

Bestimmung der Emulgiereffektivität von Emulgatoren

am Beispiel der Scheibenemulgierung und Hochdruckhomogenisierung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem

Zentrum für Ingenieurwissenschaften
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
als organisatorische Grundeinheit für Forschung und Lehre im Range einer Fakultät
(§ 75 Abs. 1 HSG LSA, § 19 Abs. 1 Grundordnung)

von

Sandra Petersen

geb. am 16. April 1984 in Halle (Saale)

Gutachter

1. Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Joachim Ulrich

2. Prof. Dr.-Ing. Ulrich Teipel

Tag der mündlichen Verteidigung: 23.03.2012

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner dreijährigen Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität, am Institut für Thermische Verfahrenstechnik.

Vorab möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Ulrich für die Möglichkeit zur Promotion, die Anregungen und Diskussionen und auch für das Vertrauen für zukünftige Projekte bedanken. Zusätzlich danke ich Prof. Teipel für das Erstellen des Zweitgutachtens und die Teilnahme an meiner Verteidigung, dies hat einen zügigen Abschluss erst ermöglicht.

Ich bedanke mich bei meinen Diplomstudenten Li Yiji, Sandra Günther, Li Ting und Hou Xiaoyan und den Schülerpraktikanten Luise und Anne. Ihre Arbeiten trugen sehr stark zu dem Gelingen dieser Arbeit bei.

Aber vor allem möchte ich der Arbeitsgruppe TVT, im Speziellen Helmut, Kesarin, Lydia, Steffi, Patrick, Javed, Kyeong-Sill, Claudia M, Isabell, Viviana, Essa und Yong danken. Dazu gehört natürlich auch Dan, bei ihm möchte ich mich jedoch besonders herzlich für die intensiven 1/r-Diskussionen und den ganzen anderen Spaß bedanken. Aber mein allergrößter Dank gilt Anke, Robert und Caner, da sie mir eine großartige und unvergessliche Zeit an der TVT voll mit wissenschaftlichen Diskussionen und jeder Menge Spaß ermöglicht haben.

Kai Urban von DSM Nutritional Products möchte ich dafür danken, dass er mir vor allem zu Beginn mit Rat und Tat zur Seite stand. Er ermöglichte mir durch Diskussionen und das Bereitstellen von Materialien einen optimalen Einstieg in meine Arbeit.

Ich bedanke mich auch bei meiner Familie, vor allem meinen Eltern sowie Bianca und André für die Unterstützung bei dem für sie doch so großen Unbekannten. Besonderer Dank gilt natürlich meinem Freund Nico. Mit ihm konnte ich all die guten und auch nicht so guten Momente teilen und dank ihm war es mir möglich mich auf die wichtigen Dinge zu konzentrieren.

1. Einleitung	1
2. Grundlagen und Stand des Wissens	2
2.1 Emulsionen	2
2.2 Emulgatoren.....	4
2.2.1 Emulgatoren in Lösung.....	5
2.2.2 Adsorptionsmechanismen von Emulgatoren	8
2.3 Stabilisatoren	10
2.4 Herstellung von Emulsionen	11
2.4.1 Mechanismen zum Tropfenaufbruch	12
2.4.1.1 Tropfenaufbruch in laminarer Strömung.....	13
2.4.1.2 Tropfenaufbruch in turbulenter Strömung	14
2.4.1.3 Tropfenaufbruch durch Kavitation	15
2.4.2 Stabilisierung aufgebrochener Tropfen.....	17
2.4.2.1 Kurzzeitstabilität	17
2.4.2.2 Langzeitstabilität	19
2.5 Emulgierapparate.....	21
2.5.1 Dispergierscheiben.....	21
2.5.2 Hochdruckhomogenisatoren.....	23
2.5.3 Rotor-Stator Systeme	26
2.5.4 Membranemulgierung.....	28
2.5.5 Ultraschallmulgierung	29
2.6 Wertung des Stand des Wissens und Zielsetzung der Arbeit	30
3. Material und Methoden.....	32
3.1 disperse und kontinuierliche Phase	32
3.2 Emulgatoren und Stabilisatoren	32
3.2.1 Polysorbate	32
3.2.2 Cremophor EL	33
3.2.3 Natriumcaseinat.....	34
3.2.4 Pektin als Stabilisator	34
3.3 Emulgierung.....	35
3.3.1 Scheibenemulgierung.....	35
3.3.2 Hochdruckhomogenisierung.....	37
3.4 Analyseverfahren	38
3.4.1 Grenzflächenspannung	38
3.4.2 Viskosität	39
3.4.3 Tropfengrößenverteilung	40
3.4.4 Lichtmikroskopische Aufnahmen.....	41
3.5 Bestimmung der Emulgiereffektivität mittels Leitfähigkeitsmessung	41

4. Scheibenemulgierung.....	43
4.1 Darstellung der Ergebnisse der Scheibenemulgierung.....	43
4.1.1 Emulgierung mit Stabilisator und ohne Emulgator.....	43
4.1.2 Emulgierung mit Polysorbaten.....	48
4.1.3 Emulgierung mit Cremophor EL oder Natriumcaseinat	53
4.1.4 Stabilität der hergestellten Emulsionen	56
4.2 Diskussion der Ergebnisse der Scheibenemulgierung.....	58
4.2.1 Emulgierung ohne Emulgator	58
4.2.2 Emulgierung mit Emulgatoren	61
4.2.3 Stabilität der hergestellten Emulsionen	72
5. Hochdruckhomogenisierung.....	74
5.1 Darstellung der Ergebnisse der Hochdruckhomogenisierung	74
5.1.1 Emulgierung ohne Emulgatoren	74
5.1.2 Emulgierung mit Emulgatoren	75
5.1.3 Stabilität der hergestellten Emulsionen	79
5.2 Diskussion der Ergebnisse der Hochdruckhomogenisierung.....	81
5.2.1 Emulgierung ohne Emulgatoren	81
5.2.2 Emulgierung mit Emulgatoren	81
5.2.3 Stabilität der hergestellten Emulsionen	84
6. Bestimmung der Emulgiereffektivität mittels Leitfähigkeitsmessung	86
6.1 Darstellung der Ergebnisse.....	86
6.2 Diskussion der Ergebnisse.....	88
7. Schlussfolgerung.....	92
8. Zusammenfassung.....	96
9. Nomenklatur.....	98
10. Literaturverzeichnis	99

1. Einleitung

Emulsionen sind Flüssig-Flüssig-Dispersionen, welche in der Praxis in sehr vielen verschiedenen Bereichen vorkommen. In der pharmazeutischen Industrie werden Emulsionen eingesetzt, um Wirkstoffe sowie oral als auch topisch zu verabreichen. Aber auch in der Kosmetik-, Lebensmittel- sowie der Lack-, Metall und Asphaltindustrie gibt es Anwendungsbeispiele für Emulsionen. Zur Herstellung von Emulsionen stehen verschiedene Emulgierapparate zur Verfügung. Diese unterscheiden sich im Energieeintrag und in der Art der tropfenzerkleinernden Kräfte. Die resultierende Tropfengröße der dispersen Phase ist ein entscheidender Parameter zur Charakterisierung von Emulsionen. Einerseits beeinflusst die Tropfengröße die Langzeitstabilität und andererseits ist es auch bedeutend für die Anwendung von Emulsionen wie klein die Tropfen sind. Vor allem in der pharmazeutischen Industrie sind Tropfengrößen kleiner als 1 μm sehr wichtig, da die Bioverfügbarkeit in solchen Zubereitungen stark verbessert wird. Aber es sind auch Anwendungen auf dem Markt, bei denen die Tropfengröße nicht von großer Bedeutung sind.

Zur Stabilisierung von Emulsionen werden Zusatzstoffe verwendet, welche verhindern sollen, dass sich die Tropfengröße über einen längeren Zeitraum erhöht oder die zwei Phasen sich durch Sedimentation oder Aufrahmen auftrennen. Die wichtigsten Zusätze sind dabei Emulgatoren, die durch Herabsetzen der Grenzflächenspannung den Tropfenaufbruch verbessern und durch Ausbildung eines Grenzflächenfilmes das Zusammenfließen von zwei Tropfen hemmen. Die Auswahl der Art und Menge eines Emulgators beruht in der Praxis meist auf langjährigen Erfahrungen, so dass häufig nicht der geeignetste Emulgator oder eine unnötig hohe Menge an Emulgator verwendet wird. Aktuell jedoch entwickelt sich ein Trend zu natürlichen Produkten mit niedrigem Emulgatorgehalt bis hin zum Verzicht auf künstliche Zusatzstoffe vor allem in Bezug auf Ernährung und Kosmetik.

In dieser Arbeit wird die Emulgatoreffektivität von unterschiedlichen Emulgatoren am Beispiel der Scheibenemulgierung und Hochdruckhomogenisierung bestimmt. Dabei wird der Fokus auf die Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers gelegt. Anhand dieser Ergebnisse soll gezeigt werden, welcher Typ und welche Menge an Emulgator für bestimmte Anwendungen geeignet ist. Dies soll in Form eines Entscheidungsbaums erfolgen, welche hauptsächlich dafür genutzt werden kann einen geeigneten Emulgator (Art und Menge) für ein neues Produkt zu finden.

2. Grundlagen und Stand des Wissens

2.1 Emulsionen

Emulsionen bestehen aus mindestens zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten, meist Wasser und Öl. Eine der beiden Flüssigkeiten, die als disperse Phase bezeichnet wird, liegt in Form von Tropfen feinverteilt in der anderen flüssigen Phase, auch kontinuierliche Phase genannt, vor. Allgemein gilt, je kleiner die Tropfen der dispersen Phase sind, desto höher ist die Qualität und Stabilität der Emulsion.

Die Art der dispersen Phase unterscheidet dabei die Emulsionen (siehe Abbildung 2-1). Einfache Emulsionen bestehen aus zwei Phasen, wobei bei einer Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W) die lipophile (ölige) Flüssigkeit feinverteilt in einer wässrigen Flüssigkeit (kontinuierliche Phase) vorliegt. Genau umgekehrt verhält es sich bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O), bei der Wasser die disperse Phase und Öl die kontinuierliche Phase darstellt. Selbst eine Öl-in-Öl-Emulsion ist nicht ausgeschlossen. Diese kommt selten vor, da die meisten organischen Lösungsmittel sich durch hohe Mischbarkeit untereinander auszeichnen, jedoch gibt es spezielle Fälle wie polymerische Öl-in-Öl Emulsionen [Mol65, Her01]. Neben den einfachen Emulsionen gibt es auch mehrfache oder multiple Emulsion, die vor allem in der pharmazeutischen Industrie bei der kontrollierten Wirkstofffreisetzung [Gen97, Jag97] und in der Polymerindustrie bei der In-situ-Emulsionspolymerisation [Max91, Xia03] von großer Bedeutung sind. Einfache Vertreter dieser Form von Emulsionen sind W/O/W und O/W/O-Emulsionen. Die äußere Phase ist je nach Art der multiplen Emulsion Wasser oder Öl und die disperse Phase besteht aus einer einfachen Emulsion.

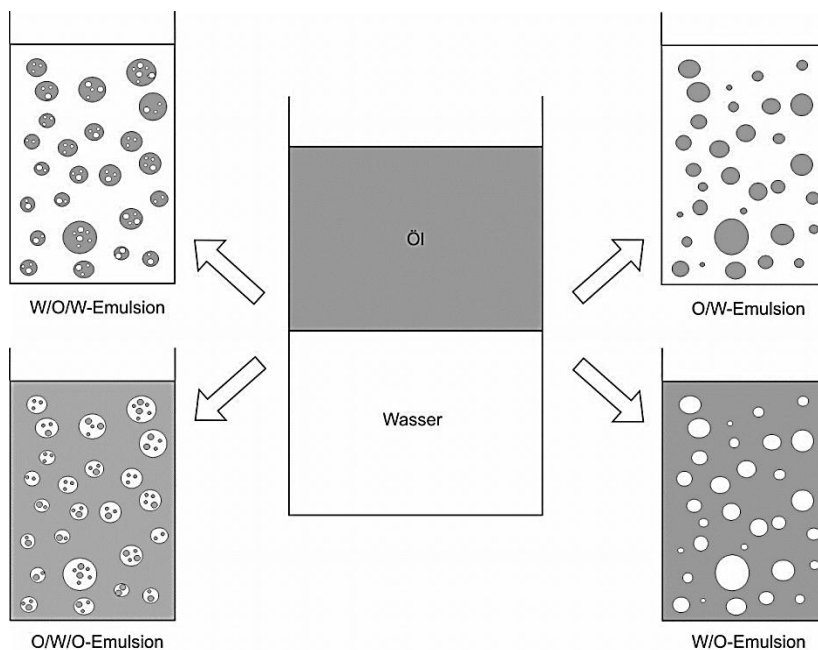


Abb. 2-1: Arten von Emulsionen

Die Art einer einfachen Emulsion wird durch das Volumenverhältnis der beiden Flüssigkeiten, die Reihenfolge der Zugabe der Phasen und durch die Eigenschaften des Emulgators bestimmt. Emulsionen sind kinetisch stabil, aber thermodynamisch instabil und würden sich nach Beenden des Mischens wieder in getrennte Schichten auftrennen. Die Zugabe von bestimmten Zusatzstoffen, wie z.B. Stabilisatoren, Emulgatoren und festen Partikeln ermöglicht es relativ stabile Tropfen zu bilden [Goo04a, Kos00, Mye06a].

