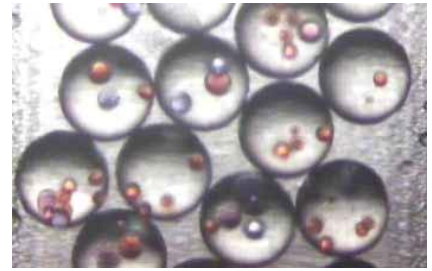


Emulgatoren (grenzflächenaktiv)

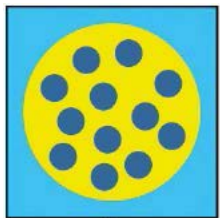


Stabilisatoren (in kont. Phase)

# Multiple Emulsionen



## Typen multipler Emulsionen



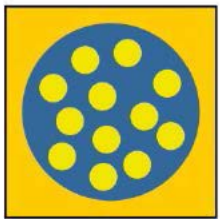
**A**  
 $W_1/O/W_2$



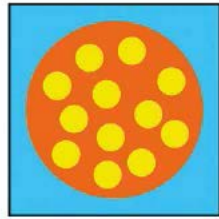
**B**  
 $O_1/O_2/W$



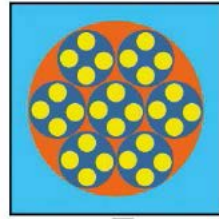
**C**  
 $O_1/W_1/O_2/W_2$



**D**  
 $O_1/W/O_2$

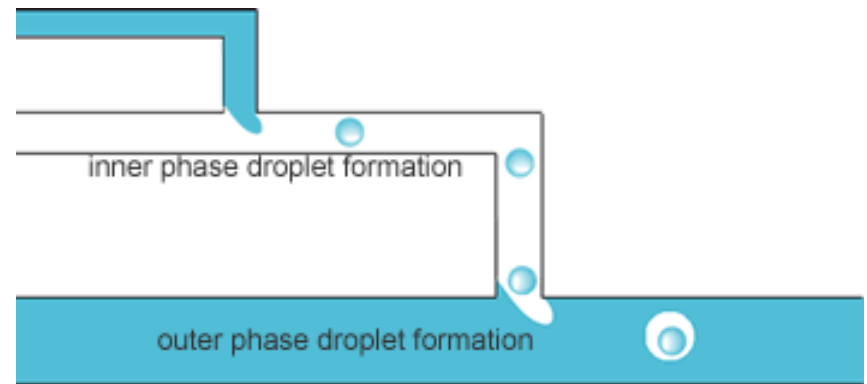


**E**  
 $O_1/O_2/W$



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

## Mögliche Zubereitung



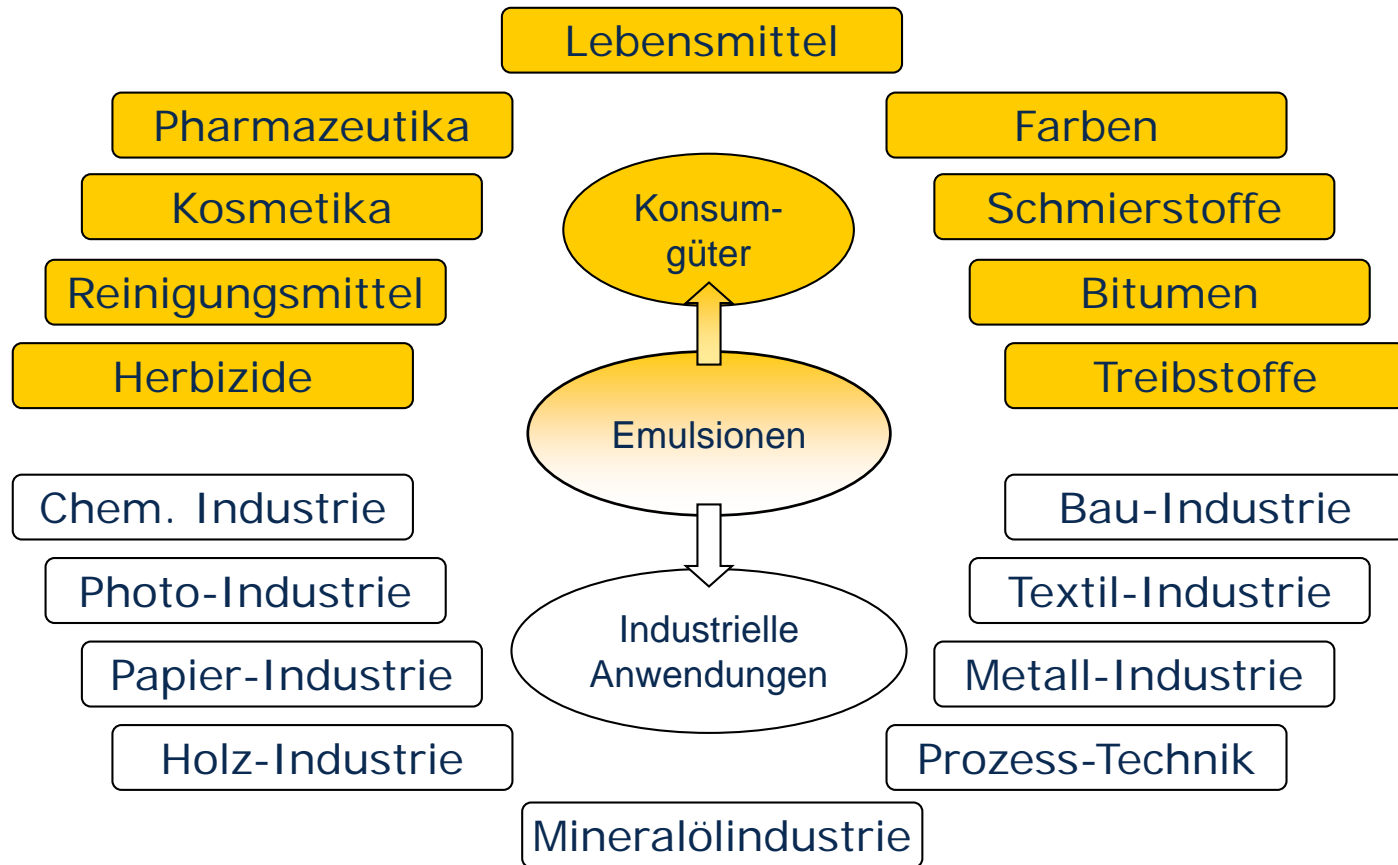
Bildquellen:

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

[http://www.dt.k.u-tokyo.ac.jp/research/english/multi\\_emulsion.html](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 wasserunlöslichen Vitaminen und Farbstoffen wie Carotinoide

## Prozesse:

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

# Emulsionen - Beispiele



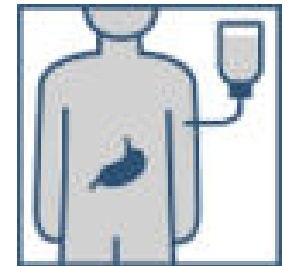
Hautpflege



Milch und ...



Milchprodukte



Parenterale Emulsionen



Herbizide

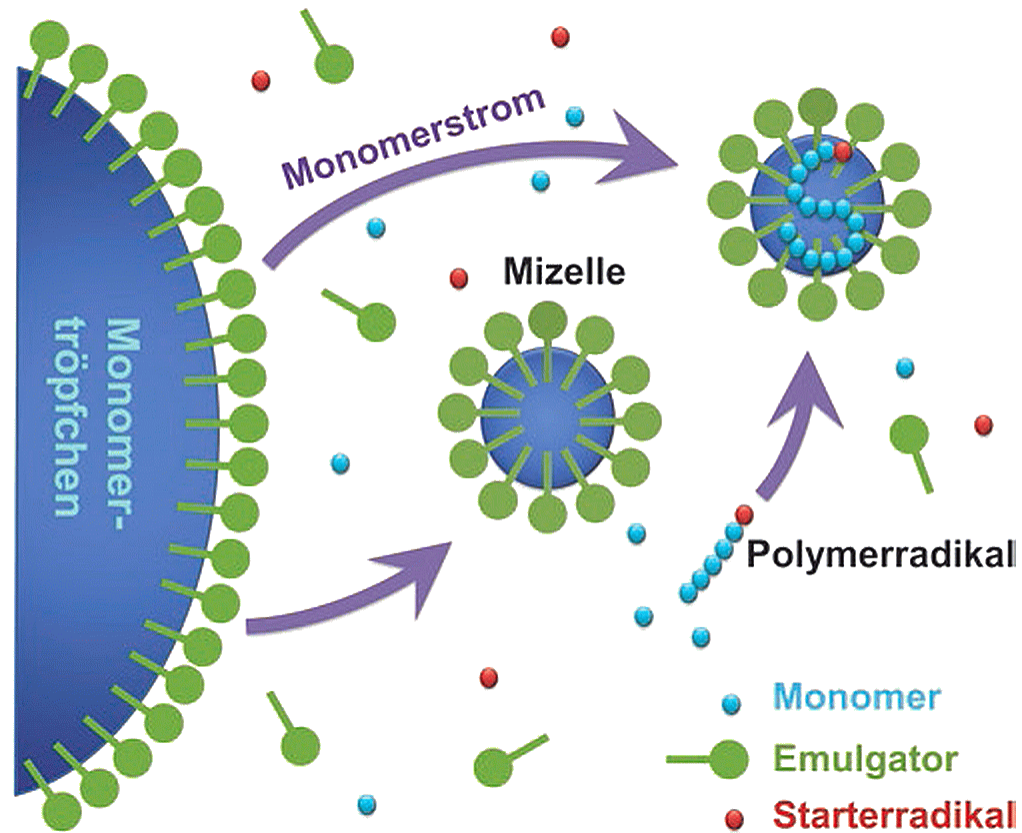


Emulsionsfarben



Farbstoffemulsionen

# Emulsionspolymerisation



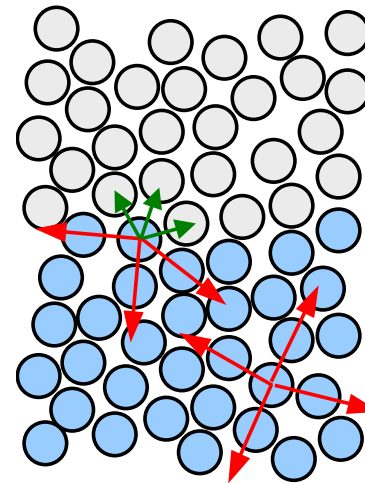
J. K. Felixberger: *Chemie für Einsteiger*. Springer Spektrum, Berlin, **2017**; doi: 10.1007/978-3-662-52821-1; Abb. 22.63

