

Vorwort

Emulsionen sind disperse Systeme, die aus Öl, Wasser und einem Emulgator (in der Regel einem Tensid) bestehen. Ist die disperse Phase Öl und die kontinuierliche Phase Wasser, spricht man von einer Öl/Wasser-Emulsion (O/W); ist die disperse Phase Wasser und die kontinuierliche Phase Öl, spricht man von einer Wasser/Öl-Emulsion (W/O). Eine Sonderform ist die Öl/Öl-Emulsion (O/O-Emulsion), wenn die disperse Phase ein polares Öl (z. B. Propylenglycol) und die kontinuierliche Phase ein unpolares Öl (z. B. Paraffinöl) ist – oder umgekehrt. Alle Emulsionen sind thermodynamisch instabil, da ihre freie Bildungsenergie positiv ist (die positive Zunahme der Grenzflächenenergie aufgrund der Ausdehnung der Grenzfläche ist höher als die positive Entropie der Dispersion). Die Emulsion wird also nur in Anwesenheit eines Emulgators kinetisch stabil. Dieser erzeugt durch die abstoßende Wechselwirkung, welche die Van-der-Waals-Anziehung überwindet, eine Energiebarriere. Diese Energiebarriere verhindert den Zerfall der Emulsion durch Ausflockung oder Koaleszenz. Je höher die Energiebarriere ist, desto länger ist die Emulsion haltbar. Um den Prozess der Emulgierung zu verstehen, muss man den Prozess der Verformung von Tröpfchen und deren Aufspaltung in kleinere Tröpfchen berücksichtigen. Ein wichtiger Aspekt, der dabei beachtet werden muss, ist der Laplace-Druck des Tropfens (der durch $2\gamma/R$ gegeben ist, wobei γ die Grenzflächenspannung und R der Tropfenradius ist). Bei einer Verformung des Tropfens erhöht sich der Laplace-Druck und es muss Energie aufgewendet werden, um diesen Druckanstieg zu überwinden. Tenside spielen bei der Emulsionsbildung eine wichtige Rolle, indem sie die Grenzflächenspannung senken. Außerdem verhindert das Tensid die Koaleszenz der Tropfen, indem es eine Grenzflächenspannung und Gibbs-Elastizität erzeugt. Die Tensidmoleküle diffundieren in den unbedeckten Bereich der Grenzfläche und nehmen dabei Flüssigkeit mit, wodurch eine Verdünnung und ein Aufbrechen der Flüssigkeit zwischen den Tröpfchen verhindert wird (Marangoni-Effekt). Dadurch wird die Koaleszenz der Tröpfchen während der Emulgierung verhindert. Es ist wichtig, den Prozess der Adsorption von Tensiden unter dynamischen und Gleichgewichtsbedingungen zu betrachten. Für die Emulgierung können verschiedene Methoden angewandt werden, vor allem kommen Hochgeschwindigkeitsrührer (Rotor-Stator-Mischer), Homogenisatoren und Ultraschalltechniken zum Einsatz. Für die Auswahl des Emulgators können mehrere halbempirische Methoden angewandt werden, von denen das hydrophil-lipophile Gleichgewicht (HLB) und das Prinzip der Phaseninversionstemperatur in der Praxis am häufigsten verwendet werden. Eine quantitativerere Methode für die Emulgatorauswahl ist das Konzept des Kohäsionsenergieverhältnisses (CER), das die verschiedenen Wechselwirkungen berücksichtigt, die zwischen dem lipophilen Teil des Tensids auf der Ölseite und dem hydrophilen Teil des Moleküls auf der Wasserseite auftreten. Ein weiteres nützliches Konzept für die Emulgatorauswahl ist das Konzept der kritischen Packungsparameter, das die Form des Tensidmoleküls und das Verhältnis zwischen der Querschnittsfläche des lipophilen Teils des Moleküls und der hydrophilen Kopfgruppe beschreibt. Die verschiedenen Prozesse der Emulsionszersetzung, nämlich Aufrahmung

