

2. Grundlagen und Stand des Wissens

2.1. Emulsionen

2.1.1. Allgemeines

Emulsionen sind disperse Systeme aus mindestens zwei ineinander nahezu unlöslichen Flüssigkeiten. Im einfachsten Fall handelt es sich um ein Zweiphasensystem bestehend aus einer hydrophilen (wässrigen, polaren) und einer lipophilen (ölgigen, apolaren) Flüssigkeit. Hierbei liegt eine Phase in Form von Tröpfchen als so genannte innere oder disperse Phase feinverteilt in der äußeren, auch als kontinuierlich bezeichneten Phase vor.

Im Allgemeinen werden Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W), Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O) sowie Mehrfachemulsionen unterschieden. Während in einer O/W-Emulsion Öltröpfchen dispergiert in der kontinuierlichen, wässrigen Phase vorliegen, sind bei einer W/O-Emulsion die innere und äußere Phase vertauscht. Eine Mehrfachemulsion zeichnet sich dadurch aus, dass sich die innere Phase selbst aus einer Emulsion zusammensetzt, welche wiederum in Tropfenform in der äußeren Phase verteilt ist. So ist beispielsweise bei einer (W/O)/W-Emulsion eine Wasser-in-Öl-Emulsion in Form von Tropfen in einer kontinuierlichen Wasserphase verteilt.

Emulsionen werden neben dem Emulsionstyp nach zahlreichen weiteren Kriterien, wie z.B. Erscheinungsbild, Fließverhalten, Geschmack, Aroma und Lagerstabilität, bewertet. Wesentliche Merkmale zur Charakterisierung von Emulsionen stellen die mittlere Tropfengröße und die Tropfengrößenverteilung der dispersen Phase dar. Häufig sind feindisperse Emulsionen wünschenswert, um beispielsweise eine hohe Bioverfügbarkeit und physikalische Stabilität zu erzielen [4,5]. Thermodynamische Stabilität weisen nur Mikroemulsionen auf, für die sehr kleine Tropfendurchmesser charakteristisch sind, wohingegen grobdispersere Makroemulsionen thermodynamisch instabil sind (s. Kapitel 2.1.2). Der systemabhängige Übergang zwischen Mikro- und Makroemulsion liegt in der Größenordnung von 100 bis 300 nm [5,6].

Zur Herstellung von Emulsionen stehen zahlreiche Emulgierv Verfahren zur Verfügung (s. Kapitel 2.1.2). Neben der Herstellung feinverteilter Tropfen spielt die Stabilisierung der Emulsion eine wesentliche Rolle. Eine Makroemulsion ist bestrebt, durch Koaleszenz (Zusammenfließen) der Tropfen die Grenzfläche zwischen disperser und kontinuierlicher Phase zu minimieren und somit einen energieärmeren Zustand einzunehmen. Um Koaleszenz entgegenzuwirken, können Emulsionen kinetisch stabilisiert werden (s. Kapitel 2.1.5). Beispielsweise tragen grenzflächenaktive Substanzen (Emulgatoren) an der Grenzfläche zwischen

dispenser und kontinuierlicher Phase zur Senkung der Grenzflächenspannung bei und erhöhen die Emulsionsstabilität.

2.1.2. Emulgierverfahren

Sofern die Komponenten einer Emulsion nicht selbstemulgierend sind, d.h. bei ihrer Zusammenführung keine spontane Emulsionsbildung erfolgt, muss zur Dispergierung der Dispersphase Energie in das System eingebracht werden.

Emulgierverfahren lassen sich in mechanische und nicht-mechanische Verfahren unterteilen. Zu den letztgenannten zählen unter anderen die Phaseninversionstemperatur (PIT)- und die Kondensationsmethode [6].

Die PIT-Methode basiert auf dem Wechsel der Löslichkeit des Emulgators von kontinuierlicher zu disperser Phase bei der so genannten Phaseninversionstemperatur. Bei Überschreitung dieser Temperatur wird der Emulsionstyp umgekehrt und die zuvor kontinuierliche Phase bildet die äußere Phase.

Bei der Kondensationsmethode befindet sich das System im einphasigen Zustand, bevor durch eine Änderung der thermodynamischen Bedingungen (Temperatur, Druck, Konzentration) Keimbildung und -wachstum zu einer Phasentrennung in Form von Tropfenbildung führt [7].