# 3. Emulsionsstabilität

– *Destabilisierungsmechanismen* –

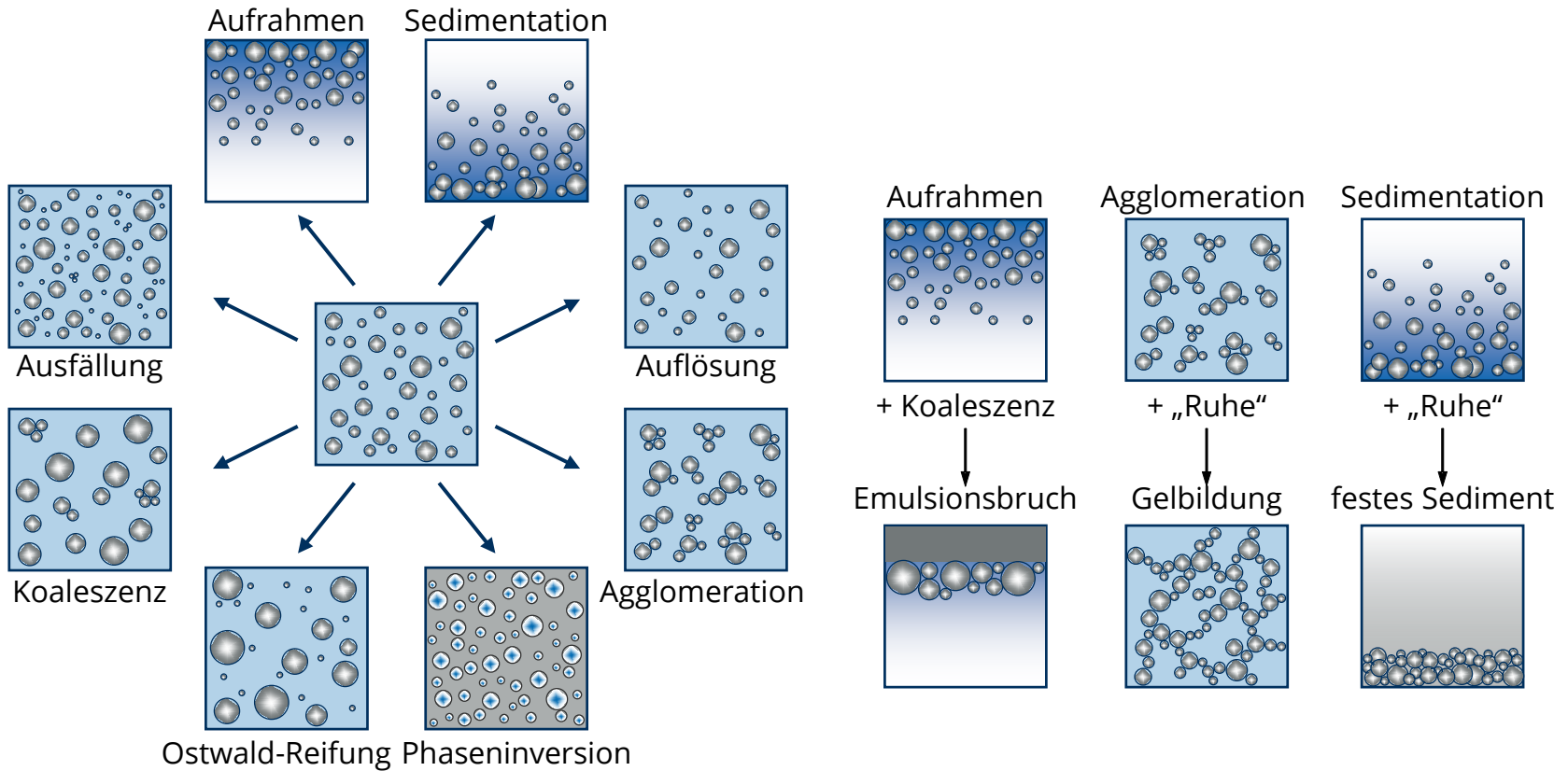
# Phasengrenzen – Grenzflächen

- 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, ...)