Die Tropfengrößenverteilung ist ein wichtiger Parameter um Emulsionseigenschaften zu charakterisieren. Emulsionstropfendurchmesser liegen normalerweise in einer Größenordnung von 0,05 - 100 μm vor. Nanoemulsionen, auch Miniemulsionen genannt, haben eine Tropfengröße im Bereich von 50 - 200 nm, weshalb solche Emulsionen auch durchsichtig erscheinen und eine erhöhte Stabilität gegen Aufräumen und Sedimentation aufweisen [Sol05, Tad04]. Durchsichtig oder opaque erscheinen Dispersionen, wenn der Durchmesser der Partikel (hier Tropfen) kleiner ist, als die Wellenlänge des Lichtes. Sind Tropfen größer als die Wellenlänge des Lichtes erscheint die Emulsion milchig. Dies wird als Opazität bezeichnet. Man spricht von Makroemulsionen bei einem mittleren Tropfendurchmesser von bis zu 100 μm . Zusätzlich werden Makroemulsionen in feindispers ($< 1 \mu\text{m}$) und grobdispers ($> 1 \mu\text{m}$) eingeteilt. Allgemein sind alle Emulsionen thermodynamisch instabil und ihre Stabilität nimmt über die Zeit ab. Die einzige Ausnahme bilden Mikroemulsionen, die spontan entstehen und aus einer lipophilen und hydrophilen Phase, sowie einem Emulgator und Co-Emulgator bestehen. Wird die Mischung an Emulgatoren geschickt ausgewählt, so ist es möglich die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen nahezu gegen Null zu senken und somit Tropfengrößen von 10 - 150 nm [Chh95, Pau97] herzustellen. Im Gegensatz zu klassischen Emulsionen sind Mikroemulsionen transparent für das menschliche Auge, niedrig-viskos und thermodynamisch stabil [Bec88, Voi06].

Emulsionen finden breite Anwendung in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens. Nicht nur Lebensmittel wie Butter, Mayonnaise und Milch sind Emulsionen, sondern auch kosmetische Formulierung, wie z.B. die Kühsalbe, Handcremes und verschiedene Lotionen, vereinen Wasser und Öl miteinander. In der pharmazeutischen Industrie unterscheidet man Emulsionen zur äußeren und zur peroralen Anwendung. In beiden Fällen werden hauptsächlich Öl-in-Wasser-Emulsionen angewendet, bei denen entweder die disperse Phase das wirksame Prinzip ist (z.B. parenterale Ernährung zur Kalorienzufuhr) oder öllösliche Wirkstoffe werden in die disperse Phase eingebracht. Dabei kann die Penetration durch die Haut bei dermalen Anwendung erhöht oder der Geschmack und die Bioverfügbarkeit von Problemwirkstoffen in peroralen Formulierungen verbessert werden. Weiterhin

kommen Emulsionen in der Lack- und Asphaltindustrie zum Einsatz [Bec66, Bee98, Voi06]. Zusätzlich werden Emulsionen eingesetzt, um das Kristallisationsverhalten von Fetten zu beeinflussen [Cha11, Iqb11].

2.2 Emulgatoren

Emulgatoren, eine Untergruppe der Tenside, spielen eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung von Emulsionen. Bei Tensiden handelt sich um grenzflächenaktive Substanzen, da sie sowohl aus hydrophilen als auch lipophilen Gruppen bestehen (siehe Abbildung 2-2). Die lipophile Gruppe, welche linear oder verzweigt sein kann, wechselwirkt nur sehr schwach mit Wassermolekülen in der wässrigen Umgebung. Die polare Kopfgruppe interagiert dagegen sehr stark durch Dipol-Dipol-, bzw. Ion-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser [Tad84].

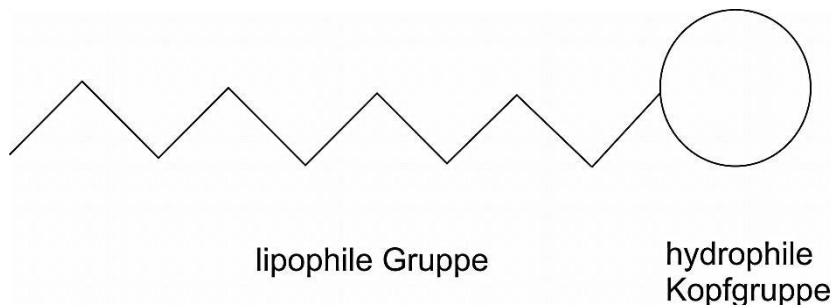


Abb. 2-2: Schematischer Aufbau eines Emulgatormoleküls

Abhängig von der Art der hydrophilen Kopfgruppe werden Emulgatoren in verschiedene Gruppen eingeteilt. Emulgatoren lassen sich nach ihrem Ladungszustand in anionische, kationische, amphotere, welche sowohl positiv als auch negativ geladene Gruppen tragen, und nichtionische Emulgatoren klassifizieren. Anionische Emulgatoren können Alkaliseifen wie Natriumpalmitat sowie Alkalisulfate wie Natriumdodecylsulfat oder Natriumcetylstearylsulfate sein. Ein gängiges Beispiel bei den kationischen Emulgatoren stellt Cetylpyridiumchlorid, welches Desinfektionsmittel zur Anwendung im Mund- und Rachenraum verwendet wird, dar. Als häufig verwendeter natürlicher Emulgator, der amphotere Eigenschaften aufweist, kann Lecithin genannt werden. Amphoter bedeutet hierbei, dass das Molekül ein Zwitterion ist, welches positiv und negativ geladene Gruppen enthält. Zusätzlich gibt es eine große Anzahl an nichtionischen Emulgatoren, welche Fettalkohole, Sterole, Glycerolfettsäureester oder Sorbitanfettsäureester sein können. Der apolare Rest kann durch verschiedene Molekülgruppen, wie Kohlenwasserstoffketten, zyklischen Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffdoppelbindungen gebildet werden. Je nachdem wie groß der Anteil an hydrophilen bzw. lipophilen Molekülgruppen ist, sind Emulgatoren als Gesamtmolekül wasser- oder öllöslich.

Um Tenside nach ihren amphiphilen Eigenschaften zu kennzeichnen, wurde das HLB-System nach Griffin entwickelt; dabei steht HLB für Hydrophilic-Lipophilic-Balance. Bei diesem System wird jedem Tensid ein HLB-Wert zugeordnet, dieser wiederum ist ein Maßstab für die entsprechende Anwendung (siehe Tabelle 2-1).

Tab. 2-1: Anwendungsbereiche von Tensiden, Einteilung nach HLB-Wert [Bec66, Dör02]

HLB Bereich	Anwendung
1,5-3	Entschäumer
3-6	W/O-Emulgator
7-9	Netzmittel
8-18	O/W-Emulgator
13-15	Waschaktive Substanz
12-18	Lösungsvermittler

Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 3-6 sind als W/O-Emulgatoren einsetzbar und im Bereich von 8-18 können Emulgatoren zur Stabilisierung von O/W-Emulsionen verwendet werden [Voi06, Bec66]. Griffin hat zusätzlich eine Methode zur Bestimmung des HLB-Wertes von nichtionischen Tensiden entwickelt. Dabei wird der HLB-Wert aus dem hydrophoben Anteil im Molekül und der Gesamtmolekülmasse annähernd berechnet (Gleichung 2-1).

$$\text{HLB} = 20\left(1 - \frac{M_o}{M}\right) \quad (2-1)$$

Für ionische Tenside werden die HLB-Werte experimentell bestimmt und nachträglich an das Griffin-System angepasst.

2.2.1 Emulgatoren in Lösung

Aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften besitzen Emulgatoren die Fähigkeit in Lösung kolloidale Strukturen auszubilden. In Abbildung 2-3 ist das Verhalten von Emulgatormolekülen in wässriger Lösung dargestellt. Im folgenden Absatz wird das Verhalten von Emulgatormolekülen in wässrigen Lösungen und die Adsorption an der Wasser-Luft-Grenzfläche, auch als Wasseroberfläche bezeichnet, beschrieben.

Sobald Emulgatormoleküle in eine wässrige Umgebung eingebracht werden, diffundieren diese zur Wasseroberfläche, an welche die Emulgatormoleküle sofort adsorbieren. Nach Sättigung dieser Oberfläche konzentriert sich die Bulkphase mit Monomeren bis zum Erreichen der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC). Mizellen sind kleine Assoziate aus Emulgatormolekülen, die nahe der CMC aus weniger als 100 Monomeren bestehen. Die Größe der Mizellen liegt in diesem Fall

bei wenigen Nanometern und deren Erscheinung ist kugelförmig [Tan74]. Mit erhöhter Emulgatorkonzentration bilden sich die verschiedensten Strukturen, von stäbchenförmig bis hin zur Scheibenform. Wenn es sich um eine wässrige Lösung handelt, zeigt die hydrophile Kopfgruppe stets in Richtung wässriger Phase und die lipophilen Reste sind einander zugewandt. Das Innere einer Mizelle hat in diesem Fall ungefähr den Radius gleich der Länge der ausgestreckten Kohlenwasserstoffkette des Emulgators.

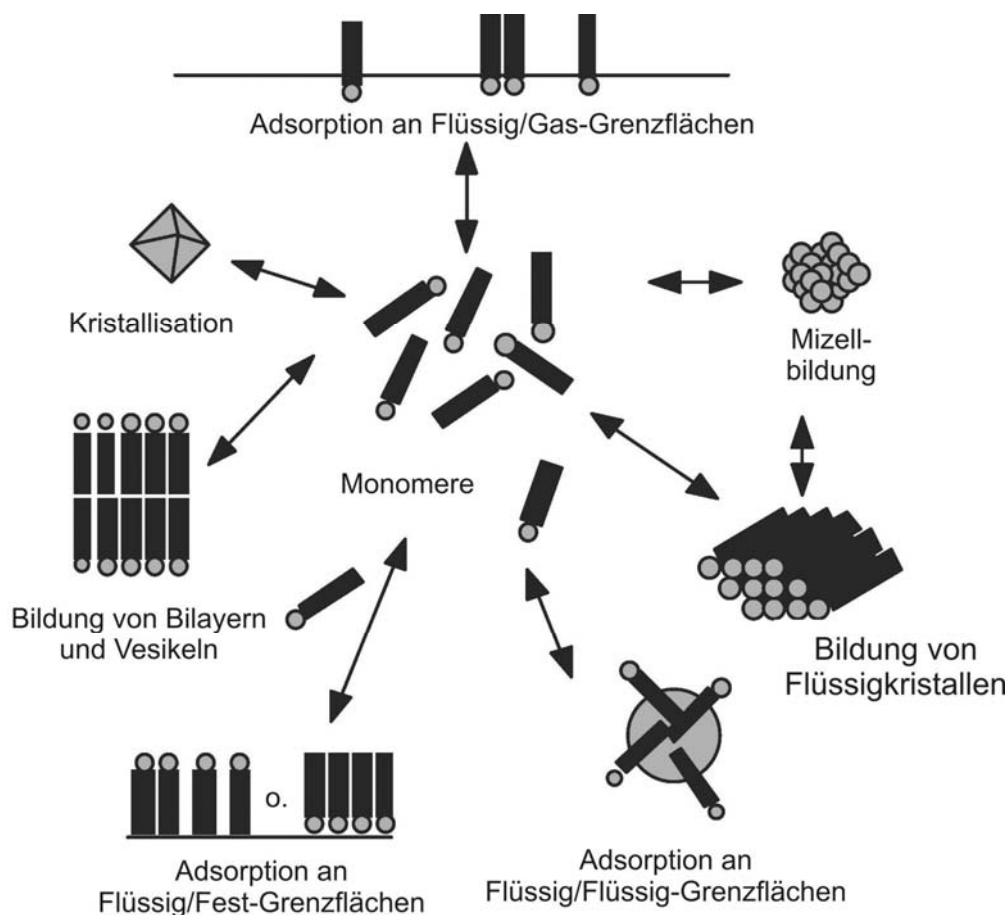


Abb. 2-3: Verhalten von Emulgatormolekülen in wässriger Lösung [Mye06b]

Die CMC spielt eine große Rolle bei der Reduktion der Oberflächenspannung. In dem Konzentrationsbereich bis zum Erreichen der CMC sinkt die Grenzflächenspannung stetig. Oberhalb der CMC lagern sich die Emulgatormoleküle zu thermodynamisch stabilen Mizellen zusammen. Diese gebundenen Moleküle stehen im ständigen Austausch mit in der Lösung verbleibenden Monomeren. Die Konzentration an Monomeren nimmt oberhalb der CMC kaum noch zu, was dazu führt, dass mit weiterem Anstieg der Emulgatorkonzentration die Oberflächenspannung nahezu konstant bleibt (siehe [Abbildung 2-4](#)). Mizellen dienen als Depot für Monomere, denn müssen diese die Bulkphase aufgrund von Adsorption an der Grenzfläche verlassen, werden durch den Zerfall von Mizellen neue Monomere bereitgestellt [Ros04, Mye06b, Goo04b].