Im Folgenden werden ausschließlich die mechanischen Emulgierverfahren näher betrachtet, wobei die zahlreich existierenden Verfahren in vier Hauptgruppen unterteilt werden [5]:

- Rührorgane
- Ultraschallverfahren
- Mikrostrukturierte Systeme
- Hochdruckhomogenisatoren

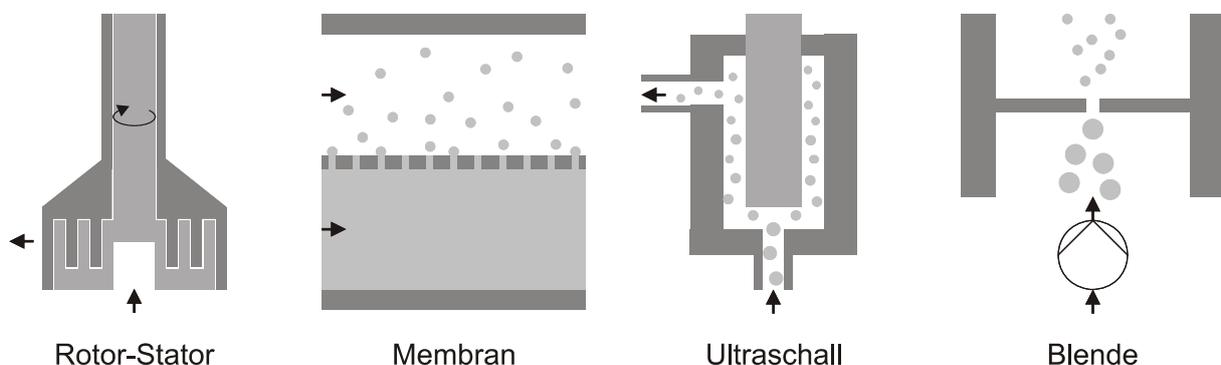


Abbildung 2.1: Mechanische Emulgierverfahren

Rührorgane

In Rührorganen wird die Energie zur Tropfenzerkleinerung über rotierende Teile in das System eingebracht. Im Folgenden werden unterschiedliche Rührorgane kurz vorgestellt.

Rührbehälter zählen zu den gängigsten Rührorganen. Ein typischer Rührbehälter besteht aus einem zylindrischen Behälter und einem Rührer mit elektrischem Antrieb. Unterschiedliche Bauformen sind zudem mit Zu- und Abführstutzen, Deckeln mit druck- bzw. vakuumfesten Verschlüssen, Strombrechern sowie Vorrichtungen zur Temperierung und Regelung (bspw. Druck und Temperatur) ausgestattet. Die Anpassung eines Rührbehälters an seinen Anwendungszweck erfolgt im Wesentlichen durch die Wahl einer geeigneten Rührerform, der geometrischen Abmessungen des Behälters, des Rührers und der Einbauten sowie der Leistung der Antriebswelle [8]. Gebräuchliche Rührertypen zum Emulgieren sind neben Blatt- und Propellerrührern auch Dispergierscheiben. Als Dispergierscheiben werden axial und/oder radial verzahnte Scheiben bezeichnet. Diese werden insbesondere zur Emulgierung hochviskoser Emulsionen eingesetzt [9]. Für Rührbehälter erweist sich der ungleichmäßige Energieeintrag in das Medium und die ungünstige Verweilzeitverteilung innerhalb des Rührbehälters als nachteilig. Mithilfe eines Rührbehälters erfolgt zwar eine Durchmischung zweier nicht ineinander löslicher flüssiger Phasen, jedoch ist dieser nicht zur Herstellung feindisperser und gleichverteilter Emulsionen geeignet.

In *Kolloidmühlen* wird eine Rohemulsion durch einen zwischen einem Rotor und einem Stator konzentrisch angeordneten Ringspalt gefördert. Rotor und Stator sind häufig verzahnt ausgeführt (Zahnkolloidmühle) und die Ringspaltbreite lässt sich typischerweise durch ein axiales Verschieben des Stators im Bereich von einigen hundert Mikrometern variieren. Der sich drehende Rotor bringt die Energie zum Tropfenaufbruch in die Dispergierzone ein, wobei die Disperstropfen durch einzeln oder kombiniert wirkende Druck-, Scher- und Reibkräfte beansprucht werden [10].