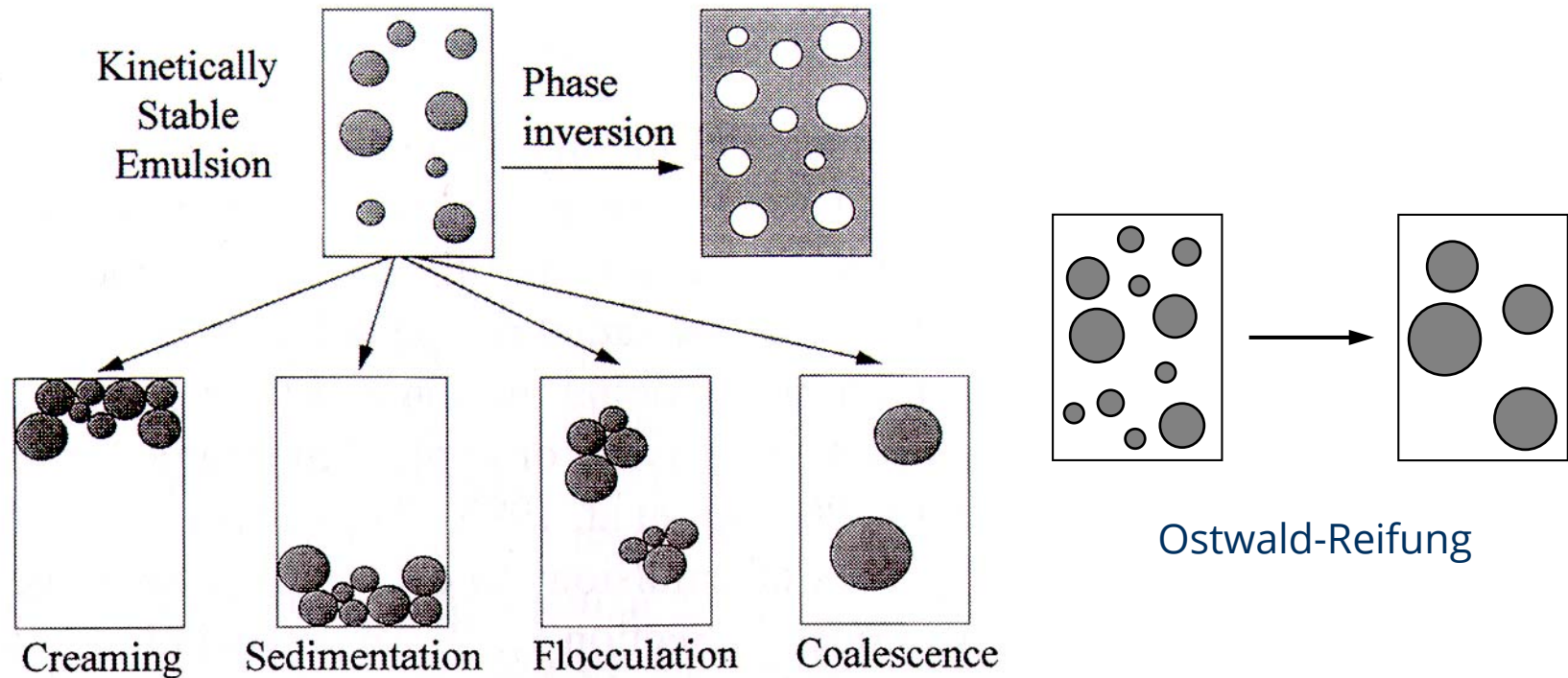


→ Adhäsionskraft  
→ Kohäsionskraft

# Arten der Destabilisierung kolloidaler Systeme

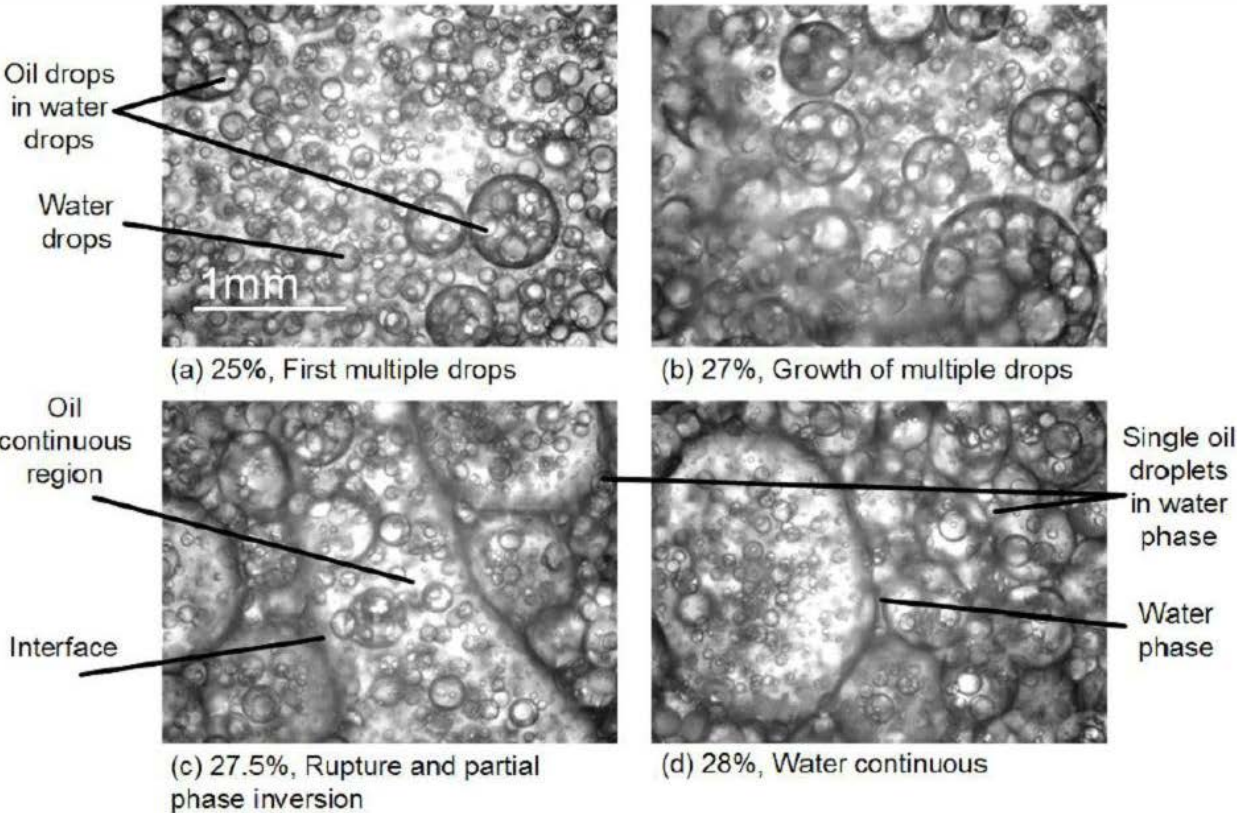


# Emulsionsdestabilisierung



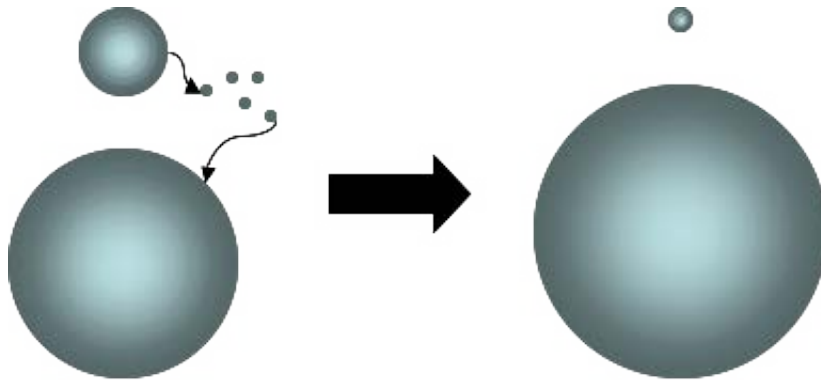
D. J. McClements, Food Emulsions. CRC Press, Boca Raton, 1999.

# 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

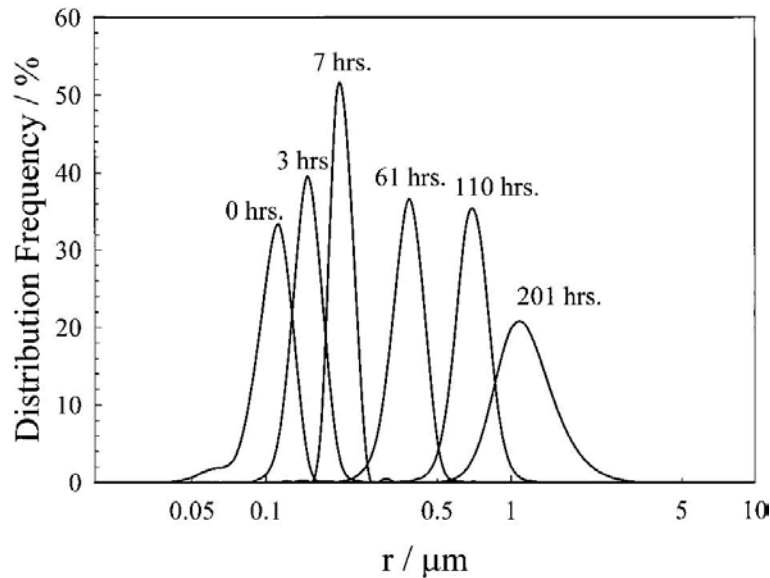


- Ostwald-Reifung
  - Wachstum grober Tropfen bei gleichzeitig allmählichem Verschwinden feiner Tropfen
  - Ursache: Löslichkeit feiner Tropfen ist höher als die grober Tropfen (Grenzflächenspannung hängt von Krümmung ab)
  - *im Übrigen*: tritt auch für Feststoffpartikel (Fällungsprodukte) auf

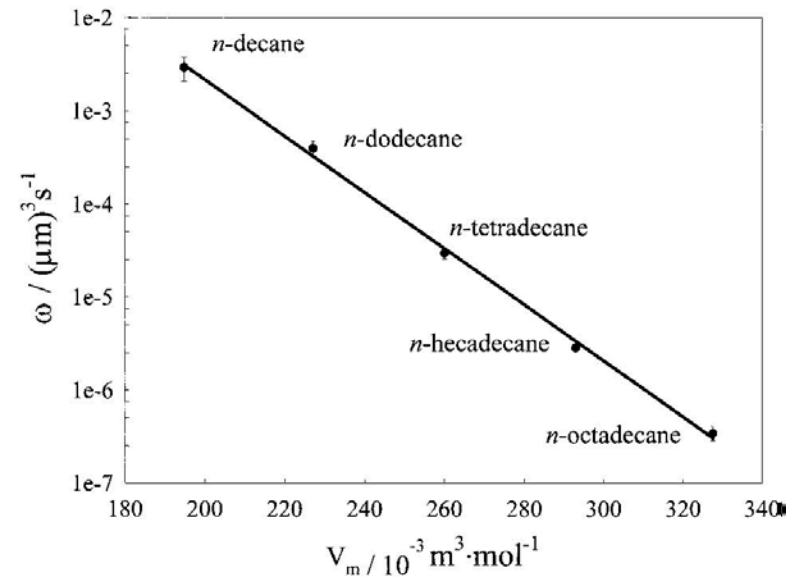
# Ostwald-Reifung von Emulsionen

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

Größenverteilung



Wachstumsrate vs. mol. Volumen



Lifshitz-Slyozov-Wagner-Modell:

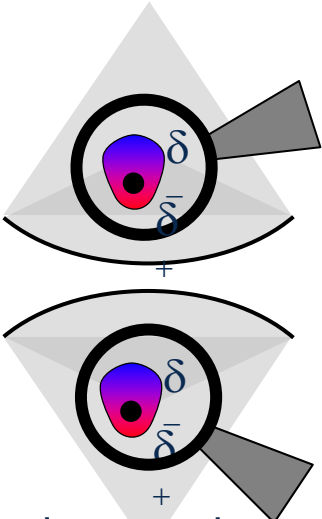
$$\Delta \bar{V} = \frac{32}{27} \pi \cdot \frac{\gamma D_m c_{sat} V_m^2}{RT} \cdot \Delta t$$

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

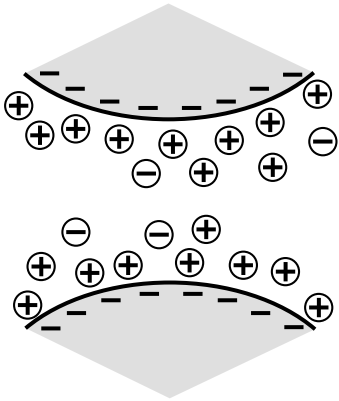
# 3. Emulsionsstabilität

*- Stabilisierung -*

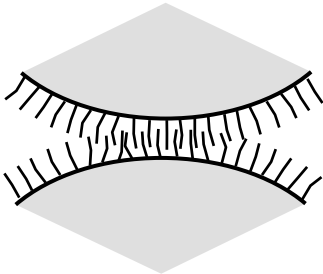
# Interpartikuläre Wechselwirkungen



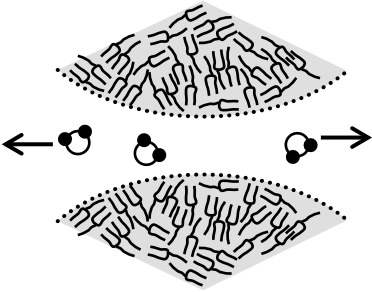
Van-der-Waals-WW



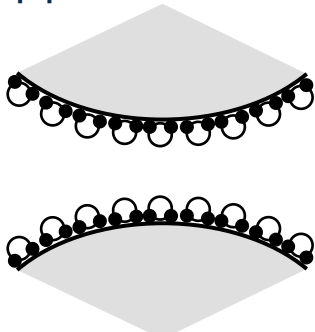
Doppelschicht-WW



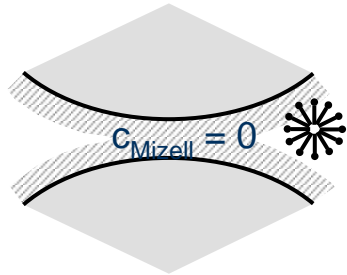
Sterische WW



Hydrophobe WW



Hydratations-WW



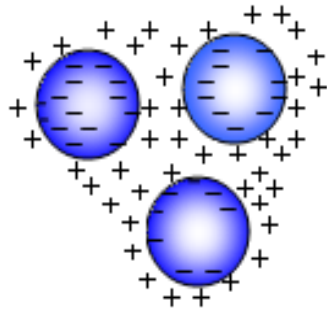
Verarmungs-WW

# 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)

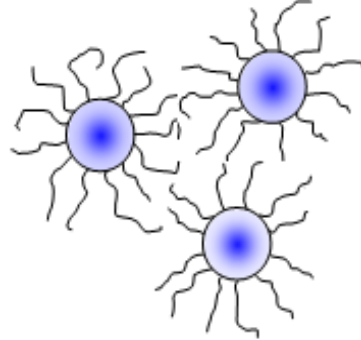
# Stabilisierung kolloidaler Grenzflächen