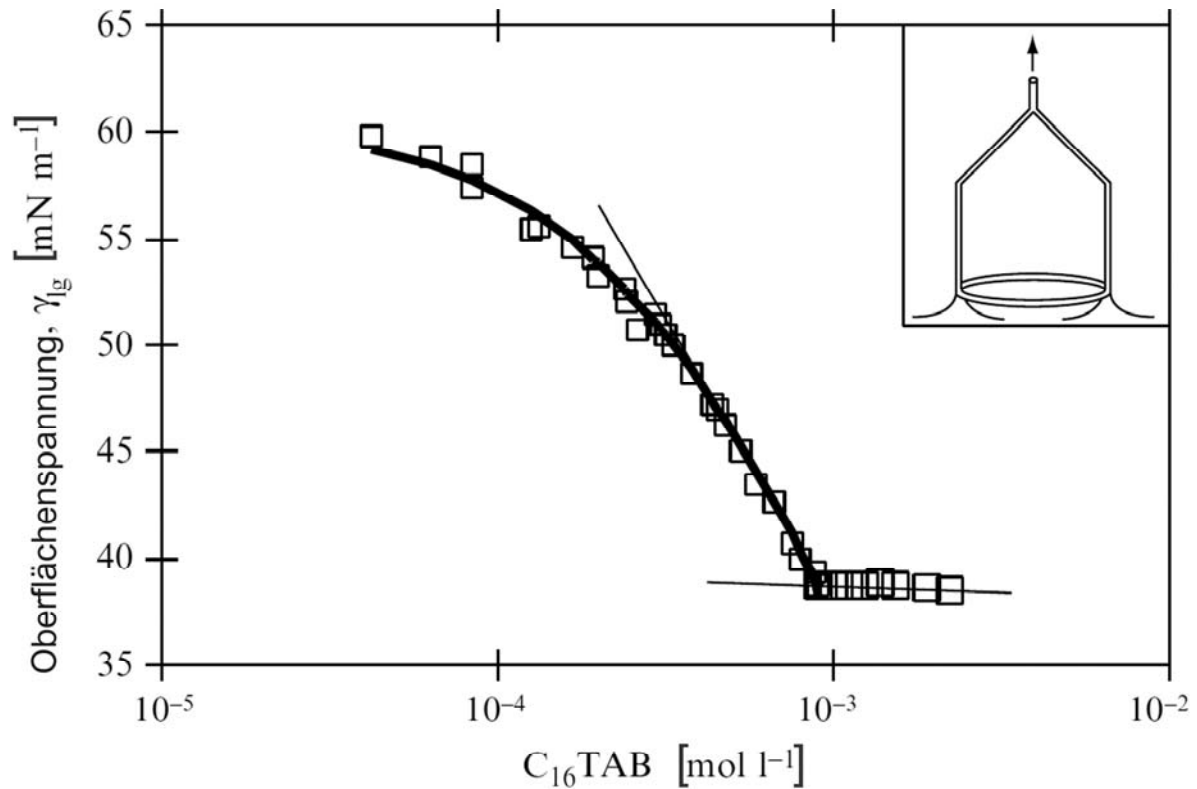


Abb. 2-4: Verlauf der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Emulgatorkonzentration am Beispiel von Hexadecyltrimethylammoniumbromid [Goo04]

Ab einer bestimmten Konzentration, welche von der Art des Emulgators abhängt, schließen sich Mizellen zusammen zu einer Anzahl an geometrischen Anordnungen, die als lyotrope Flüssigkristalle bezeichnet werden. Solche Aggregationen sind selbst-organisierend und besitzen einen molekularen Ordnungsgrad vergleichbar mit Feststoffen, aber die Beweglichkeit (Viskosität) von Flüssigkeiten. Kugelmizellen, die entstehen, wenn die Konzentration des Emulgators nahe der CMC ist, formen kubische Flüssigkristalle (4). Stäbchenmizellen aggregieren zu hexagonalen lyotropen Phasen (5) und Scheibenmizellen können lamellare Phasen (3) bilden (siehe Abbildung 2-5) [Ros04, Les06, Tad84].

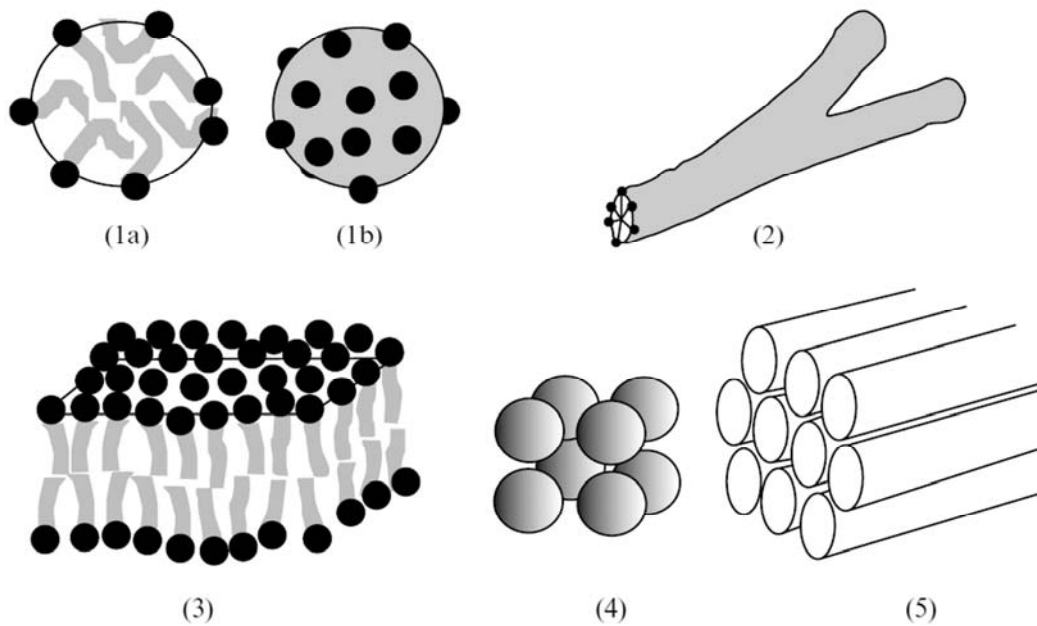


Abb. 2-5: Beispiele lyotroper Flüssigkristalle, (1a) Mizellquerschnitt, (1b) Mizelle, (2) wurmförmige Mizellen, (3) lamellare Phase, (4) kubische Phase (5), hexagonale Phase [Goo04c]

2.2.2 Adsorptionsmechanismen von Emulgatoren

Aufgrund ihrer amphiphilen chemischen Eigenschaften ist es Emulgatoren möglich an der Grenzfläche zwischen Öl- und Wasserphase zu adsorbieren. Durch Anlagerung an die Grenzfläche wird die Grenzflächenspannung und gleichzeitig die Energie, die zur Deformation von z.B. Öltröpfen benötigt wird, herabgesetzt. Dies erleichtert den Tropfenaufbruch der dispersen Phase. Außerdem stabilisieren Emulgatoren neugebildete Tropfen gegen erneutes Zusammenfließen.

Während der Emulgierung wird durch Tropfenaufbruch neue Grenzfläche geschaffen. Der Prozess der Adsorption an der neugeschaffenen Grenzfläche wird in folgende Einzelschritte unterteilt [Eas00]:

- Diffusion von Monomeren von der Bulkphase in die Unterschicht (Subsurface); von der Unterschicht aus findet die Anlagerung an die Grenzfläche statt
- Adsorption an der Grenzfläche
- Erreichen der optimalen Orientierung zur Adsorption

Die Adsorption stellt einen dynamischen Prozess dar, dabei stehen Adsorption und Desorption im Gleichgewicht. Durch Erzeugen neuer Grenzfläche wird das Gleichgewicht gestört und Richtung Adsorption verschoben. Es kommt zu einem Adsorptionsfluss von Monomeren aus der Bulkphase zur Grenzfläche.

Es sind zwei Modelle zur Darstellung dieses Adsorptionsprozesses beschrieben: 1) diffusionskontrolliert und 2) gekoppeltes Kinetik-Diffusions-Modell.

Bei der diffusionskontrollierten Adsorption findet die Anlagerung an die Grenzfläche schnell und ohne Behinderung statt, so dass der gesamte Prozess von der Diffusionsgeschwindigkeit, mit der sich die Monomere von der Bulkphase zur Grenzfläche bewegen, bestimmt wird [Liu06]. Das gemischte Modell betrachtet die Adsorption an der Grenzfläche differenziert. Durch verschiedene Barrieren, z.B. erhöhter Oberflächendruck, bereits besetzte Adsorptionsflächen und sterische Einschränkungen, kann die Adsorption verlangsamt werden. Hier ist der Prozess der reinen Adsorption geschwindigkeitsbestimmend. Man geht davon aus, dass zu Beginn der Adsorption der Prozess diffusionskontrolliert abläuft, da die neu geschaffene Grenzfläche noch nahezu unbesetzt ist und somit kaum Barrieren zur Adsorption vorhanden sind. Nach der teilweisen Grenzflächenbesetzung ändert sich die Kinetik zu dem gekoppelten Kinetik-Diffusions-Modell [Eas00, Tei00, Tad83].

Ein weiterer Faktor, der Einfluss auf die Adsorptionsrate und –geschwindigkeit hat, ist die Mizellisierung. Auch zwischen der Konzentration der Monomere und der Mizellen besteht ein Gleichgewicht. Werden Monomere aus der Bulkphase entfernt, um für die Adsorption zur Verfügung zu stehen, dann werden neue Monomere durch den Zerfall von Mizellen bereitgestellt (siehe [Abbildung 2-6](#)). Das Auflösen von Mizellen kostet zusätzlich Zeit, so dass die Adsorptionsgeschwindigkeit weiter herabgesetzt wird [Sha96].

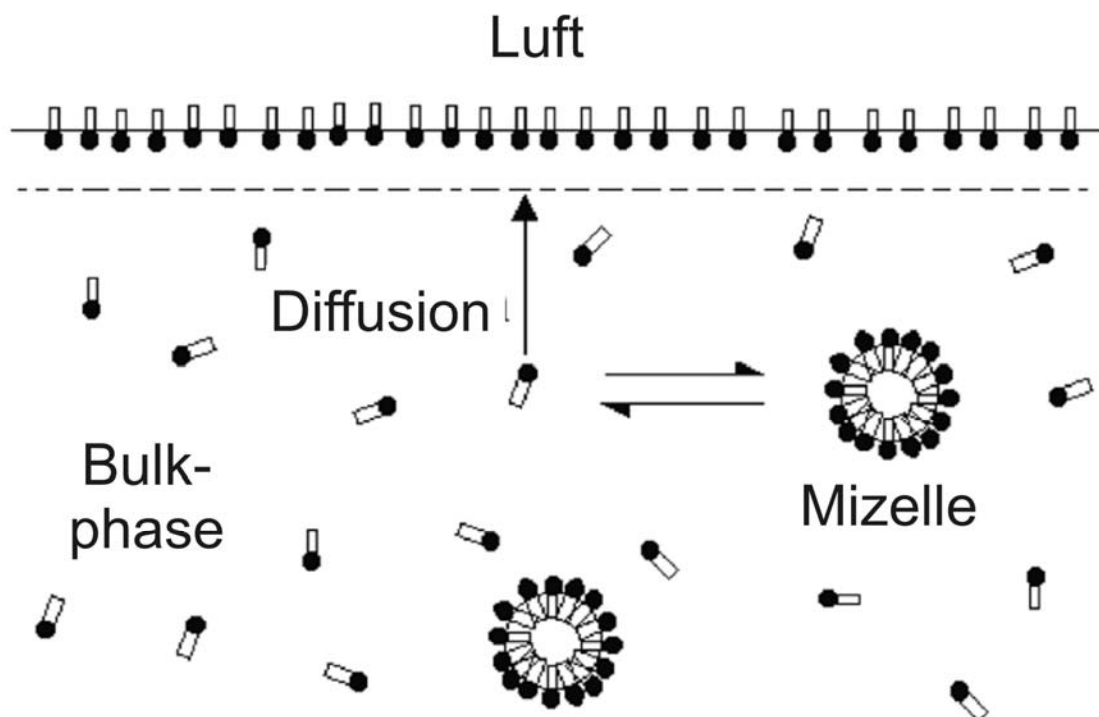


Abb. 2-6: Mizellbildungs- und Diffusionsprozess [Liu06]

Dieser Adsorptionsprozess von Emulgatoren wird auch als Grenzflächenbesetzungskinetik bezeichnet. Die Grenzflächenbesetzung ist von großer Bedeutung für den Emulgierprozess, vor allem für die Stabilisierung von neu geschaffener Grenzfläche. Je schneller die Emulgatormoleküle an die Grenzfläche diffundieren und an diese adsorbieren, desto effektiver können die Tropfen gegen erneutes Zusammenfließen stabilisiert werden.