oder Sedimentation, Ausflockung, Ostwald-Reifung, Koaleszenz und Phasenumkehr, müssen auf einer grundlegenden Ebene betrachtet werden, wobei die verschiedenen Methoden zur Verhinderung jedes dieser Zersetzungssprozesse hervorgehoben werden. Aufrahmung oder Sedimentation ist das Ergebnis der Schwerkraft, wenn die Gravitationskraft (die durch das Produkt aus Masse und Erdbeschleunigung gegeben ist) die Brownsche Diffusion (gegeben durch kT , wobei k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur ist) übersteigt. Es gibt Theorien zur Berechnung der Aufrahmungs- oder Sedimentationsrate in sehr verdünnten Emulsionen (mit einem Volumenanteil $\phi \leq 0,01$) und mäßig konzentrierten Emulsionen ($0,2 > \phi > 0,01$). Bei stärker konzentrierten Emulsionen ($\phi > 0,2$) ist die Aufrahmungs- oder Sedimentationsrate eine komplexe Funktion des Volumenanteils, und es stehen nur halbempirische Gleichungen zur Beschreibung der Rate in solchen konzentrierten Emulsionen zur Verfügung. Zur Verhinderung von Aufrahmung oder Sedimentation gibt es zwei Hauptmethoden: (1) Verringerung der Tröpfchengröße ($R < 100$ nm), so dass die Brownsche Diffusion die Schwerkraft überwindet. (2) Zusatz von Verdickungsmitteln (meist hochmolekulare Polymere), die eine hohe Viskosität bei sehr niedrigen Scherraten (Rest- oder Null-Scher-Viskosität $\eta(0)$) und eine niedrige Viskosität bei hohen Scherraten (scherverdünnende Systeme) erzeugen. Die hohe $\eta(0)$ verringert die Aufrahmungs- oder Sedimentationsrate, die gegen null gehen kann. Die Ausflockung von Emulsionen kann durch die Einführung einer starken Abstossungsenergie verhindert werden. Letztere kann durch elektrostatische Abstößung, z. B. in Gegenwart eines ionischen Tensids, und/oder sterische Abstößung in Gegenwart adsorbiert nichtionischer oder polymerer Tenside erzeugt werden. Die Ostwald-Reifung ergibt sich aus dem Unterschied in der Löslichkeit zwischen kleinen und großen Tröpfchen. Die kleineren Tröpfchen haben eine höhere Löslichkeit als die größeren. Bei der Lagerung findet eine molekulare Diffusion der Öl moleküle von den kleineren zu den größeren Tröpfchen statt. Mit der Zeit verschiebt sich die Verteilung der Tröpfchengröße zu größeren Werten. Diese größeren Tröpfchen begünstigen das Aufrahmen oder die Sedimentation, die Ausflockung und die Koaleszenz. Die Ostwald-Reifung kann durch die Zugabe eines geringen Prozentsatzes hoch unlöslicher Öle (z. B. Squalan) und die Modifizierung des Grenzflächenfilms durch Erhöhung der Gibbs-Elastizität verringert werden. Koaleszenz entsteht durch die Verdünnung und Unterbrechung des Flüssigkeitsfilms zwischen den Tröpfchen bei ihrer Annäherung, in einer Cremeschicht, in einer Flockenbildung oder während der Brownschen Kollision. Ein nützliches Konzept zur Beschreibung des Koaleszenz-Prozesses wurde von Deryaguin eingeführt, der das Konzept des Trennungsdrucks $\pi(h)$ vorstellte. Letzterer ist einfach der Druckunterschied zwischen einem dünnen Film mit der Dicke h , $p(h)$, und dem eines unendlich dicken Films p_0 . $\pi(h)$ setzt sich aus drei Beiträgen zusammen, einem anziehenden Term, π_{VDW} (der negativ ist) und zwei abstoßenden Termen, nämlich dem elektrostatischen π_E und dem sterischen π_S , die beide positiv sind. Um einen stabilen Film $\pi_E + \pi_S \gg \pi_{VDW}$ zu erhalten, kann man gemischte Tensidfilme, lamellare flüssigkristalline Phasen oder polymere Tenside verwenden. Es gibt zwei Arten der Phaseninversion: (1) katastrophale Inversion, z. B. durch Erhöhung des Volumenanteils der dispersen Phase über einen kritischen Wert (in der Regel über 0,6

bis 0,7). (2) Übergangsinvolution durch Änderung der Emulsionsbedingungen, z. B. durch Erhöhung der Temperatur und/oder Zugabe eines Elektrolyten. Leider gibt es keine Theorie, die die Phaseninvolution auf fundamentaler Ebene erklären kann, und es müssen Methoden angewandt werden, um sie zu verhindern.