elektrostatisch

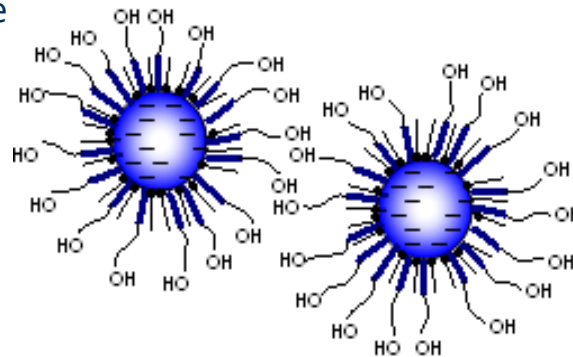


Aufladung der Grenzfläche  
Abstoßung der diffusen  
Ionenschichten

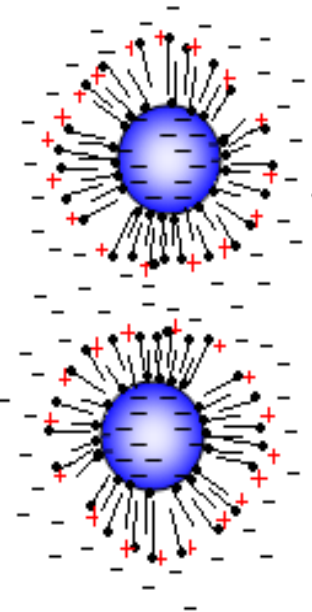
sterisch



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

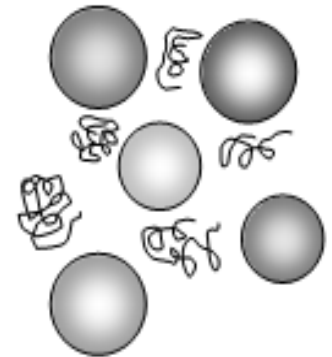


elektrosterisch



sterische und  
elektrostatische  
Abstoßung

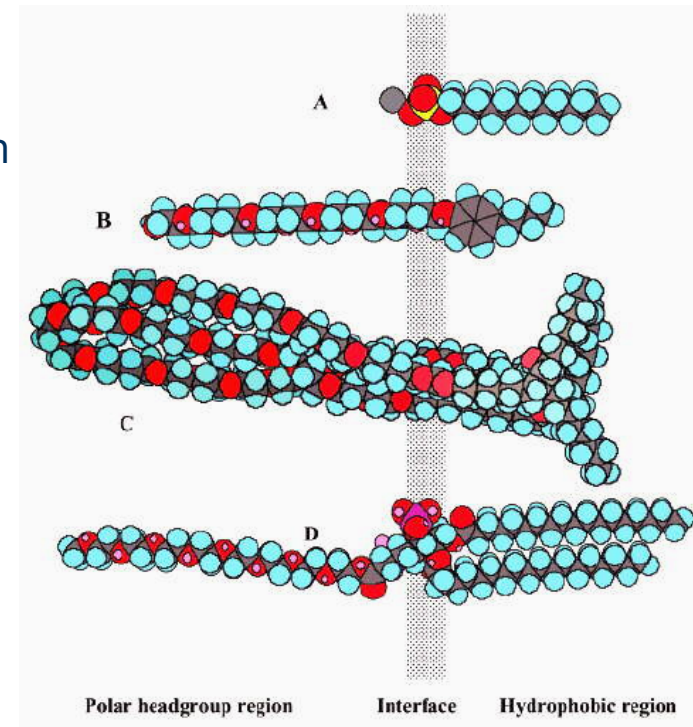
Verarmung  
(depletion)



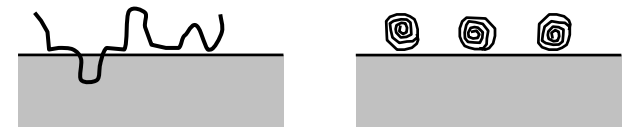
hohe Konzentration  
nicht adsorbierender  
Moleküle

# Emulgatoren und Polymere

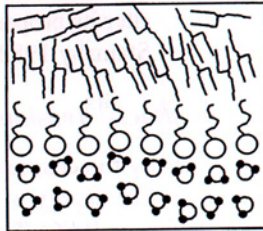
- Emulgator (Tensid, *surfactant*)  
= grenzflächenaktive Substanz, deren Moleküle einen polaren und einen unpolaren Teil aufweisen
  - Unterscheidung nach Ladung (nichtionisch, anionisch, kationisch, ampholitisch)
  - Unterscheidung nach Affinität zu Öl und Wasser (HLB-Wert)
  - schnelle Adsorption,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



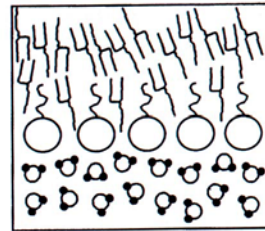
Priev et al. *Langmuir*, 18:612–617, 2002.



# Wirkung von Emulgatoren

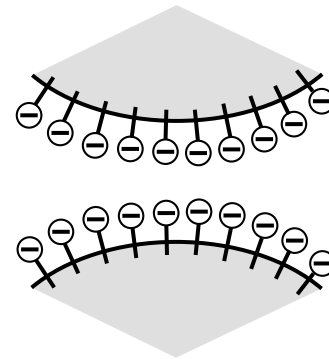


$$\gamma_0 \gg \gamma \approx 0$$

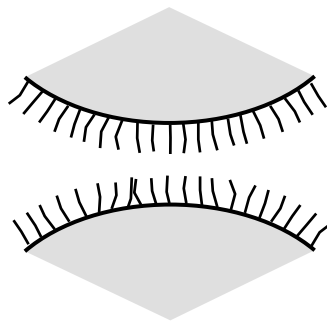


$$\gamma_0 > \gamma > 0$$

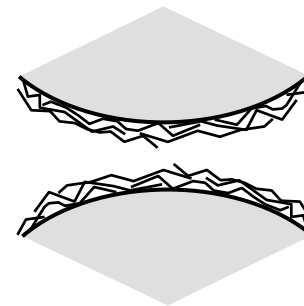
Senkung der Grenzflächenenergie



elektrostatisch Abstoßung

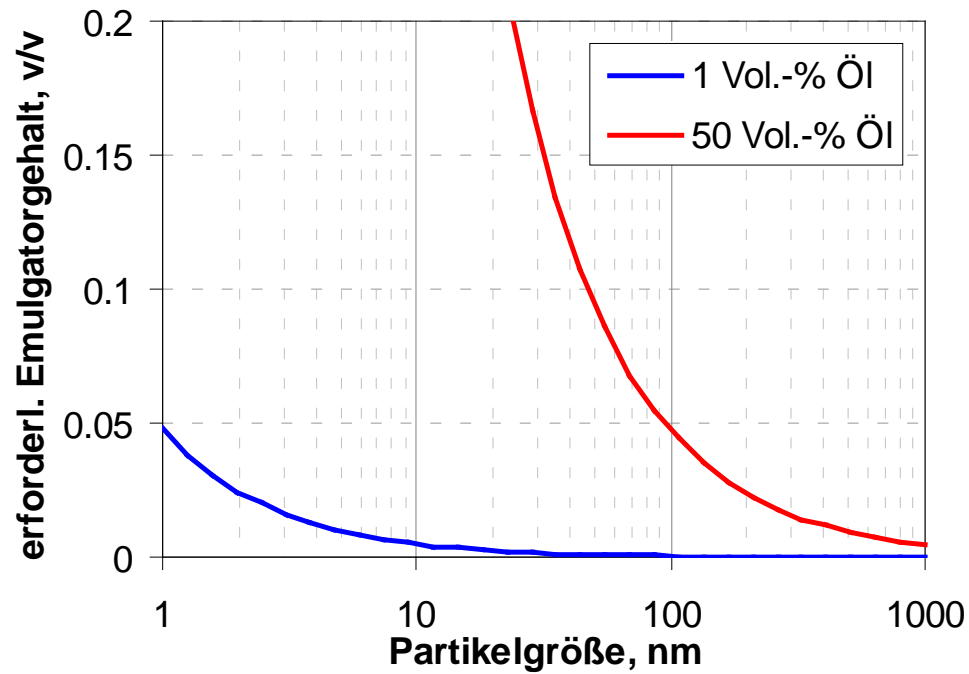


sterische Abstoßung



Grenzflächenfilm

# Tensidbedarf



- Nichtionisches Tensid (Triton X-100) in Wasser

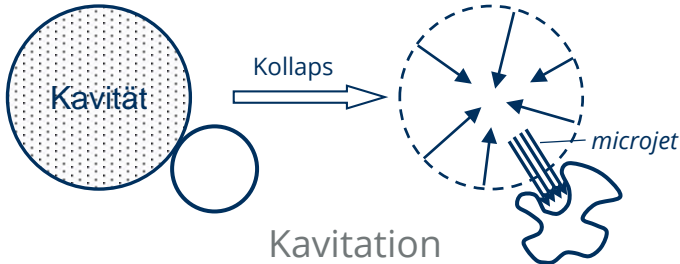
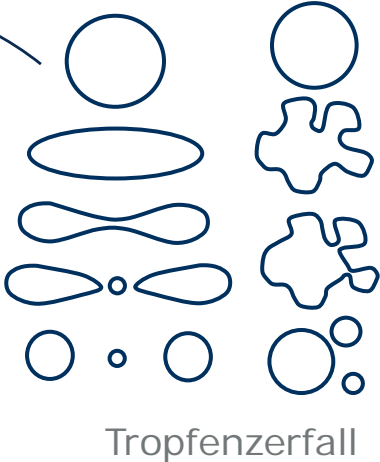
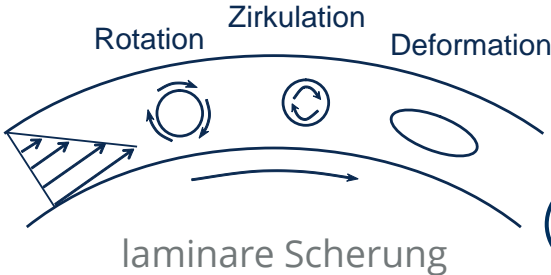
# 4. Emulsionszubereitung