2.3 Stabilisatoren

Die Stabilisierung von Emulsionen kann neben der Bildung eines Grenzflächenfilms mittels Emulgator auch auf andere Weise erfolgen. Emulsionen sind stabil, wenn zwischen den Tropfen ausreichend hohe Abstoßungskräfte wirken oder wenn die Beweglichkeit der Tropfen stark eingeschränkt ist. Dies kann durch folgende Methoden ermöglicht werden:

- Viskositätserhöhung der kontinuierlichen Phase
- Stabilisierung durch feste Partikel
- Stabilisierung durch sterische Behinderung
- Stabilisierung durch elektrische Doppelschichten

Durch eine Erhöhung der Viskosität der kontinuierlichen Phase wird die Beweglichkeit der Tropfen und somit die Sedimentation und Annäherung der Tropfen reduziert. Dadurch kommt es zur Stabilisierung der Emulsion gegen Koaleszenz und Sedimentation. Die Sedimentationsgeschwindigkeit von Tropfen in Emulsionen kann durch das Stokessche Gesetz beschrieben werden [Che55]:

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho_1 - \rho_2) g}{\eta} \quad (2-2)$$

Die Sedimentation ist abhängig von der Dichtedifferenz zwischen der äußeren und inneren Phase ($\Delta\rho$), dem Tropfenradius (r_0) und von der Viskosität der äußeren Phase (η). In diesem physikalischen Gesetz ist vorausgesetzt, dass die äußere Phase eine newtonsche Flüssigkeit darstellt. Hauptsächlich werden Hydrokolloide als Viskositätserhöher eingesetzt. Beispiele in der Lebensmittelindustrie sind natürlich vorkommende Polysaccharide (Pektin, Stärke) und halbsynthetisch hergestellte Polysaccharide (Cellulosederivate) [Sch89].

Kleine Feststoffpartikel können sich an der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser anlagern und die Emulsion durch Bilden eines partikulären Films an der Grenzfläche stabilisieren. Die Adsorption an der Grenzfläche ist hauptsächlich abhängig von dem Dreiphasenkontaktwinkel und die anschließende Ausbildung des Grenzfilms hängt von der Stärke der Partikelwechselwirkungen ab, da diese die Anzahl an

adsorbierenden Feststoffpartikeln bestimmen [Men88, Sch89]. Solche durch Feststoffe stabilisierte Emulsionen nennt man Pickering-Emulsionen [Pic07]. Die Vorteile liegen in der Widerstandsfähigkeit gegenüber Änderungen chemischer Parameter, wie pH-Wert oder Salzgehalt. Außerdem kann der Emulgatorgehalt durch den Einsatz von Feststoffpartikeln vermindert werden [Lag97].

Die Adsorption von Makromolekülen an Grenzflächen ist ein langsamer Prozess, der bis zu Stunden oder Tagen dauern kann. Wenn das Gleichgewicht an der Grenzfläche erreicht ist, bilden die adsorbierten Polymermoleküle einen Grenzfilm bestehend aus „Schleifen“ und „Schwänzen“, die in die kontinuierliche Phase ragen. Nähern sich dann zwei Tropfen durch Brownsche Bewegung wirken Abstoßungskräfte aufgrund der räumlichen Barriere, die ein Zusammenfließen der beiden Tropfen verhindern [Tad83b]. Dieser Effekt wird als sterische Stabilisierung bezeichnet. Die stabilisierende Wirkung durch sterische Behinderung steigt mit der Molekülmasse des verwendeten Polymers [Hel54].

Elektrische Ladungen an Grenzflächen können durch mehrere Mechanismen entstehen. Ionische Emulgatoren selbst sind geladen, aber es können auch Ionen an nichtionischen Emulgatoren adsorbieren. Unabhängig vom Emulgator kann es zu einem Ionenaustausch zwischen der dispersen und kontinuierlichen Phase oder zu Ladungstrennungen an der Grenzfläche kommen. Durch eine geladene Grenzfläche bilden sich Gegenionen in der wässrigen Umgebung, da die Ladungen ausgeglichen werden müssen. Diese Schicht aus Grenzflächenladung und Gegenionen bezeichnet man als elektrische Doppelschicht, die Koaleszenz durch Abstoßungskräfte verhindert [Sch89].

2.4 Herstellung von Emulsionen

Allgemein kann der Emulgierprozess in drei Abschnitte eingeteilt werden [Wal83]:

- Vormischen der Komponenten zu einer grobdispersen Rohemulsion
- Deformieren und Aufbrechen von Tropfen
- Stabilisieren der neu geschaffenen Grenzfläche

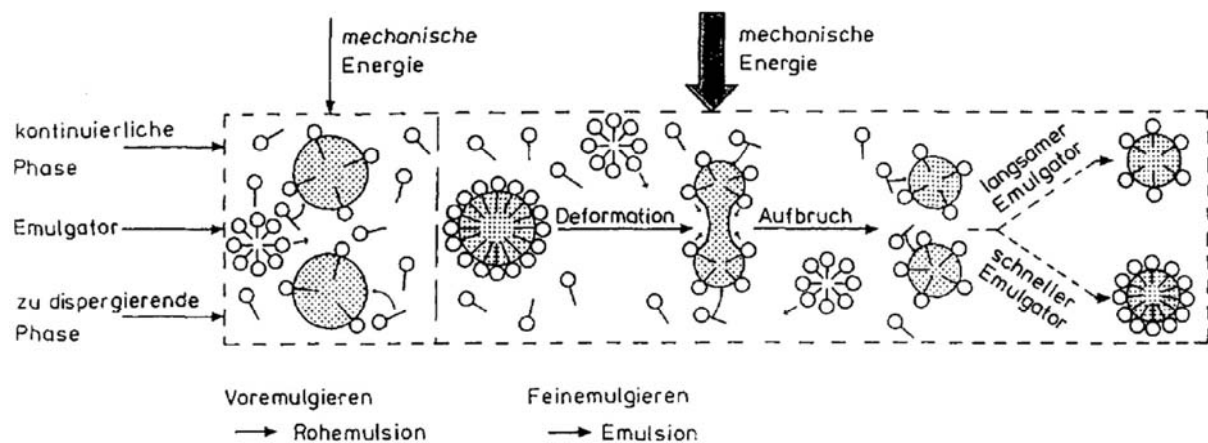


Abb. 2-7: Schematische Darstellung des Emulgierprozesses

Verschiedene Apparaturen zur Emulgierung stehen dem Markt zur Verfügung. Die wichtigsten sind Rotor-Stator-Systeme und Hochdruckhomogenisatoren. Prinzipiell werden die Geräte nach Art der Zerkleinerungsenergie eingeteilt. Die Aufbruchmechanismen und verschiedenen Geräte zur Emulgierung werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

2.4.1 Mechanismen zum Tropfenaufbruch

Tropfen zu bilden ist nicht schwer. Diese sehr klein zu machen kostet jedoch sehr viel Energie und eine große Menge an Emulgator. Im Prozess des Tropfenaufbruchs wirken formerhaltende und deformierende Kräfte konkurrierend zueinander. Die formerhaltenden Kräfte werden durch den LaPlace-Druck beschrieben. Er wird definiert durch die Differenz zwischen dem Druck innerhalb und außerhalb eines Tropfens [Wal98]:

$$p_L = \gamma (1/R_1 + 1/R_2) \quad (2-3)$$

In dieser Gleichung ist γ die Grenzflächenspannung und R_1 bzw. R_2 sind die Hauptkrümmungsradien der Tropfen. Für kugelförmige Tropfen kann die Gleichung vereinfacht werden.

$$p_L = \gamma (4/x) \quad (2-4)$$

Bevor ein Tropfen aufgebrochen werden kann, muss dieser stark über ein kritisches Maß hinaus deformiert werden. Eine Deformation erhöht den LaPlace Druck, dadurch wird zur Deformation von kleinen Tropfen eine höhere Energie benötigt. Die deformierenden Kräfte werden durch die an der Tropfenoberfläche angreifenden Spannungen charakterisiert. Die Weberzahl gibt das Verhältnis zwischen

formerhaltenden und deformierenden Kräften an. Sie wird aus der an der Oberfläche angreifenden Spannung σ und dem LaPlace Druck p_L berechnet.

$$We = \sigma/p_L \quad (2-5)$$

Energie, die zum Tropfenaufbruch benötigt wird, wird durch die Umgebungsflüssigkeit, die unterschiedlichen Strömungsbedingungen unterworfen ist, mittels Bewegung übertragen. Sollen nun sehr kleine Tropfen deformiert und somit aufgebrochen werden, wird sehr viel Energie benötigt, die durch Rühren oder Kavitation eingebracht werden kann [Wal83, Wal98].

Emulgatoren spielen eine große Rolle bei der Emulgierung. Sie senken einerseits die Grenzflächenspannung bzw. den LaPlace Druck und erleichtern somit den Tropfenaufbruch. Andererseits ist die wichtigere Aufgabe von Emulgatoren die aufgebrochenen Tropfen gegen Koaleszenz zu stabilisieren. Auf die Mechanismen zur Stabilisierung der Grenzfläche durch Adsorption wurde bereits in Kapitel 2.2.2 näher eingegangen.

2.4.1.1 Tropfenaufbruch in laminarer Strömung

Laminare Strömung kann man in verschiedene Arten einteilen, von reiner Rotationsströmung bis reiner Dehnströmung. Die Stärke der Strömung wird bestimmt durch die Spannung, die in Richtung der Strömung auf eine Fläche ausgeübt wird [Wal98].

Bei laminaren Strömungsbedingungen sind Schubspannungen τ , die auf die Tropfenoberfläche übertragen werden, verantwortlich für die Zerkleinerung von Tropfen (deformierende Kräfte). Die laminare Weberzahl We_{lam} beschreibt den Deformationszustand von Flüssigkeitstropfen und wird durch das Verhältnis zwischen den deformierenden Schubspannungen und dem formerhaltenden Kapillardruck p_L berechnet:

$$We_{lam} = \frac{\tau}{p_L} = \frac{\tau x}{4 \gamma} \quad (2-6)$$

Die kritische laminare Weberzahl $We_{lam,kr}$ gibt den größte Tropfendurchmesser x_{max} an, der gerade noch im laminaren Strömungsfeld existiert.

$$We_{lam,kr} = \frac{\tau x_{max}}{4 \gamma} \quad (2-7)$$

Bei $We_{lam} > We_{lam,kr}$ kommt es zum Tropfenaufbruch, wobei der Tropfen bei $We_{lam} < We_{lam,kr}$ nur deformiert wird. Zusätzlich muss das Viskositätsverhältnis zwischen der dispersen Phase und der Emulsion betrachtet werden [Arm90]. In dem Bereich $0,1 < \eta_d / \eta_e < 4$ ist die kritische laminare Weberzahl minimal. Innerhalb dieses Bereiches

ist es energetisch sinnvoll Tropfen in laminaren Scherfeldern aufzubrechen. Oberhalb von $\eta_d/\eta_e = 4$ ist ein Tropfenaufbruch nicht mehr möglich, es sei denn die Viskosität kann verringert werden, wie z.B. durch eine Veränderung der Temperatur [Sch05].