Das Buch ist wie folgt gegliedert: Kapitel 1 gibt eine allgemeine Einführung, beginnend mit einer Definition von Emulsionen und einer Beschreibung der Rolle des Emulgators. Die Klassifizierung von Emulsionen kann auf der Grundlage der Art des Emulgators oder der Struktur des Systems erfolgen. Es wird eine kurze Beschreibung der allgemeinen Instabilitätsprobleme bei Emulsionen gegeben: Aufrahmung/Sedimentation, Ausflockung, Ostwald-Reifung, Koaleszenz und Phaseninvolution. Kapitel 2 beschreibt die Thermodynamik der Emulsionsbildung und -zersetzung. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik wird auf die Emulsionsbildung angewandt, nämlich das Gleichgewicht von Energie und Entropie und die nicht-spontane Bildung von Emulsionen. Der Zerfall der Emulsion durch Ausflockung und Koaleszenz in Abwesenheit eines Emulgators wird beschrieben. Anschließend wird die Rolle des Emulgators bei der Verhinderung von Ausflockung und Koaleszenz dargestellt, indem eine Energiebarriere geschaffen wird, die aus den Abstoßungsenergien zwischen den Tröpfchen resultiert. Kapitel 3 beschreibt die Wechselwirkungskräfte zwischen Emulsionströpfchen. Zunächst wird die Van-der-Waals-Anziehung und ihre Abhängigkeit von der Tröpfchengröße, der Hamaker-Konstante und dem Abstand zwischen den Tröpfchen dargestellt. Anschließend wird die elektrostatische Abstoßung, die sich aus dem Vorhandensein elektrischer Doppelschichten ergibt, und ihre Abhängigkeit vom Oberflächenpotenzial (oder Zeta-Potenzial) und der Konzentration und Wertigkeit des Elektrolyten analysiert. Die Kombination der Van-der-Waals-Anziehung mit der Doppelschichtabstoßung bildet die Grundlage der Theorie der Kolloidstabilität. Die sterische Abstoßung, die sich aus der Anwesenheit adsorbiertener nichtionischer Tenside und Polymere ergibt, wird vorgestellt. Die Kombination der Van-der-Waals-Anziehung mit der sterischen Abstoßung und die Theorie der sterischen Stabilisierung werden auf einer grundlegenden Ebene beschrieben. In Kapitel 4 wird die Adsorption von Tensiden an der Öl/Wasser-Grenzfläche erläutert. Die thermodynamische Analyse der Adsorption von Tensiden und die Gibbs'sche Adsorptionsisotherme werden beschrieben. Es folgen die Berechnung der Tensidsorptionsmenge und der Fläche pro Tensidmolekül an der Grenzfläche. Die verschiedenen experimentellen Techniken zur Messung der Grenzflächenspannung werden ebenfalls vorgestellt. Kapitel 5 beschreibt den Mechanismus der Emulgierung und die Rolle des Emulgators. Die Faktoren, die für die Verformung der Tröpfchen und ihr Auseinanderbrechen verantwortlich sind, werden auf einer grundlegenden Ebene beschrieben. Die Rolle der Tenside bei der Verhinderung der Koaleszenz während der Emulgierung wird anhand der Gibbs'schen Dilatationselastizität und des Marangoni-Effekts gezeigt. Kapitel 6 enthält eine kurze Beschreibung von Emulgiermethoden, nämlich Rohrströmung, statische Mischer und Hochgeschwindigkeitsrührer (Rotor-Stator-Mischer). Die Definition von laminarer und turbulenter Strömung wird mit Hilfe der Reynolds-Zahl beschrieben. Andere Emulgierverfahren wie die