Zahnkranz-Dispergiermaschinen zählen zu den Rotor-Stator-Systemen. Rotor und Stator sind als koaxial ineinander greifende Ringe ausgeführt, wobei die Spalte unterschiedlich breit gestaltet sind. Die Emulsion tritt axial in die Dispergierzone ein und wird durch die Rotorbewegung zentrifugal beschleunigt. Beim Passieren der Spalte wird das Fluid infolge der Umlenkungen sowohl tangential als auch radial beschleunigt und wieder abgebremst. Hierbei liegen typischerweise turbulente Strömungsverhältnisse vor. Die dispergierte Emulsion tritt schließlich radial aus der Dispergiermaschine aus.

Ultraschallverfahren

Als Ultraschall wird Schall im Frequenzbereich zwischen 20 kHz und 1 GHz bezeichnet. Zur Tropfenzerkleinerung einer Emulsion mittels Ultraschall können

sowohl die Umkehr des piezoelektrischen Effekts als auch der Effekt der Magnetostriktion genutzt werden. Im ersten Fall wird an einen Schwingquarz eine Wechselspannung mit einer gewünschten Schwingfrequenz angelegt und die erzeugten Schwingungen werden an die den Quarz umgebende Emulsion weitergegeben. Bei dem Effekt der Magnetostriktion bildet ein weichmagnetischer Werkstoff den Ultraschallschwinger, der bei Variation eines äußeren Magnetfeldes seine Ausdehnung ändert und somit zu mechanischen Schwingungen angeregt wird, die an die Emulsion weitergegeben werden. Der Tropfenaufbruch der dispersen Phase erfolgt beim Ultraschall-Emulgieren im Wesentlichen infolge von Kavitation (s. Kap. 2.1.3) [11].

Als Nachteil dieser Verfahren stellt sich die begrenzte Reichweite der Schallenergie bei deren Übertragung von den Sonotroden an die Flüssigkeit dar. Des Weiteren kann durch den Eintrag von Schallenergie auch eine Entmischung erfolgen. Für jede Emulsionszusammensetzung existiert eine optimale Schwingfrequenz [12].

Mikrostrukturierte Systeme

Das klassische Verfahren zum Emulgieren in mikrostrukturierten Systemen ist das *Membranverfahren*. Hierbei wird die disperse Phase durch eine Membran gepresst und die durch die Poren tretenden Disperstropfen werden von der kontinuierlichen Phase aufgenommen [7].

Beim *Premix-Membranemulgieren* wird eine Rohemulsion zur Zerkleinerung der dispersen Tropfen durch eine Membran geführt. Anhand dieser Vorgehensweise lassen sich im Gegensatz zum konventionellen Membranemulgieren größere Durchflussmengen realisieren [13].

Ein weiteres Verfahren stellt das *Mikrokanal-Emulgieren* dar, bei dem die Membran eine speziell geformte Geometrie aufweist. Die Mikrokanäle sind so geformt, dass die Tropfen am Kanalende nicht frei wachsen können, sondern die Form einer runden, flachen Scheibe annehmen. Eine Einschnürung der Tropfen führt zu einer Laplace-Instabilität und infolge der Ablösung entsteht eine für dieses Verfahren typische monodisperse Emulsion [13].

Hochdruckhomogenisatoren

Hochdruckhomogenisatoren setzen sich hauptsächlich aus einer Hochdruckpumpe und einer Dispergiereinheit zusammen. Mithilfe der Hochdruckpumpe wird eine voremulgierte Emulsion verdichtet und in die Dispergiereinheit gefördert. In der Dispergiereinheit erfolgt eine Querschnittsverengung des Strömungskanals und die Druckenergie wird zur Tropfenzerkleinerung genutzt. Einen wesentlichen Einfluss auf die Effizienz des Tropfenaufbruchs hat die Strömungsführung in der Dispergiereinheit. Die Strömungsführung und -geschwindigkeit bedingen unterschiedliche Tropfenaufbruchmechanismen (s. Kap. 2.1.3). In der Literatur

werden zahlreiche Varianten der Hochdruckhomogenisation diskutiert, wobei diese zumeist in Radialdiffusoren und Gegenstrahldiffusoren unterteilt werden.

Zu den gängigen *Radialdiffusoren* zählen die Flachdüse, Zackendüse sowie die Messerkantendüse (s. Abbildung 2.2). Die Rohemulsion wird in den zentrisch angeordneten Zulauf des Radialdiffusors eingeleitet und passiert den Radialspalt zwischen Ventilstempel und Ventilsitz.