## – *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

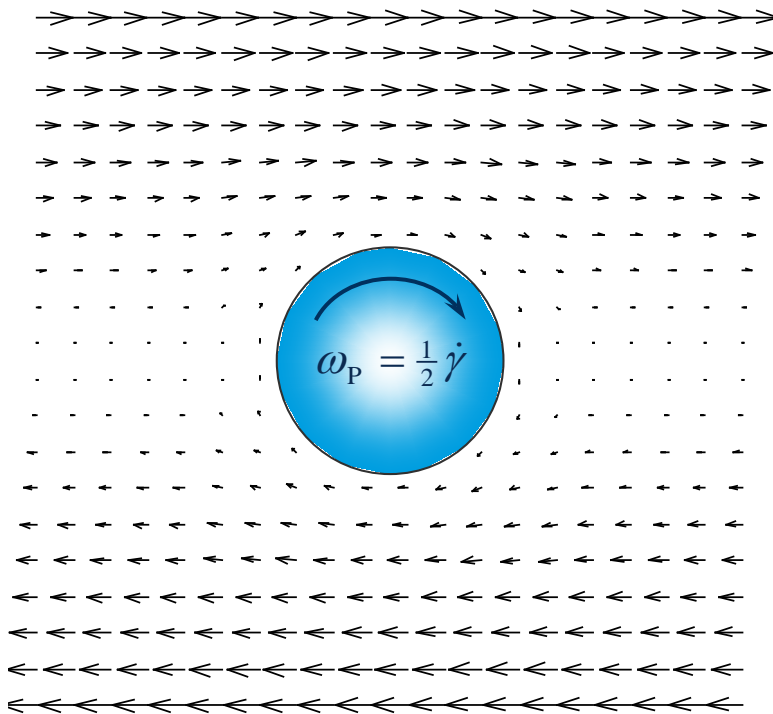


# Emulgieren in Strömungsfeldern

- 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

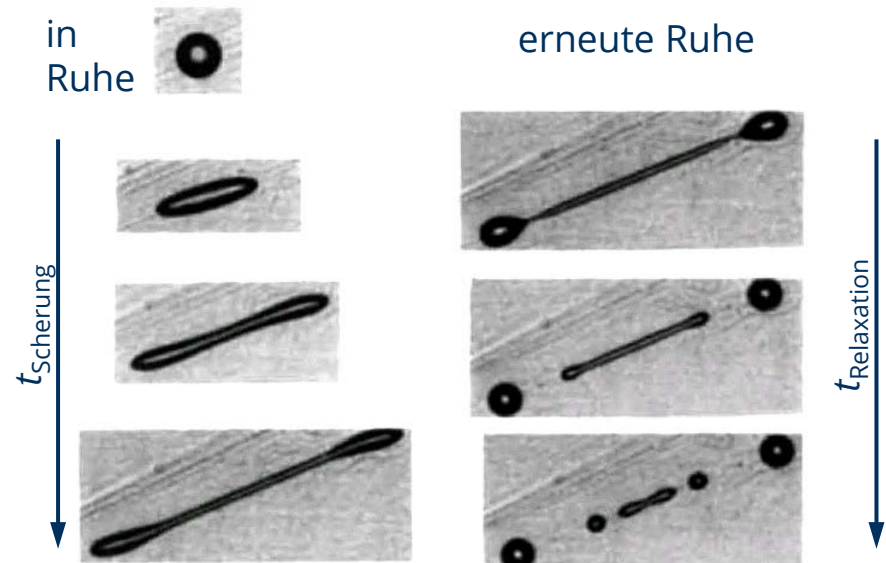
# Tropfen in laminarer Scherströmung

Kugel im idealen Scherfeld



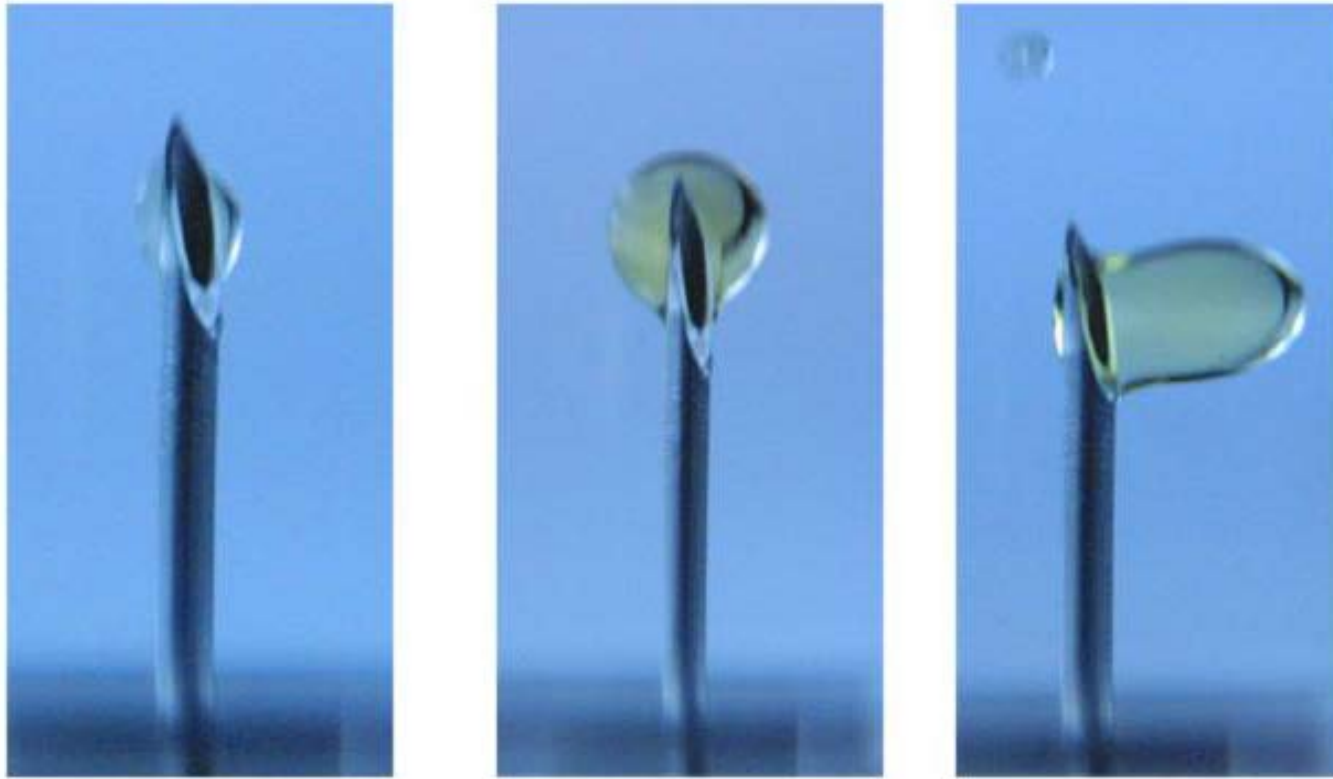
$$\mathbf{v}^\infty: v_x = \dot{\gamma} \cdot y$$

Tropfen im realen Scherfeld



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

# Kapillarablösung

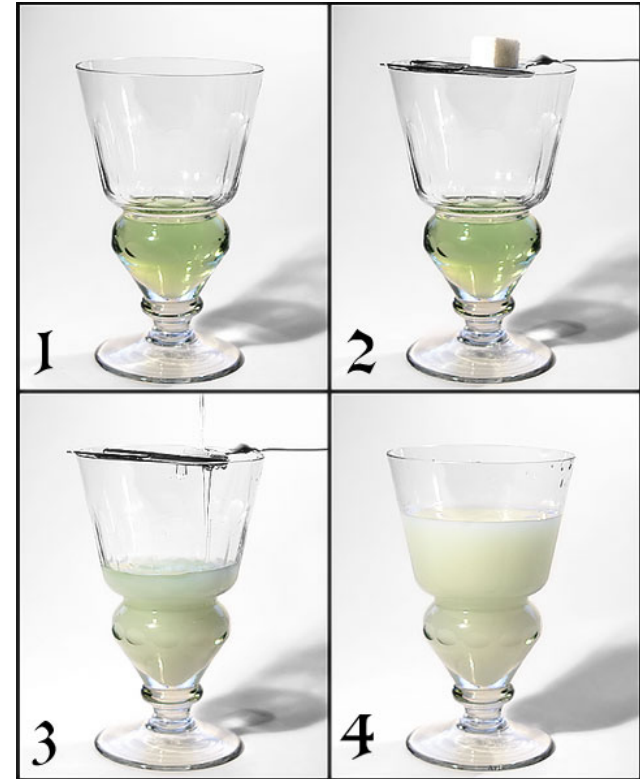


T. Voigt: *Schallspektroskopische Untersuchung von Emulsionen im Mikrometermaßstab.*  
Diplomarbeit, TU Dresden, 2004.

# Fällung ätherischer Öle



Absinth

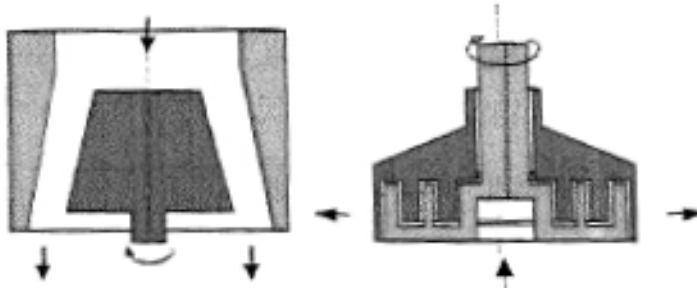


Absinth-Zubereitung

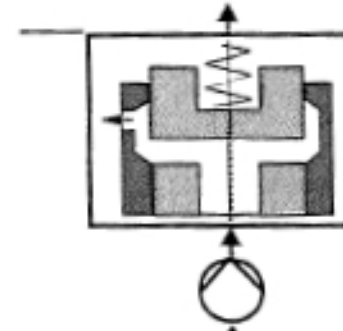
# 4. Emulsionszubereitung

*- Emulgiermaschinen und -apparate -*

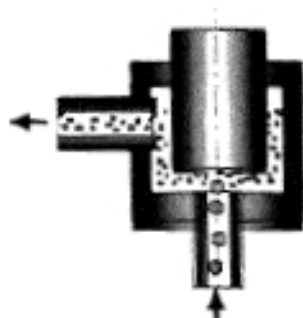
# Mechanisches Emulgieren (Techniken)