2.4.1.2 Tropfenaufbruch in turbulenter Strömung

Der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung erfolgt bei einer kritischen Reynolds-Zahl, ausgelöst durch eine Störung. Turbulente Strömungen sind charakterisiert durch örtliche und zeitliche Schwankungen der Strömungsparameter, die durch sogenannte Wirbel entstehen. Diese Wirbel sind unterschiedlich groß und besitzen je nach ihrer Größe verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten. Die großen Wirbel übertragen ihre kinetische Energie auf die kleineren Wirbel, die einen hohen Energiegehalt besitzen und diese weiter an noch kleinere Wirbel übertragen, welche die Energie schließlich in Form von Wärme abgeben [Wal98].

Zerkleinerungswirksame Kräfte in turbulenter Strömung sind Trägheitskräfte, turbulente Scherkräfte sowie viskose Spannungen, welche Tangential- und Normalspannungen an der Tropfenoberfläche erzeugen. Ist ein Tropfen kleiner als der Wirbel, dem er ausgesetzt ist, so wird der Tropfen der Wirbelbewegung folgen. Ist der Tropfendurchmesser ähnlich groß oder größer als der des Wirbels, so erfährt der Tropfen eine Geschwindigkeitsänderung. Nach dem Gesetz von Bernoulli ändert sich mit der Fließgeschwindigkeit auch immer der Druck. Dieser dynamische Druck wirkt auf die Tropfenoberfläche und der Tropfen wird deformiert. Ist die Druckänderung größer als der LaPlace Druck, welcher die formerhaltende Kraft darstellt, so wird der deformierte Tropfen aufgebrochen [Sch05]. Am effektivsten ist der Tropfenaufbruch bei $d(\text{Tropfen}) = l(\text{Wirbel})$ [Wal98].

Die Deformation eines Tropfens benötigt eine gewisse Zeit. Damit ein Tropfen aufgebrochen werden kann, müssen die deformierenden Spannungen über eine Deformationszeit auf den Tropfen wirken. Tropfen werden in turbulenten Strömungen durch Wirbel aufgebrochen. Diese existieren nur über einen gewissen Zeitraum, die sogenannte Lebenszeit. Bezüglich der Deformationszeit gilt demzufolge diese Bedingung:

$$t_{\text{def}} = \frac{\eta_d}{\rho_k u'^2 p_L} \quad t_f(x) > t_{\text{def}}(x) \quad (2-8)$$

In der Gleichung 2-8 ist η_d die Viskosität der dispersen Phase, ρ_k die Dichte der kontinuierlichen Phase, u' die turbulente Schwankungsgeschwindigkeit und p_L der LaPlace Druck. Bei der Annahme einer isotropen Turbulenz kann auch hier die maximale Tropfengröße errechnet werden:

$$x_{\text{max}} = \rho_c^{-1/5} \gamma^{3/5} P_V^{-2/5} \quad (2-9)$$

P_V ist hier die volumenbezogene Leistungsdichte. Bei einer isotropen Turbulenz sind die Schwankungen der Strömungsparameter nur zeitlich und nicht örtlich. Jedoch sind solche isotropen Turbulenzen in der Realität nicht existent, so dass die Leistungsdichte örtlich stark schwankt. In Regionen mit hoher Energiedichte können kleinere Tropfen als in Regionen mit geringer Energiedichte hergestellt werden und somit ist es möglich, dass in turbulenten Strömungen Emulsionen mit einer breiten Tropfengrößenverteilung entstehen. Wenn das Rühren so lange dauert, dass jeder Tropfen die Dispergierzone mehrmals passiert, ist es jedoch auch möglich kleine Tropfen mit einer geringen Streuung in der Tropfengröße zu erzeugen.

2.4.1.3 Tropfenaufbruch durch Kavitation

Kavitation beschreibt die Bildung von mit Gasblasen in einer Flüssigkeit und deren anschließender Kollaps. Solche Gasblasen entstehen wenn der fluidstatische Druck unterhalb des Dampfdrucks der Flüssigkeit sinkt. Je tiefer dieser sinkt, desto gleichmäßiger und reproduzierbarer ist der Prozess der Kavitation. Eine Erniedrigung des Druckes kann durch eine Beschleunigung der Flüssigkeit oder durch Ultraschall, was gleichbedeutend mit einer kontrollierten Kavitation ist, hervorgerufen werden. Steigt der Druck plötzlich wieder an, können die Blasen nicht mehr existieren und es kommt zur Implosion. Diese erzeugt örtlich einen sehr hohen Druck von $10^8 - 10^{11}$ Pa [Wal88] und Temperaturen bis zu 10^4 K [Fli91]. Es entstehen winzige Schockwellen von hoher Intensität, die Erosionen an Metalloberflächen oder das Zerschneiden von Partikeln bzw. das Aufbrechen von Tropfen verursachen.

Kavitation wirkt bei der Hochdruckhomogenisierung und Ultraschallmulgierung zerkleinerungswirksam. Bei dem Eintritt der Flüssigkeit in den Homogenisierspalt, wird die Flüssigkeit beschleunigt (siehe [Abbildung 2-8](#)). Dies hat einen rapiden Druckabfall zur Folge ($p_0 \rightarrow p_1$) und durch den hohen Eingangsdruckverlust bildet sich nach der Turbulenzzone eine Kavitationszone. Aus dem Einphasenstrom wird ein Zweiphasenstrom aus Flüssigkeit und Dampf, der eine Überschallströmung darstellt. Im weiteren Verlauf kommt es zu einem senkrechten Verdichtungsstoß, der einen schlagartigen Druckanstieg ($p_1 \rightarrow p_2$) verursacht. Die Dampfblasen implodieren und die Überschallströmung verwandelt sich in einen Unterschallstrom. In der Implosionszone findet die Tropfenzerkleinerung statt.

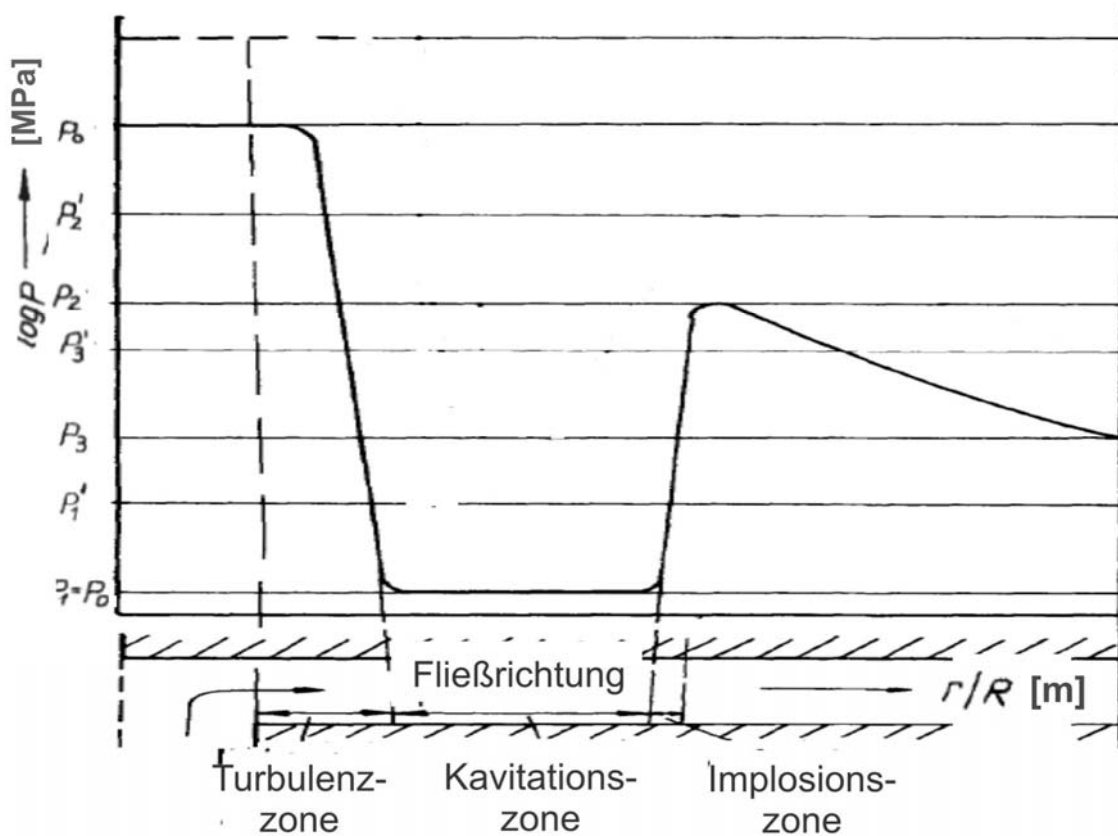


Abb. 2-8: Druckverlauf in einem Homogenisierventil nach Mohr [Moh87b]

Durch Kavitation können sehr kleine Tropfen hergestellt werden, jedoch findet gleichzeitig auch eine Abnutzung der Homogenisierventile durch Erosion statt. Aufgrund dessen ist es notwendig ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen effektiver Tropfenzerkleinerung und dem auftretenden Maschinenverschleiß zu finden.

2.4.2 Stabilisierung aufgebrochener Tropfen

Die Stabilität einer Emulsion wird in Kurzzeit- und Langzeitstabilität aufgeteilt. Die Prozesse direkt nach der Zerkleinerung der Tropfen (Sekunden bis Minuten) werden unter dem Begriff Kurzzeitstabilität zusammengefasst. Bei der Langzeitstabilität jedoch sind Vorgänge bei Lagerung und Transport (Monate bis Jahre) von Bedeutung.

2.4.2.1 Kurzzeitstabilität

Die Koagulation kolloidaler Systeme wurde erstmals durch Smoluchowski [Smo17] beobachtet. Das von Smoluchowski entwickelte Modell gilt für Makroemulsionen, bei denen die Brown'sche Molekularbewegung vernachlässigt werden kann. Danov [Dan93] untersuchte die Koaleszenz, d.h. das Zusammenfließen von Tropfen im Submikrometerbereich also bei Miniemulsionen. Hierbei muss die Brown'sche Molekularbewegung berücksichtigt werden.

Wenn sich zwei Tropfen nähern, treten sie in Wechselwirkung zueinander. Ab einem kritischen Abstand deformieren sich die beiden Tropfen und ein dünner und planarer Film entsteht zwischen ihnen. Durch weiteres Nähern wird der gebildete Film ausgedünnt bis es schließlich beim Erreichen einer kritischen Filmdicke h_{cr} zum Riss kommt. Bei einem thermodynamisch stabilen Flüssigkeitsfilm endet die Drainage bei einer Gleichgewichtsdicke h_e . Jedoch sind solche Filme in der Realität thermodynamisch instabil und die Lebenszeit eines solchen Flüssigkeitsfilms hängt von der Verdünnungsgeschwindigkeit und der kritischen Filmdicke ab.

Danov [Dan93] erstellte ein Energieschema abhängig vom Abstand zweier Tropfen. In dem gezeigten Diagramm (Abbildung 2-9) ist die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion $P(z)$ gegen die Distanz z zwischen den Massemittelpunkten der Tropfen aufgetragen. Bei $P(z)$ handelt es sich um die Wahrscheinlichkeit mit der ein Tropfen in einer Entfernung z auf einen anderen trifft. Die Region A_a beschreibt die Wechselwirkungen zwischen den Tropfen ohne Deformation ($P_{z \rightarrow \infty} = 1$). Vermindert sich der Abstand bis auf z_d , so kommt es zur Deformation der Tropfen in Glockenform (A_d). Zwischen den deformierten Tropfen bildet sich ein Flüssigkeitsfilm mit der Filmdicke h_i und der sogenannte Filmradius r_f vergrößert sich ($0 \rightarrow r_f$). Bei weiterer Annäherung scheint die Filmdicke zunächst konstant zu bleiben. Der Abstand der Massemittelpunkte dagegen sinkt von z_d auf z_f , wobei z_f den Grenzabstand darstellt, ab dem die Film Drainage stattfindet. In der Region A_f verringert sich die Dicke des Films h_i bei nahezu konstantem Filmradius r_f . Auch die Distanz zwischen den Massemittelpunkten der Tropfen sinkt von z_f auf z_{cr} . Ist der kritische Abstand z_{cr} erreicht, reißt der Film und die Tropfen fließen zusammen (A_c).