In *Gegenstrahldiffusoren* treffen zwei oder mehrere Teilströme der Rohemulsion aufeinander, die meistens zuvor aufgeteilt werden. Beispiele hierfür sind der Strahldispersator [14] und Microfluidizer [15] (s. Abbildung 2.2).

Eine weitere, sehr einfache Form der Hochdruckhomogenisation stellt die *Blende* dar. Die Strömung wird beim Eintreten in die Blende beschleunigt, was zu einer Deformation der Rohemulsionstropfen führt. Die Geschwindigkeitserhöhung des Fluids geht nach dem Gesetz von Bernoulli mit einer Absenkung des Drucks einher. Hinter der Düse können verschiedene Mechanismen zum Tropfenaufbruch führen (s. Kap. 2.1.3).

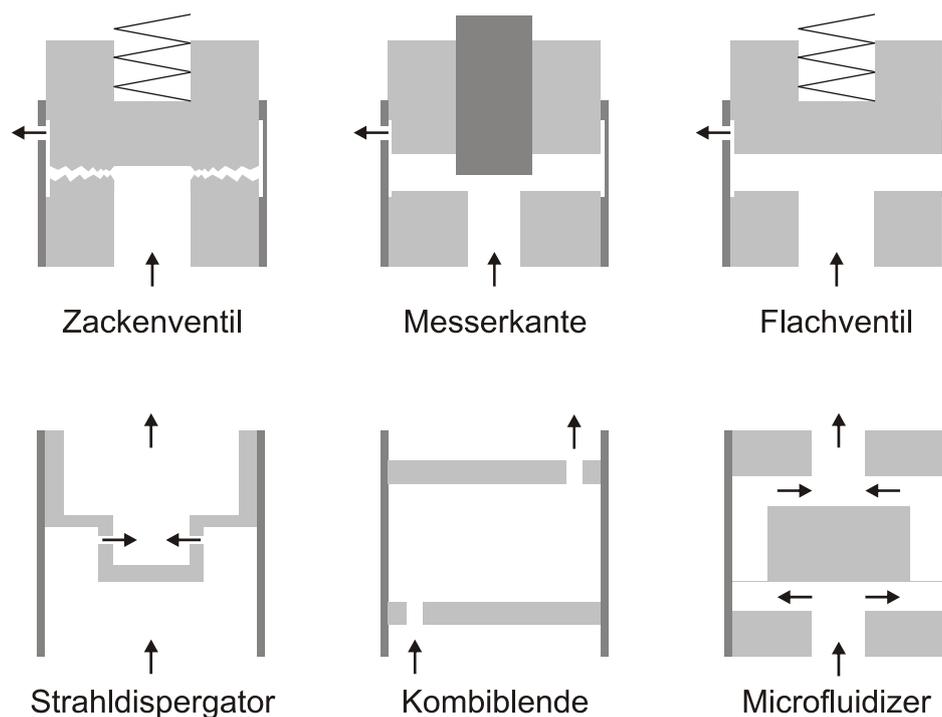


Abbildung 2.2: Hochdruckhomogenisatoren

2.1.3. Emulsionsherstellung

Bei kontinuierlichen bzw. semi-kontinuierlichen Verfahren, wie der im Folgenden näher betrachteten Hochdruckhomogenisation, ist in einem ersten Schritt aus den getrennt vorliegenden Substanzen eine Rohemulsion herzustellen. Die innere und äußere Phase sowie Emulgierhilfsstoffe wie Emulgatoren werden durch den Eintrag

von mechanischer Energie zu einer grobdispersen Rohemulsion vermischt. Diese im Makromaßstab gleichverteilte, grobdisperse Mischung gewährleistet eine gleichmäßige Zusammensetzung im Gesamtvolumen. Eine ungleichmäßige Verteilung der Ausgangsmischung, im ungünstigsten Fall eine komplette Phasentrennung, führt bei der Förderung des Premixes zu unerwünschten Zusammensetzungsschwankungen bzw. zur separaten Förderung von wässriger und öliger Phase.

In einem zweiten Schritt erfolgen aufgrund unterschiedlicher Mechanismen die Tropfendeformation und der Tropfenaufbruch zur Herstellung der Feinemulsion.