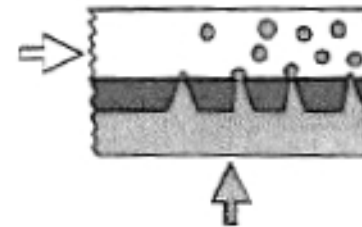
Rotor-Stator-Systeme



Hochdruckdispergierer



Ultraschallsysteme



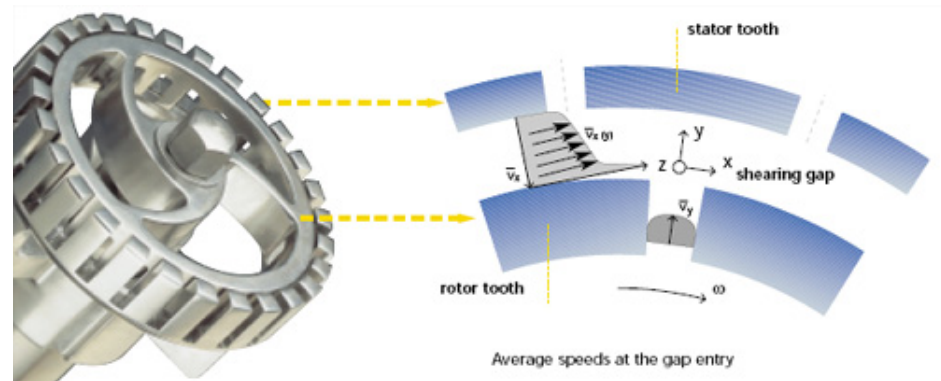
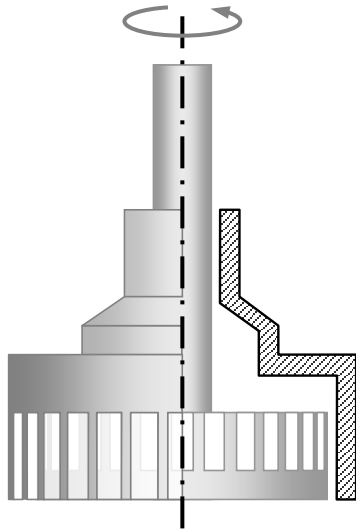
Membranemulgieren

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

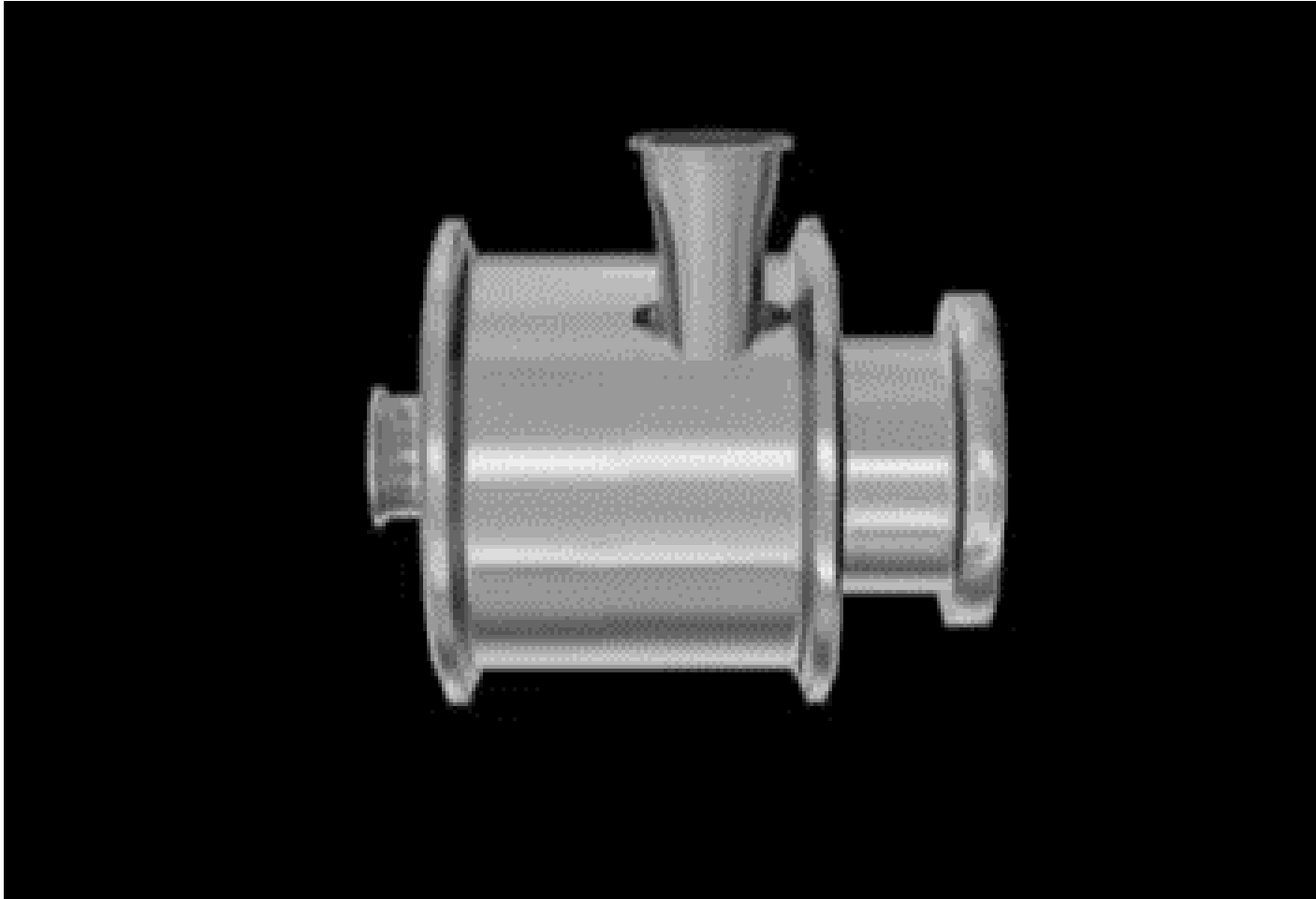
# Überblick zum mechanischem Emulgieren

- 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)