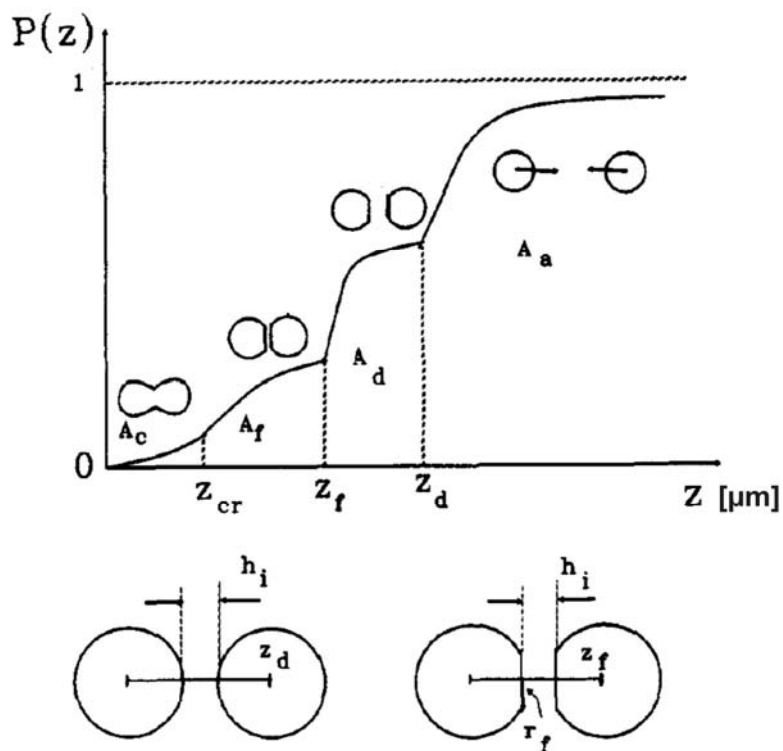


Abb. 2-9: Energieschema zur Tropfenkoaleszenz nach Danov [Dan93]

Chesters [Che91] beschreibt die Tropfenkoaleszenz als ein „Wechselwirkungs-dreieck aus Strömung und zwei Partikeln“. Dabei muss die Strömung näher definiert werden. Man unterscheidet externe und interne Strömung, wobei die externe Strömung, die der kontinuierlichen Phase ist und die Häufigkeit, Stärke und Dauer einer Kollision bestimmt. Die interne Strömung befindet sich im Strömungskanal zwischen den beiden Tropfen und wird gekennzeichnet durch die sich annähernden Grenzflächen, sowie durch Stärke und Dauer der Kollision.

Die Kollisionsfrequenz C wird definiert durch die Strömungsbedingungen (K), die Strömungsgeschwindigkeit (v), sowie durch die Anzahl an Tropfen (n) und den Abstand (d) zwischen diesen. Die Strömungsgeschwindigkeit ist abhängig von der Art der Strömung.

$$C = Kvd^2n^2 \tag{2-10}$$

Jedoch kommt es nicht bei jeder Kollision auch zu einem Zusammenfließen von Tropfen. Zur Koaleszenz kann es nur dann kommen, wenn die Kontaktzeit t_{koll} größer ist als die Drainagezeit t_{drain} . Die Kollisionszeit hängt von der Stärke und Geschwindigkeit der Kollision ab, die wiederum durch die Strömungsbedingungen bestimmt werden.

$$P = e^{-t_{koll}/t_{drain}} \tag{2-11}$$

Aus der Koaleszenzwahrscheinlichkeit P und der Kollisionsfrequenz C kann die Koaleszenzrate Ω berechnet werden.

$$\Omega = P \cdot C \quad (2-12)$$

Die Filmdrainage wird durch verschiedene Faktoren wie Temperatur, Vorhandensein von Emulgatormolekülen und Eigenschaften der kontinuierlichen Phase, z.B. Viskosität, Dichte und Grenzflächenspannung beeinflusst. Eine erhöhte Temperatur fördert die Tropfenkoaleszenz, da die Filmdrainage beschleunigt und die Grenzflächenspannung verringert wird [Val66]. Emulgatoren verhindern Koaleszenz durch sterische Hinderung und eine erhöhte Grenzflächenviskosität [Ade95, Dan98]. Dadurch wird die Oberflächenmobilität eingeschränkt, was zur Erhöhung der Drainagezeit führt.

Eine entscheidende Rolle bei der Koaleszenz spielt außerdem das Strömungsregime. Eine Schwingung oder Erschütterung, die durch das Fluid übertragen wird, sowie ein Wirbel einer turbulenten Strömung kann ausreichend Energie auf die Tropfen übertragen, so dass diese sich trennen und hierbei die Kontaktzeit so stark verringert wird, dass die Drainage nicht abgeschlossen werden kann.

2.4.2.2 Langzeitstabilität

Während die Kurzzeitstabilität über das Emulgierergebnis entscheidet, werden bei der Langzeitstabilität Instabilitätsmechanismen während des Lagerungsprozesses betrachtet. Dabei wird zwischen physikalischer, chemischer und mikrobiologischer Stabilität unterschieden [Dan05].

Die *physikalische Stabilität* zeichnet sich durch die Beständigkeit gegen Veränderungen des dispersen Zustandes aus. Das wichtigste Kriterium ist dabei die Unabhängigkeit der Tropfengrößenverteilung von Ort und Zeit.

Die Mehrzahl an Emulsionen stellen Nährböden für Mikroorganismen dar, solche Formulierungen müssen durch Konservierung oder Sterilisierung gegen *mikrobiologischen Zerfall* geschützt werden.

Eine Emulsion wird als *chemisch stabil* bezeichnet, wenn keine chemischen Veränderungen durch UV-Licht, Oxidation oder Reaktionen von Komponenten untereinander stattfinden.

In Abbildung 2-10 sind einige mögliche physikalische Instabilitäten dargestellt. Zur Sedimentation bzw. zum Aufrahmen kommt es aufgrund von Dichteunterschieden zwischen der dispersen und kontinuierlichen Phase. Je nachdem ob das Öl leichter oder schwerer ist als Wasser, steigen die Öltropfen bei O/W-Emulsionen auf (Aufrahmen) bzw. setzen sich ab (Sedimentation).

Die Aggregation, auch Flockung genannt, entsteht, wenn die van-der-Waals-

Anziehungskräfte größer als die Abstoßungskräfte sind. Dabei entstehen Aggregate aus Tropfen, die ihre Individualität nicht verloren haben und durch Aufschütteln oder Rühren wieder zerstört werden können. Aggregate sedimentieren schneller als Einzeltropfen.

Sind die Anziehungskräfte oberhalb eines kritischen Wertes kommt es zum Zusammenfließen der aggregierten Tropfen (Koaleszenz). Dieser Vorgang ist im Gegensatz zur Flockung nicht reversibel.

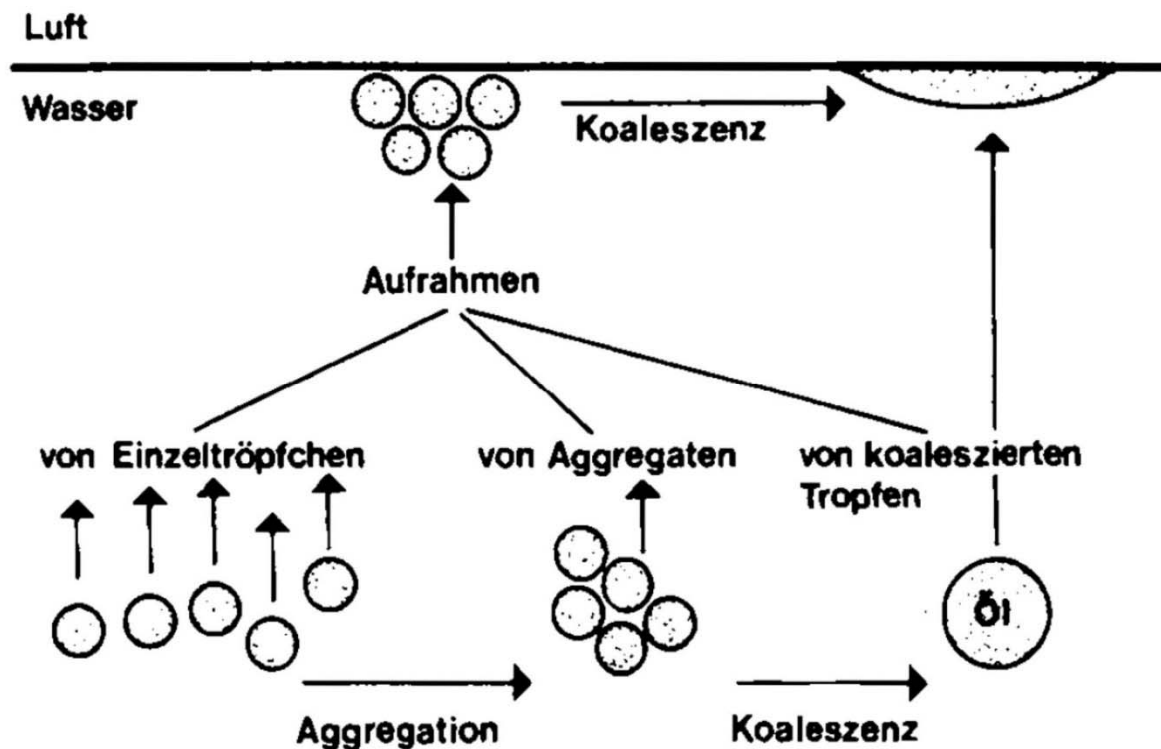


Abb. 2-10: Mögliche Instabilitäten von Emulsionen [Lan74]

Zusätzlich zu den dargestellten Mechanismen können auch Ostwald-Reifung und Phaseninversion auftreten. Als Ostwald-Reifung bezeichnet man das Wachsen großer Tropfen auf Kosten der Kleineren. Ist die Löslichkeit der dispersen Phase signifikant können sich die kleinen Tropfen auflösen und das Material der aufgelösten Tropfen lagert sich an die Größeren, die demzufolge wachsen [Tay98, Wei00]. Dieses Phänomen tritt hauptsächlich bei polydispersen Tropfengrößenverteilungen auf. Phaseninversion ist die Umkehr der Phasenlage, das bedeutet eine O/W-Emulsion kann sich in eine W/O-Emulsion umwandeln und umgekehrt. Der häufigste Grund für eine Phasenumkehr ist das Über- oder Unterschreiten der Phaseninversionstemperatur [Shi64, Izq04] oder die Zugabe eines entgegengesetzt wirkenden Emulgators.

Die Instabilitätsmechanismen treten eher gleichzeitig als nacheinander auf. Zusätzlich können sie sich gegenseitig beeinflussen. Möglichkeiten zur Stabilisierung von Emulsionen gegen solche Prozesse sind in Kapitel 2.3 aufgeführt.

2.5 Emulgierapparate

Es steht eine Vielzahl an unterschiedlichen Emulgierapparaten zur Verfügung. Fast alle dieser Emulgierapparate können ihrerseits noch in Untergruppen, die in Größe und Geometrie der Dispergiersysteme variieren, eingeteilt werden. In dieser Arbeit werden die Dispergierscheiben und Hochdruckhomogenisatoren ausführlicher beschrieben, da sie Teil der Untersuchungen sind. Über die anderen Emulgierapparate wird aufgrund der Vollständigkeit ein kurzer Überblick gegeben.

2.5.1 Dispergierscheiben

Scheibensysteme gehören in die Gruppe der mechanischen Emulgierapparate (Rotor-Stator Systeme). Es gibt Scheiben in verschiedenen Formen und Verzahnungen. Hauptsächlich werden diese Rührsysteme in der Lack- und Farbenindustrie zur Dispergierung von festen Partikeln, wie z.B. Pigmente, in eine Flüssigkeit eingesetzt [Bas05]. Aber auch die Emulgierung bei hohen Viskositäten bis zu 10 000 mPas ist von dem Emulgierergebnis vergleichbar mit konventionellen Rotor-Stator-Systemen [Urb06a]. Die Scheibenemulgierung ist diskontinuierlich oder quasikontinuierlich. Ein Vorteil ist, dass auf die Herstellung einer Rohemulsion verzichtet werden kann, da die gesamten Prozessschritte (Auflösen von Emulgator/Stabilisator, Eintrag und Emulgierung der dispersen Phase) in einem Gefäß mit dem gleichen Rührorgan stattfinden kann.

Bei der Emulgierung mit Scheiben kommt es häufig zur Ausbildung einer Trombe (siehe [Abbildung 2-11](#)), die vorteilhaft für den Prozess sein kann. Die Emulgierung kann energetisch begünstigt und die disperse Phase optimal in die kontinuierliche Phase eingetragen werden, ohne dass diese sich absetzt oder oben aufschwimmt. Zusätzlich kommt die disperse Phase nicht in Kontakt mit dem Behältnis oder anderen Einbauten. Allerdings kann die Trombe bei zu hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Scheibe instabil werden, was zu einem erhöhten Lufteintrag führt. Dadurch wird vermehrt Schaum gebildet, der die Produktqualität senkt. Die Ausprägung einer solchen Trombe wird maßgeblich durch die Viskosität, die Umdrehungsgeschwindigkeit und Geometrie der Scheibe sowie durch die Füllhöhe über der Scheibe beeinflusst.