Im Anschluss an den Tropfenaufbruch sind die Stabilisierung der neu gebildeten Phasengrenzfläche sowie die Koaleszenz der feinemulgierten Tropfen ausschlaggebend für die endgültige Tropfengrößenverteilung.

Tropfenaufbruchmechanismen

Die für den Tropfenaufbruch verantwortlichen Mechanismen sind von der Art und Bauweise des Emulgierapparats abhängig. Ob ein Tropfen aufbricht, hängt von der Größe und Dauer der an dem Tropfen angreifenden Kräfte ab. Zum Tropfenaufbruch müssen die deformierenden Kräfte größer als die formerhaltenden Kräfte sein und ein kritisches Maß überschreiten. Zudem muss eine kritische Deformationszeit überschritten werden.

Ein Emulsionstropfen strebt die energetisch günstige Kugelform an. Zur Deformation oder zum Tropfenaufbruch ist ein Energieeintrag erforderlich. Die für die Formerhaltung verantwortliche Grenzflächenkraft kann durch den Kapillardruck (Laplace Druck) p_K beschrieben werden.

$$p_K = \gamma \cdot \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Hierbei stellen γ die Grenzflächenspannung zwischen Öl- und Wasserphase und r_a bzw. r_b die Hauptkrümmungsradien des Tropfens dar. Sofern der Tropfen Kugelform (Durchmesser d) aufweist, vereinfacht sich der Kapillardruck zu:

$$p_K = \frac{4\gamma}{d} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Die deformierenden Kräfte sind von den Strömungsbedingungen innerhalb des Emulgierapparates abhängig. Die Weber-Zahl We gibt das Verhältnis von deformierenden zu formerhaltenden Kräften an. Per definitionem ist diese dimensionslose Kennzahl der Quotient aus den an der Tropfenoberfläche angreifenden Spannungen σ und dem Kapillardruck p_K des undeformierten Tropfens:

$$We = \frac{\sigma}{\rho_k} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Ein Tropfenaufbruch erfolgt bei der Überschreitung einer kritischen Weber-Zahl We_{krit} , sofern der Tropfen ausreichend lange den äußeren Spannungen ausgesetzt ist. Die kritische Deformationszeit t_{krit} wird durch das Verhältnis der Viskosität der dispersen Phase η_d und der äußeren Spannungen σ bestimmt:

$$t_{\text{krit}} = \frac{\eta_d}{\sigma} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Aufgrund unterschiedlich vorliegender Strömungsbedingungen (z.B. laminar, turbulent, kavitierend) und komplexer Strömungsprofile in Homogenisatoren ist eine Berechnung der deformierenden Kräfte nicht trivial [16]. Im Folgenden werden die Grundprinzipien verschiedener für den Tropfenaufbruch relevanter Strömungszustände erläutert.

Laminare Strömung

Laminare Strömungen können unterschiedliche Strömungsprofile aufweisen. Die beiden wichtigsten stellen die einfache Scherströmung und die Hyperbelströmung dar, die zumeist überlagert auftreten.

In einer einfachen Scherströmung greifen an einem Tropfen sowohl Tangential- als auch Normalkräfte an. Dies hat zur Folge, dass der Tropfen rotiert und gedehnt wird, sowie eine Zirkulation der Flüssigkeit innerhalb des Tropfens stattfindet [16].

Die deformierenden Spannungen sind bei einer newtonschen Flüssigkeit durch das Produkt von Scherrate $G/2$ und Viskosität der kontinuierlichen Phase η_c darstellbar, sodass sich für die Weberzahl folgender Zusammenhang ergibt:

$$We = \frac{G \cdot \eta_c \cdot d}{2 \cdot \gamma} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Maßgeblich für den Tropfenaufbruch in laminarer Scherströmung ist das Viskositätsverhältnis λ von disperser zu kontinuierlicher Phase (η_d/η_c). Ein Tropfenaufbruch erfolgt nur in einem Bereich zwischen $0,05$ [16] $< \lambda < 4$. Während bei einem sehr kleinen Viskositätsverhältnis ($\lambda < 0,05$) die Tropfen sehr stark deformierbar sind, steht bei höheren Werten ($\lambda > 4$) aufgrund einer hohen Rotationsbewegung des Tropfens nicht genügend Zeit zu dessen Deformation zur Verfügung und der Tropfen wird lediglich in Rotation versetzt.