Membranemulgierung, Hochdruckhomogenisatoren und Ultraschallverfahren werden ebenfalls kurz vorgestellt. Kapitel 7 beschreibt dann die verschiedenen Methoden, die zur Auswahl von Emulgatoren angewendet werden können. Eine Darstellung des hydrophil-lipophilen Gleichgewichts (HLB) und seine Anwendung bei der Auswahl von Tensiden wird dabei ergänzt von Methoden zur Berechnung der HLB-Werte und den Auswirkungen der Art der Ölphase. Die Methode der Phaseninversionstemperatur (PIT) zur Emulgatorauswahl wird beschrieben, gefolgt von der Methode des Kohäsionsenergieverhältnisses. Die letzte Methode zur Emulgatorauswahl stellt dann das Konzept der kritischen Packungsparameter dar. Kapitel 8 beschreibt den Prozess der Aufrahmung/Sedimentation von Emulsionen und dessen Verhinderung. Die treibenden Kräfte für die Aufrahmung/Sedimentation, d. h. die Wirkung der Schwerkraft, der Tröpfchengröße und des Dichteunterschieds zwischen der Öl- und der kontinuierlichen Phase, werden vorgestellt. Anschließend wird die Rate der Aufrahmung/Sedimentierung in verdünnten Emulsionen berechnet und der Einfluss einer Erhöhung des Volumenanteils der dispersen Phase auf die Aufrahmungs-/Sedimentierungsrate untersucht. Die Verringerung der Aufrahmung/Sedimentation wird im Hinblick auf das Gleichgewicht der Dichte der beiden Phasen, die Verringerung der Tröpfchengröße und die Wirkung der Zugabe von Verdickungsmitteln beschrieben. Kapitel 9 befasst sich mit dem Prozess der Ausflockung von Emulsionen und ihrer Verhinderung. Die Faktoren, die die Ausflockung beeinflussen, werden vorgestellt, gefolgt von der Berechnung der schnellen und langsamen Ausflockungsrate. Dies führt zur Definition des Stabilitätsverhältnisses und seiner Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration und der Wertigkeit. Die kritische Koagulationskonzentration wird definiert und ihre Abhängigkeit von der Elektrolytvalenz aufgezeigt. Kapitel 10 stellt den Prozess der Ostwald-Reifung vor und zeigt Möglichkeiten für seine Reduzierung. Die Faktoren, die für die Ostwald-Reifung verantwortlich sind, werden anhand des Unterschieds in der Löslichkeit zwischen kleinen und großen Tropfen und der Anwendung der Kelvin-Gleichung beschrieben. Anschließend wird die Rate der Ostwald-Reifung berechnet und experimentell bestimmt. Die Verringerung der Ostwald-Reifung durch Einarbeitung einer kleinen Menge hochunlöslichen Öls und durch die Verwendung stark adsorbierter polymerer Tenside sowie die Erhöhung der Gibbs-Elastizität werden beschrieben. Kapitel 11 befasst sich mit dem Prozess der Emulsionskoaleszenz und seiner Verhinderung. Die treibende Kraft für die Koaleszenz von Emulsionen wird in Form von Verdünnung und Unterbrechung des Flüssigkeitsfilms zwischen den Tröpfchen beschrieben. Das Konzept des Trennungsdrucks zur Verhinderung der Koaleszenz wird analysiert. Es folgen die Methoden, die zur Verringerung oder Beseitigung der Koaleszenz angewandt werden können, nämlich die Verwendung gemischter Tensidfilme, die Verwendung lamellarer flüssigkristalliner Phasen und die Verwendung von polymeren Tensiden. Kapitel 12 beschreibt den Prozess der Phaseninversion und ihre Verhinderung. Es wird zwischen katastrophaler und vorübergehender Phaseninversion unterschieden, wobei der Einfluss des dispersen Volumenanteils und des HLB-Werts des Tensids besonders berücksichtigt wird. Es werden die für die Phaseninversion verantwortlichen Faktoren erläutert. Kapitel 13 gibt einen Überblick über die verschiedenen Methoden, die zur

Charakterisierung von Emulsionen eingesetzt werden können. Besonderes Augenmerk wird auf die Methoden zur Messung der Tröpfchengrößenverteilung gelegt, nämlich optische Mikroskopie und Bildanalyse, Phasenkontrast- und Polarisationsmikroskopie, Beugungsmethoden, konfokale Lasermikroskopie und Rückstreumethoden. In Kapitel 14 werden einige industrielle Anwendungen von Emulsionen beschrieben, mit besonderem Augenmerk auf Lebensmittel, Pharmazie, Kosmetika, Agrochemikalien, Walzöle und Schmiermittel.

Anhand der obigen Beschreibungen wird deutlich, dass dieses Buch ein breites Spektrum an Themen zur Emulsionsbildung und -stabilität sowie zur Anwendung von Emulsionen abdeckt. Die verschiedenen grundlegenden Aspekte, die bei den verschiedenen Zerfallsprozessen von Emulsionen eine Rolle spielen, werden umfassend analysiert. Es werden auch die Aspekte der Emulsionsherstellung und deren Charakterisierung beleuchtet. Darüber hinaus beschreibt das Buch die verschiedenen Methoden, die zur Verhinderung aller Zersetzungsprozesse von Emulsionen angewendet werden können. Es ist zu hoffen, dass dieses Buch eine große Hilfe für Emulsionsforscher sowohl in der Wissenschaft als auch in der Industrie sein wird. Es wird auch für Doktoranden, die in diesem Forschungsbereich tätig sind, äußerst wertvoll sein. Es wäre auch sehr hilfreich für Forscher, die in dieses Forschungsgebiet einsteigen wollen.

März 2016

Tharwat Tadros