In [Abbildung 2-11](#) sind die optimalen Arbeitsbedingungen von Dispergierscheibensystemen abgebildet. Eine Optimierung des Prozesses zur Minimierung der Tropfengrößen wurde durch Urban durchgeführt [Urb06b]. Die Viskosität der

kontinuierlichen Phase, die Geometrie und die Verzahnungen der Scheiben, der Energieeintrag (Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe), die Emulgierzeit und die zu emulgierende Gesamtmasse zeigten einen deutlichen Einfluss auf das Emulgierergebnis bezogen auf die Tropfengröße und die Breite der Verteilung.

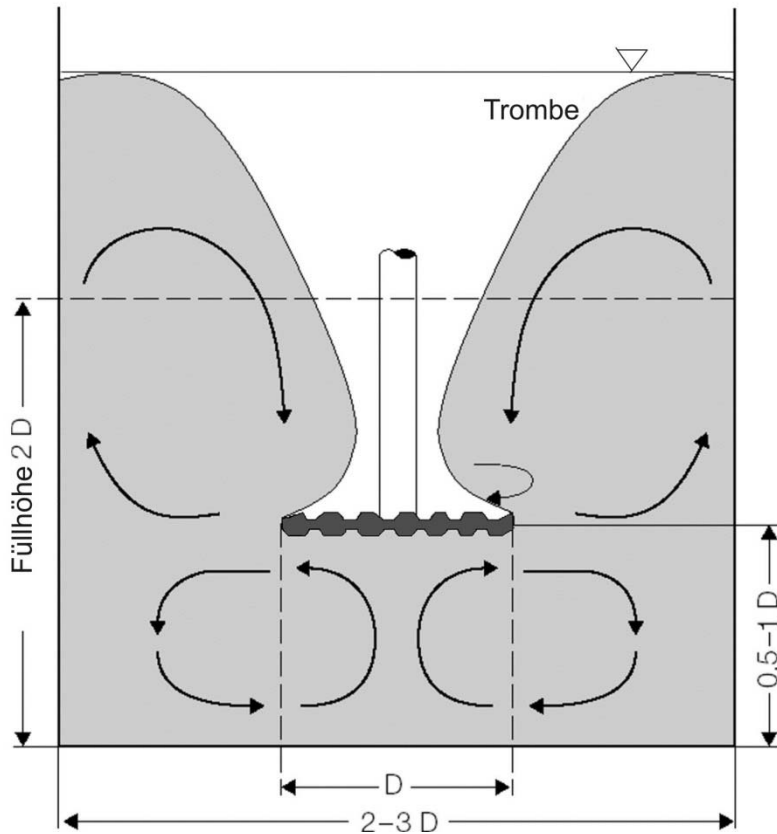


Abb. 2-11: Optimale Arbeitsbedingungen Dispergierscheibensystemen (BASF)

Je nach Arbeitsbedingungen kommt es bei der Scheibenemulgierung zu laminaren, bzw. turbulenten Strömungen, so dass hauptsächlich Schubspannungen, Trägheitskräfte und turbulente Scherkräfte für den Tropfenaufbruch verantwortlich sind.

Bei niedriger Produktviskosität ist es im Falle der Scheibenemulgierung nicht möglich hohe Energien einzutragen, deshalb ist die Scheibenemulgierung vor allem bei sehr hoher Produktviskosität bis zu 10.000 mPas geeignet. Bei hohem Energieeintrag sind Tropfengrößen bis zu 1 μm erzielbar. Zusätzlich ist der mechanische und thermische Stress auf das Produkt gering, so dass die Scheibenemulgierung bei der Verarbeitung thermoinstabiler Stoffe vorteilhaft ist. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit für die Scheibenemulgierung ist die Emulgierung von Produkten mit einem Feststoffanteil, da die mechanischen Bestandteile unempfindlich gegen Fasern und Partikeln sind.

2.5.2 Hochdruckhomogenisatoren

Hochdruckhomogenisatoren sind kontinuierlich arbeitende Emulgierapparate, mit denen zusätzlich auch eine Mehrfachemulgierung möglich ist. Dabei wird entweder die Emulsion nacheinander durch mehrere Ventile oder mehrfach durch ein und dasselbe Ventil gefördert. Hochdrucksysteme bestehen aus einer Hochdruckpumpe, meist eine Ein- bis Dreikolbenpumpe, und einem Entspannungsventil (Homogenisierdüse). Im Gegensatz zu Rührsystemen können durch Hochdrucksysteme hohe Energiedichten auch in niedrigviskose Flüssigkeiten eingebracht werden. Die optimale Viskosität liegt hier zwischen 1-200 mPas [Mol00]. Neben Trägheits- und Scherkräften in turbulenter Strömung, sind bei dem Tropfenaufbruch in Hochdruckdüsen auch Kavitation und Scherspannungen in laminarer Dehnströmung zerkleinerungswirksam. Es ist möglich Tropfen herzustellen, die kleiner als 200 nm sind [Sch04a, Sol05, Got11].

Vor dem eigentlichen Homogenisiervorgang, muss eine Rohemulsion hergestellt werden, deren Tropfen in der Dispergiereinheit weiter zerkleinert werden. Diese Voremulsion wird durch die Hochdruckpumpe auf den gewünschten Homogenisierdruck verdichtet. Anschließend wird diese im Homogenisierventil wieder entspannt, wodurch die groben Tropfen der Rohemulsion weiter aufgebrochen werden.

Es ist eine Vielzahl von Homogenisierdüsen auf dem Markt, welche je nach Aufbau und Strömungsregime in verschiedene Gruppen, wie z.B. Radialdiffusoren, Gegenstrahldispergiereinheiten und Blenden, eingeteilt werden.

Radialdiffusoren sind die in der Industrie am weitesten verbreiteten Dispergiereinheiten und können mit Drücken bis zu 150 MPa betrieben werden. Das einfachste Ventil dieser Gruppe ist die Flachdüse oder auch Flachventil genannt. Sie wird in der Industrie noch immer am meisten verwendet, vor allem bei der Milchhomogenisierung. Die Flachdüse besteht aus 2 rotationssymmetrischen Teilen, dem verstellbaren Ventilstempel und dem festen Ventilsitz. Diese beiden Teile bilden einen radialen Präzisionsspalt. Durch einen Zulauf wird die Rohemulsion mittels Hochdruckpumpe dem Homogenisierventil zugeführt. Die Flüssigkeit wird um 90° umgelenkt und durchströmt anschließend den Radialspalt zwischen Ventilstempel und Ventilsitz. Der Homogenisierdruck und somit die Spaltweite ist durch den verstellbaren Ventilstempel stufenlos einstellbar [Fre05]. Das Flachventil wurde immer weiterentwickelt zu Ventilen mit ähnlichem Aufbau aber unterschiedlicher Geometrie des Stempels und des Sitzes (siehe Abbildung 2-12).

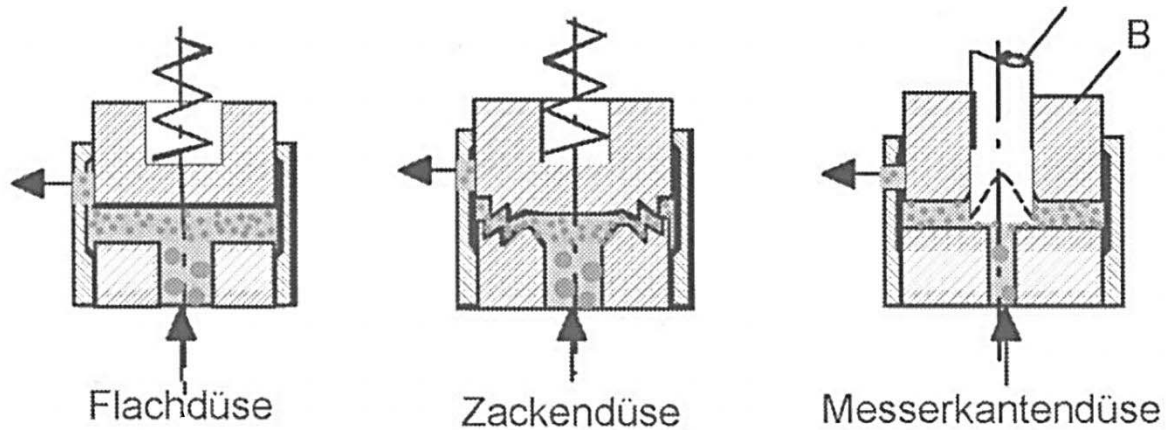


Abb. 2-12: Schematischer Aufbau verschiedener Typen von Radialdiffusoren [Sch05]

Entscheidend für die Tropfenzerkleinerung in Radialdiffusoren sind Trägheitskräfte im turbulenten Strömungsfeld und Kavitation. Tropfenzerkleinerungskräfte wirken meist gleichzeitig und werden von Parametern, wie z.B. Viskosität der dispersen Phase, stark beeinflusst. Vergleicht man Radialdiffusoren untereinander, ist die Flachdüse am wenigsten effizient, wobei bei der Messerkantendüse die eingebrachte Energie in der Dispergierzone am effektivsten zur Tropfenzerkleinerung genutzt wird [Karb94].

Im Gegensatz zu Radialdiffusoren gibt es Dispergiereinheiten, die keine verstellbaren Teile besitzen. Diese sogenannten Gegenstrahldispergatoren und Blendensystem können dadurch den Druck einzig durch den Volumenstrom variieren. Außerdem sind hohe Drücke bis zu 400 MPa möglich.

Gegenstrahldispergatoren teilen den Emulsionsstrom in mindestens zwei Teilströmen auf. Diese werden so umgeleitet, dass sie aus gegenüberliegenden Bohrungen wieder aufeinander treffen. Bekannte Beispiele sind der Strahldispergator, entwickelt von Bayer, und der Microfluidizer [Coo85]. Mit Gegenstrahldispergatoren lassen sich kleinere Tropfen herstellen als mit den Radialdiffusoren.

Blendensysteme (Düsenaggregate) besitzen im Gegensatz zu den anderen Homogenisierventilen keine beweglichen Teile und die Flüssigkeit wird nicht umgelenkt sondern nur beschleunigt. Auch hier gibt es mehrere Varianten, wobei die Blende [Sta97] mit einem scharfkantigen Ein- und Auslauf die einfachste darstellt. (siehe Abbildung 2-13).

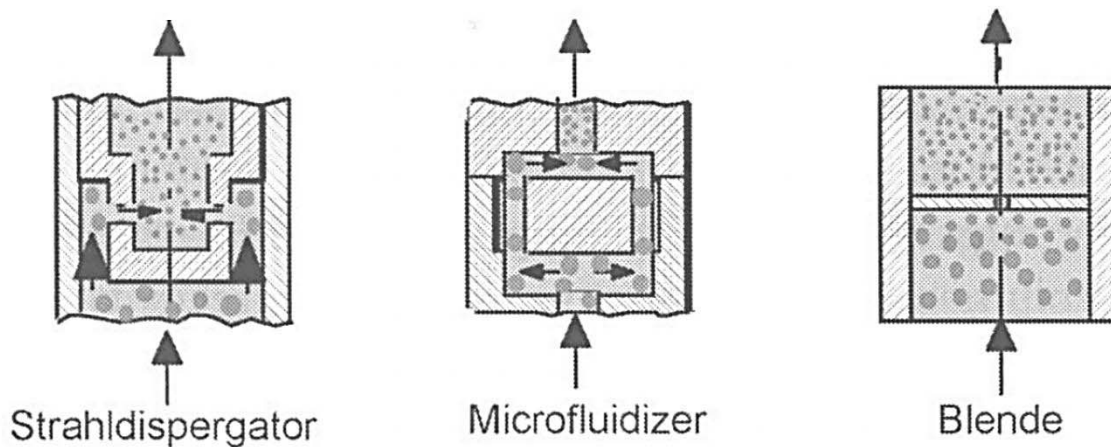


Abb. 2-13: Schematischer Aufbau von Gegenstrahldispergatoren und einer Blende [Sch05]

Es wurden mehrere Untersuchungen bezüglich der zerkleinerungswirksamen Kräfte bei der Blendenemulgierung durchgeführt [Kol01a, Kol01b, Sch03]. Im Einlauf vor der Blende fließt die Rohemulsion laminar. In der Blende wird die Flüssigkeit dann stark beschleunigt, jedoch liegt immer noch eine laminare Strömung vor, welche als geschlossener Strahl mit laminarem Kern aus der Bohrung austritt. Im weiteren Verlauf findet ein Umschlag von laminarer zu turbulenter Strömung statt.