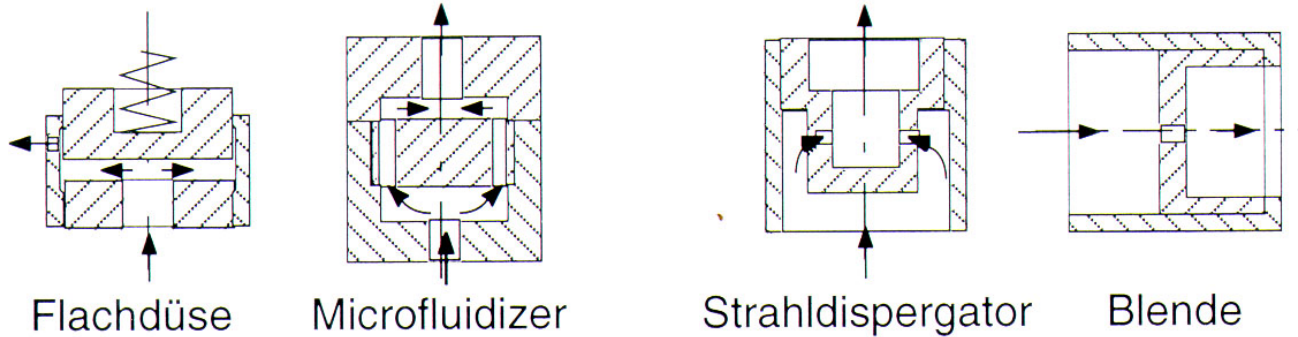
# Rotor-Stator-Systeme



# Rotor-Stator-Systeme

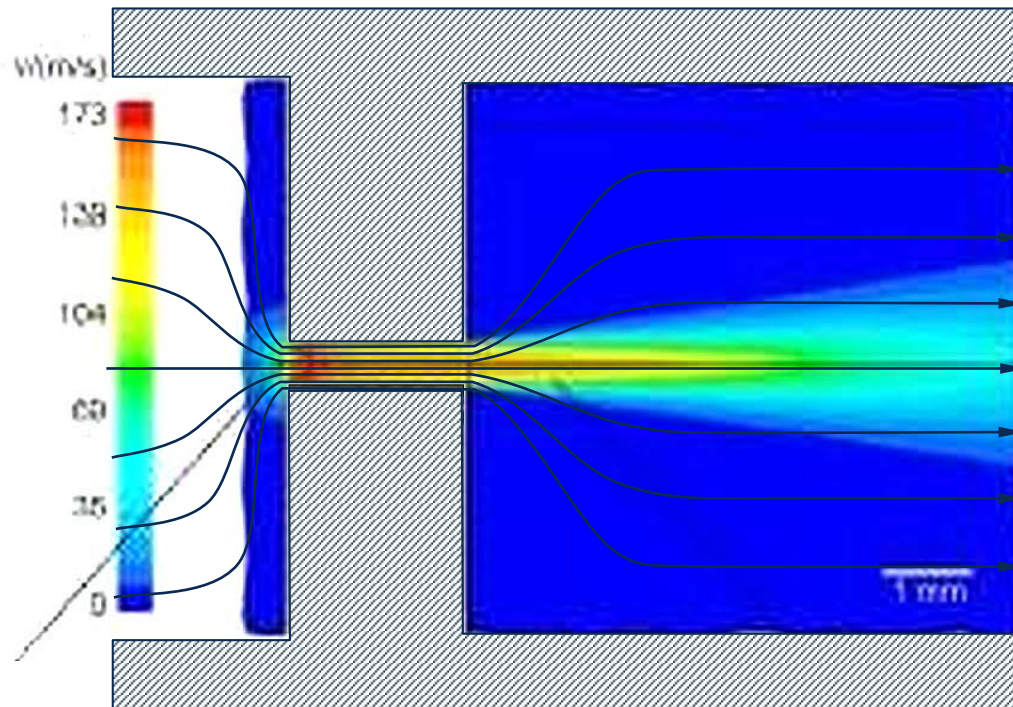


# Hochdruckdispergierer



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

# Hochdruckdüsen



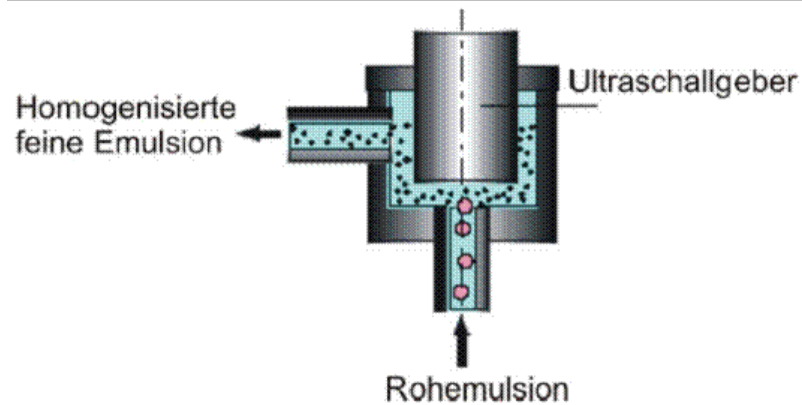
laminare Dehnströmung:  
Tropfen werden deformiert

turbulenter Nachlauf:  
deformierte Tropfen werden zerkleinert

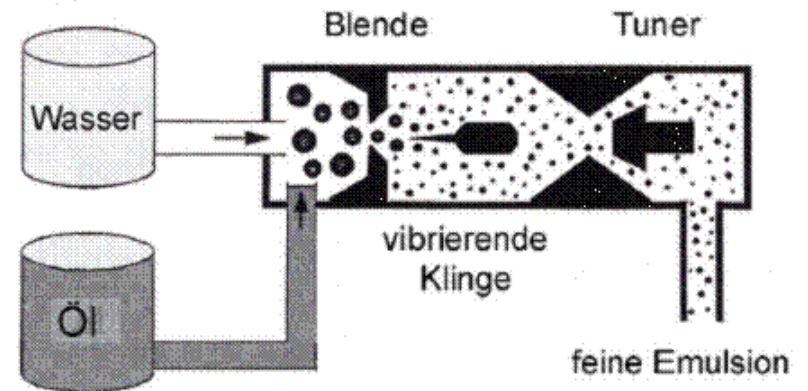
[www.lvt.uni-karlsruhe.de/forschungstaetigkeiten/forschung\\_ag.htm](http://www.lvt.uni-karlsruhe.de/forschungstaetigkeiten/forschung_ag.htm)

# Emulgieren mit Ultraschall

Piezoelektrische Wandler

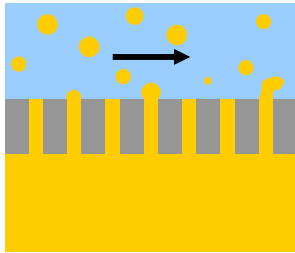


Flüssigstrahl-Reaktoren

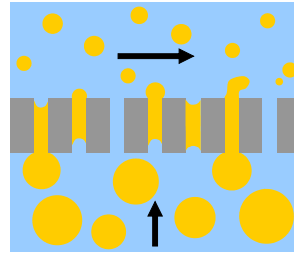


T. Voigt: *Schallspektroskopische Untersuchung von Emulsionen im Mikrometermaßstab*.  
Diplomarbeit, TU Dresden, 2004.

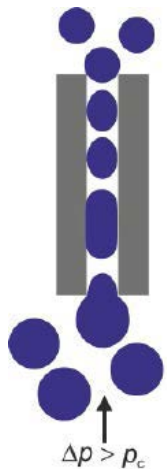
# Membranemulgieren



aus disperser Phase



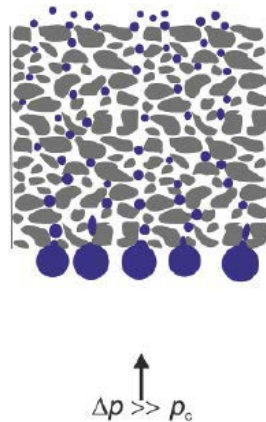
aus Rohemulsion



A: Glatte Membranporen

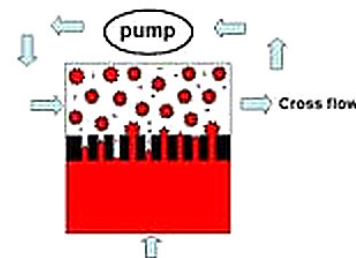


B: Sinterglas, Keramik, SPG

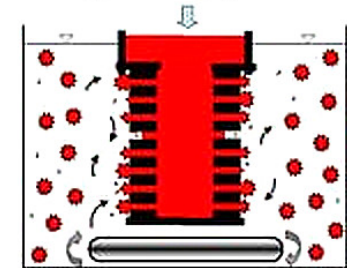


G. Muschiolik, *LVT LEBENSMITTEL Industrie*, 67(4):26-29, 2022.

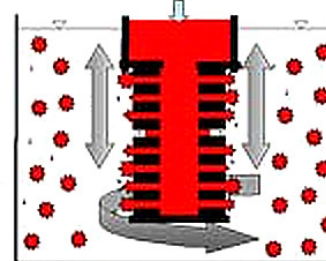
(a) Cross-flow system



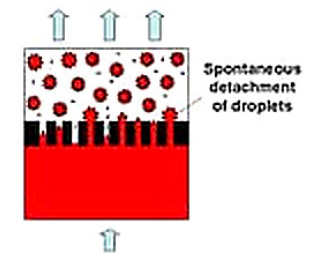
(b) Stirring system



(c) Membrane vibrating or rotating system



(d) Dead-end system

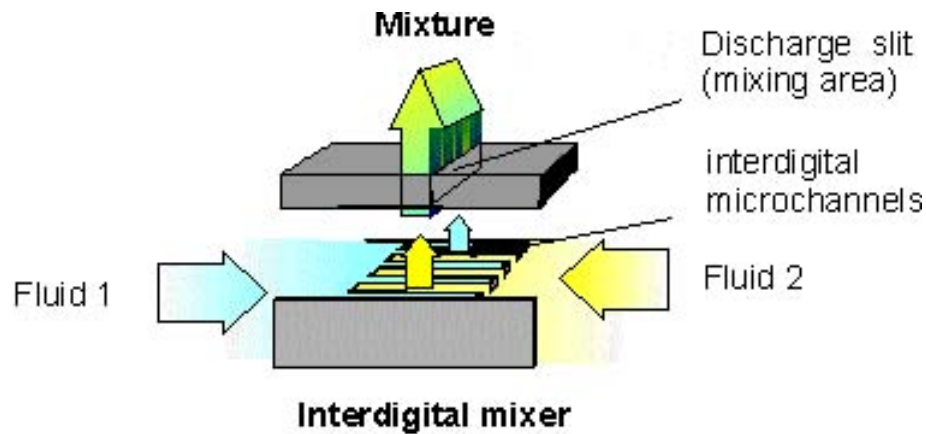


## technische Realisierung

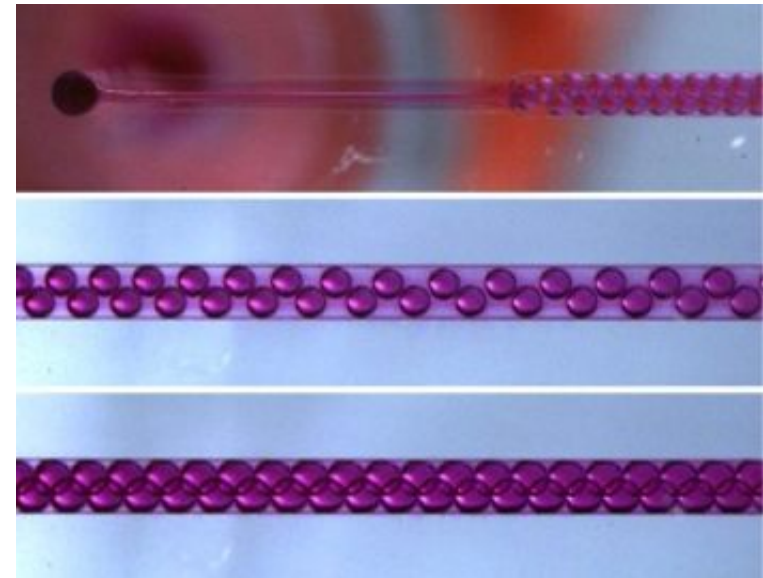
[www.engineering.leeds.ac.uk/ipse/research/williams/williams004.shtml](http://www.engineering.leeds.ac.uk/ipse/research/williams/williams004.shtml)

# Mikromischer und Mikrokanalsysteme

Mikromischer – Prinzip



Emulgieren am Mikrokanal

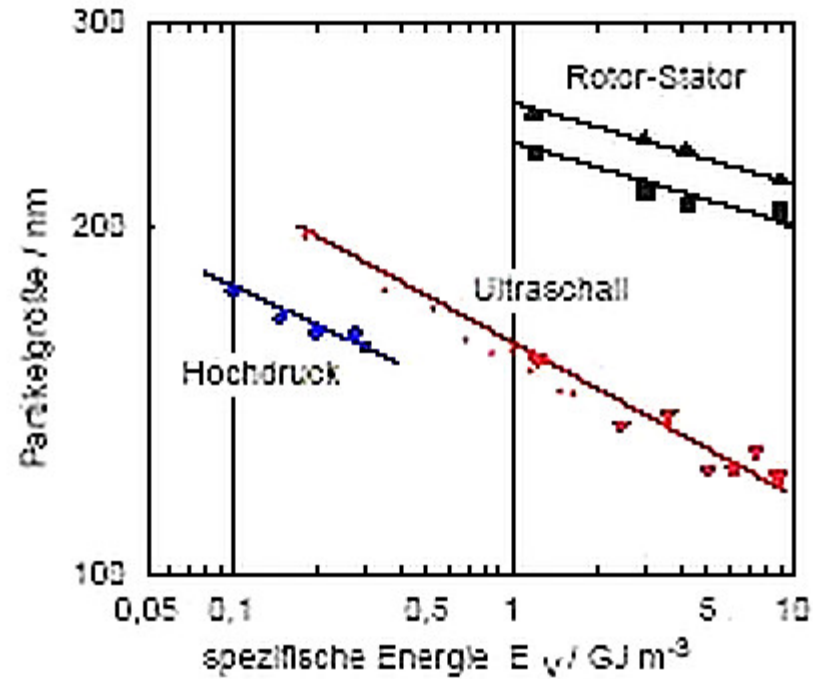


F. Köpsel, *Einsatz eines Mikromischers zur Herstellung von gasgefüllten Mikrokapiteln.*

Diplomarbeit, TU Dresden, 2002.

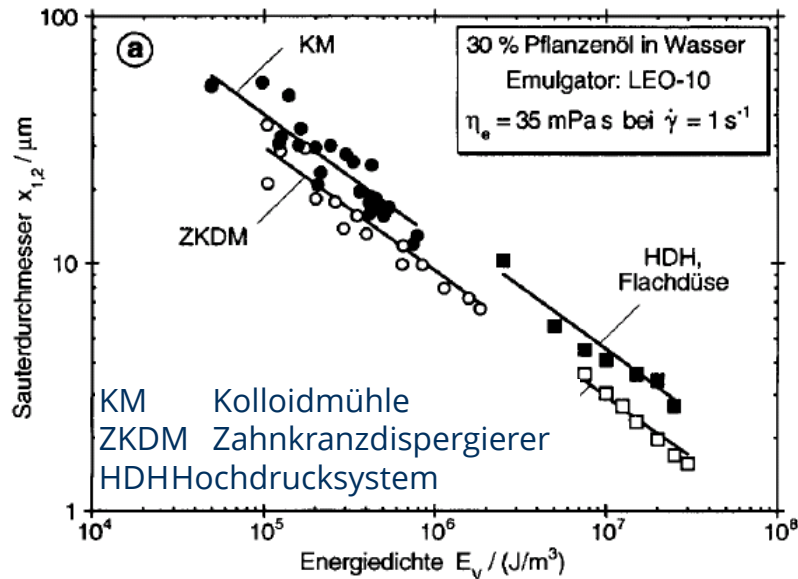
[http://www-dcf.ds.mpg.de/Resemann/Digitalmicrofluidics\\_english.html](http://www-dcf.ds.mpg.de/Resemann/Digitalmicrofluidics_english.html).

# Energetischer Vergleich der Dispergiersysteme

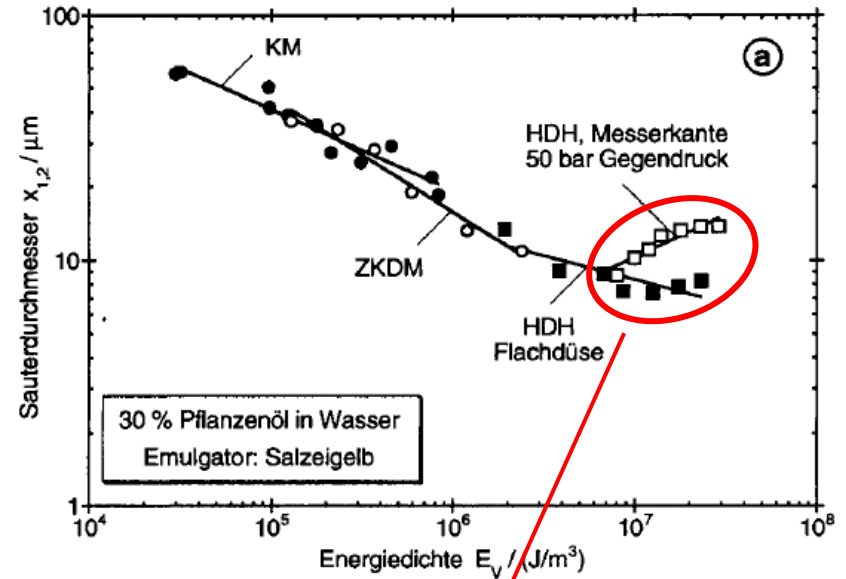


# Energiedichte und Partikelgröße

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



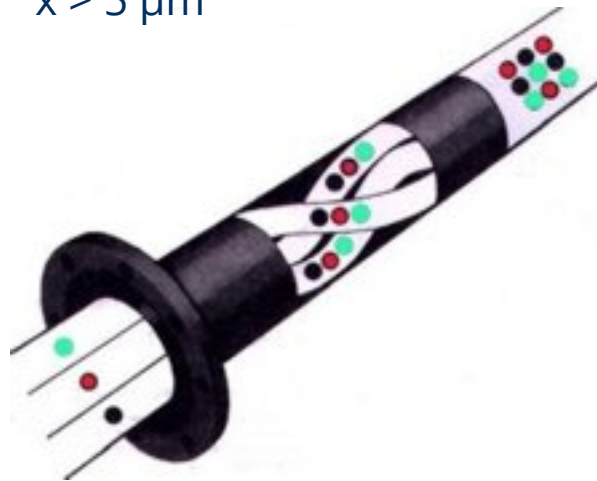
Karbstein & Schubert, Chem. Ing. Tech., 67(5):616-619, 1995.



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

# Statische Mischer

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



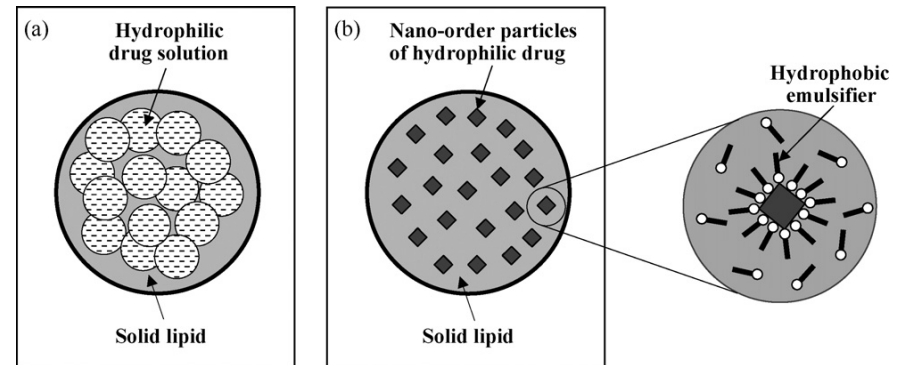
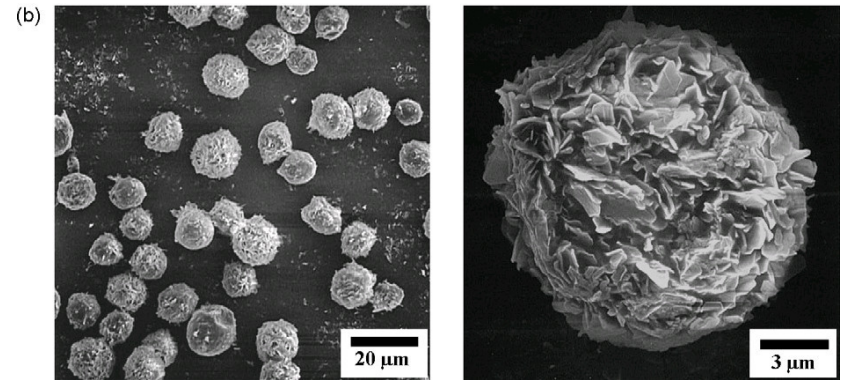
S. Glüer. *Aufbau, Inbetriebnahme und Nutzung einer Versuchsanlage zur Phaseninversion von Wasser-in-Öl-Emulsionen in statischen Mischern*. Diplomarbeit, TU Dresden, **2008**.

# 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. Auftrennung von Emulsionen

# Beispiele für das Auftrennen von Emulsionen

- Entfernen von geringen Mengen dispergierten Öls aus Abwässern
- Aufbereitung von Kühlschmieremulsionen
- Abtrennung von dispergiertem Wasser aus gefördertem Erdöl

# Ansätze zur Flüssig-Flüssig-Trennung

- klassische Trennverfahren
  - sedimentationsbasiert (Ölabscheider, Zentrifugen)
  - Querstromfiltration
  - Adsorption
- Ausnutzung der „Flüchtigkeit“ der dispersen Phase
  - bei Leichtsiedern
  - Wärmezufuhr
- Ausnutzung der Grenzflächeneigenschaften (stabile Tropfen benötigen Emulgatoren)
  - Flotation
  - Phaseninversion durch Temperaturerhöhung (beeinflusst Emulgatormoleküle)
  - Flockung durch Salzzugabe oder Ansäuern
  - Anreicherung durch Elektrophorese/Elektrokoagulation
  - In dichten Schichten an koagulierten Tropfen („Rahm“) erhöhte Koaleszenzwahrscheinlichkeit (Emulsionsbrechung)
- Ausnutzung der Koaleszenzneigung bei schlecht stabilisierten Tropfen
  - statische Mischer

# 6. 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!***