Eine Weiterentwicklung der einfachen Blende von Kolb [Kol00], die Kombi-Blende, besteht aus drei hintereinander angeordneten Düsenplatten, wobei die zweite eine Turbulenzkammer darstellt. Die erste Düsenplatte, auch Einlaufdüse genannt, hat eine kleinere Bohrung als die dritte und die Bohrungen der ersten und dritten Platte sind exzentrisch zueinander angeordnet [Sch02]. In der Turbulenzkammer werden starke Turbulenzen erzeugt. Diese dienen dazu die Kollisionszeiten der Tropfen zu minimieren und somit die Koaleszenzwahrscheinlichkeit zu senken. Sowohl Kolb [Kol01c] als auch Schultz [Sch03] haben Untersuchungen zur Optimierung der Blendengeometrie mittels Visualisierung des Tropfenaufbruchs vor, in und nach der Blendenbohrung durchgeführt [Kol01c, Sch03].

Im Allgemeinen wird das Emulgierergebnis bei der Hochdruckemulgierung von folgenden Parametern beeinflusst [Kur77, Kar94, Flo00, Urb06a, Köh08]. Bei Erhöhung der Viskosität der kontinuierlichen Phase oder des Dispersphasenanteils kommt es zu einer Erhöhung des Tropfendurchmessers und somit zur Verschlechterung des Emulgierergebnisses. Auch Prozessparameter wie Homogenisierdruck, Volumenstrom, Düsengeometrie, Anzahl der Stufen bei Mehrstufenemulgierung und Homogenisiertemperatur beeinflussen die Tropfengröße stark. Der Einfluss der Temperatur muss differenziert betrachtet werden. Positiv ist der Effekt, dass die Viskositäten der kontinuierlichen und dispersen Phase mit steigender Temperatur sinken. Jedoch verändern sich die Eigenschaften von

Emulgatoren (niedermolekulare Substanzen und Proteine) nach Überschreiten einer kritischen Temperatur, sodass für die verschiedenen chemischen Systeme jeweils eine optimale Temperatur gefunden werden muss.

Anwendungsbereiche für die Hochdruckhomogenisierung sind die Emulgierung von Produkten mit niedriger Viskosität von 1 – 200 mPas. Aufgrund des kontinuierlichen Prozesses sind sehr hohe Produktdurchsätze möglich. Jedoch ist der Produktstress sehr hoch, so dass die Hochdruckhomogenisierung ungeeignet für Produkte mit thermoinstabilen Inhaltsstoffe ist.

2.5.3 Rotor-Stator Systeme

Bei dieser Gruppe von Emulgierapparaten werden die Tropfen durch mechanische Beanspruchung in laminarer und turbulenter Strömung zerkleinert. In der Industrie werden am häufigsten Zahnkranzdispergiermaschinen und Kolloidmühlen verwendet [Reg05].

Zahnkranzdispergiermaschinen bestehen aus koaxial ineinander greifenden Ringen, die Schlitze oder Löcher unterschiedlicher Breite besitzen. Die Breite des Spalts zwischen statischem und rotierendem Ring liegt im Millimeterbereich. Das Fluid wird axial in den Dispergierkopf gefördert und durch die rotierende Bewegung zentrifugal beschleunigt. Während des ganzen Emulgierprozesses wird die Flüssigkeit beim Durchtritt durch die Schlitze tangential bzw. radial stark beschleunigt und wieder abgebremst. Die dabei auftretenden Scherkräfte und turbulenten Strömungsverhältnisse sind verantwortlich für den Tropfenaufruch. Aufgrund der zentrifugalen Beschleunigung wirken Zahnkranzdispergiermaschinen auch als Pumpen. Zentral der Zahnkränze wird die Flüssigkeit von unten angesaugt und radial nach oben gefördert. Dadurch können sie kontinuierlich betrieben werden [Reg05, Sch05].

Die Geometrie des Mahlwerkes sowie der Ölanteil bei konstanter Energiedichte zeigen keinen Einfluss auf die Tropfengröße [Kar04]. Die Energiedichte ist der bedeutendste Parameter bei der Emulgierung mit Zahnkrandispergiermaschinen. Je höher der Energieeintrag ist, desto feinere Emulsionen können hergestellt werden.

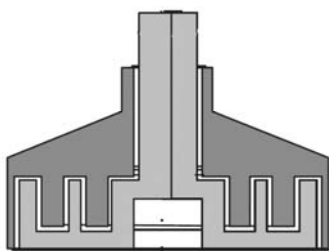


Abb. 2-14: Schematischer Aufbau einer Zahnkranzdispergiermaschine [Reg05]

In Kolloidmühlen wird die disperse Phase in einem konischen Ringspalt zerkleinert. Die Oberflächen der Mahlsysteme von Rotor und Stator sind glatt oder mit Verzahnungen versehen (siehe Abbildung 2-15). Durch axiales Verstellen von Rotor und Stator kann die Spaltbreite eingestellt werden. Dadurch verändern sich die Verweilzeit und die Beanspruchungsintensität im Spalt. Das in den Spalt eintretende Fluid wird tangential beschleunigt. Untersuchungen von Armbruster haben ergeben, dass Schubspannungen der Förderströmung (Poiseuille-Strömung) und der Schlepplströmung (Couette-Strömung) für den Tropfenaufbruch verantwortlich sind.

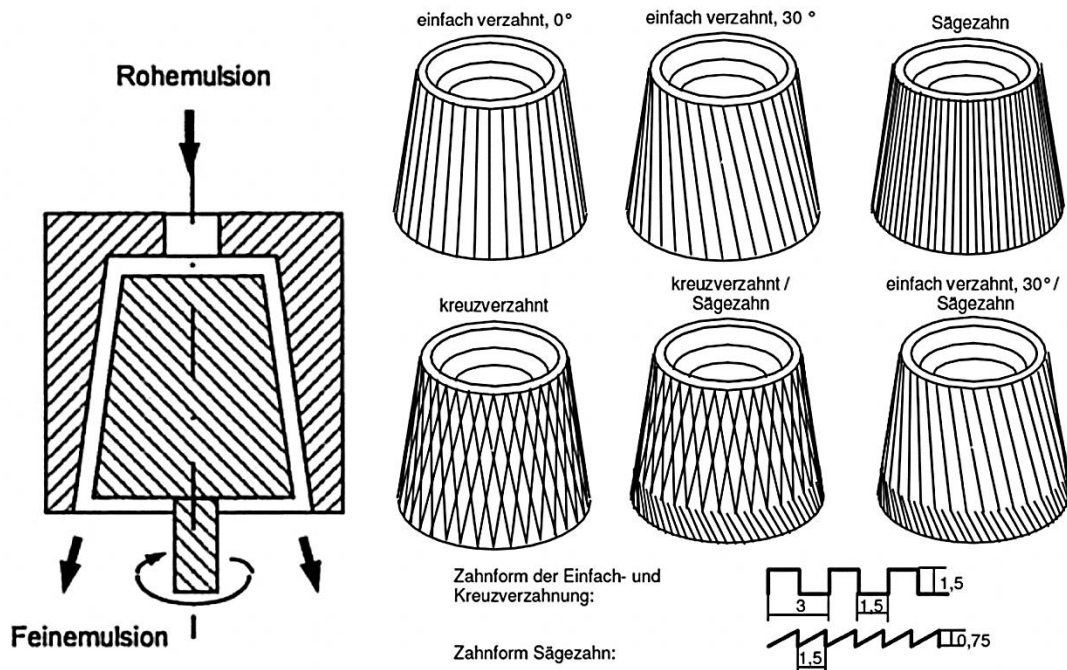


Abb. 2-15: schematischer Aufbau einer Kolloidmühlen und der verschiedenen Verzahnungen der Kolloidmühlenoberfläche [Reg05]

Sowie bei den Zahnkranzdispergiermaschinen hat auch bei den Kolloidmühlen die eingetragene Energiedichte den größten Einfluss auf das Emulgierergebnis. Die Geometrie der Verzahnungen beeinflusst erst bei hochviskosen Ölen die Tropfengröße im geringen Maße [Kar04].

Die Anwendungsbereiche der Rotor-Stator-Systeme sind vergleichbar mit der Scheibenemulgierung (Kap. 2.5.1). Für die Emulgierung niedrig-viskoser Produkte (ab 20 mPas) sind Zahnkranzdispermaschinen besser geeignet als Dissolverscheiben. Jedoch ist der Produktstress höher als bei der Scheibenemulgierung. Die Produktdurchsätze und erzielbaren Tropfendurchmesser sind bei beiden Systemen ähnlich.

2.5.4 Membranemulgierung

Eine schonende Alternative zur konventionellen Emulgierung ist die Tropfenbildung an mikroporösen Membranen. Dabei werden Tropfen nicht weiter zerkleinert sondern an der Membranoberfläche gebildet. Jedes mikroporöse Membranmaterial kann eingesetzt werden, jedoch ist die Verwendung von Keramik- und Glasmembran üblich [Nak92, Sch99]. Einige Bedingungen müssen an die Membran gestellt werden. Eine davon ist eine gute Benetzbarkeit der Membranoberfläche. Soll eine O/W-Emulsion hergestellt werden, muss die Oberfläche hydrophil sein, d.h. sehr gut benetzbar mit Wasser aber nahezu gar nicht durch Öl. Außerdem werden eine einheitliche Porengröße und eine hohe mechanische Belastbarkeit erwünscht.

Die Apparatur besteht aus einem Membranmodul, an dem die mikroporöse Membran befestigt ist. Die kontinuierliche Phase, in dem der Emulgator gelöst ist, strömt durch dieses Modul. Die disperse Phase wird in Richtung des Moduls und durch die Poren gepresst. Wenn der Druck einen kritischen Wert erreicht, welcher abhängig von der Porengröße und der Grenzflächenspannung ist, beginnt die Tropfenbildung an der Membranoberfläche.

Der Prozess wird durch verschiedene Parameter beeinflusst. Einerseits sind die Eigenschaften der Membran (Porengröße, -form und -länge, Benetzbarkeit, Porosität) und die Prozessparameter, wie Fließgeschwindigkeit, Druck und Temperatur, von großer Bedeutung. Aber auch stoffspezifische Größen, wie z.B. Viskosität der kontinuierlichen und dispersen Phase, spielen eine große Rolle. Die Art des Emulgators entscheidet über Erfolg oder Misserfolg der Emulgierung. Verschlechtert dieser die Benetzbarkeit der Membran mit der dispersen Phase, so erhöht sich sowohl die Tropfengröße als auch die Breite der Tropfengrößenverteilung [Nak00].

Die Membranemulgierung wurde in den letzten Jahren weiterentwickelt. Durch Verwendung einer Rohemulsion anstatt der reinen dispersen Phase, kann die Produktionsleistung gesteigert werden [Suz96]. Ferner wurden in der Vergangenheit enorme Fortschritte in der Mikrotechnik gemacht, so dass die sogenannte Mikrokanalemulgierung entwickelt wurde [Kaw97]. Der Vorteil bei dieser Methode ist die Einheitlichkeit der Tropfen und dadurch dass keine äußeren Kräfte wirken, ist dieser Prozess noch schonender als die konventionelle Membranemulgierung.

Größer Vorteil der Membranemulgierung ist die schonende Emulgierung. Aufgrund dessen ist diese Methode sehr gut geeignet zur Emulgierung von thermosensitiven Stoffen. Jedoch ist die Produktionsleistung sehr gering, so dass die industrielle Umsetzung an den kleinen Produktdurchsätzen scheitert. Es sind Tropfen im Größenbereich von 0,5 – 2 μm , je nach Porengröße der Membran erzielbar [Pen98].

2.5.5 Ultraschall-Emulgierung

Bei der Ultraschall-Emulgierung ist die Kavitation der zerkleinerungswirksame Mechanismus. Schall breitet sich in Form von Longitudinalwellen aus und verursacht örtliche und zeitliche Druckschwankungen. Diese verursachen direkt eine Deformation der Partikel und einen Tropfenaufbruch durch Sekundärererscheinungen wie Kavitation [Bon35] (siehe Abschnitt 2.4.1.3). Die getrennten Phasen können direkt durch Ultraschall emulgiert werden [Li78a], jedoch wird für den Aufbruch einer planare Grenzfläche eine sehr hohe Energie benötigt. So dass es vorteilhaft ist eine Voremulgierung durchzuführen [Li78b].

Aufgrund von überlagerter Koaleszenz ist die Ultraschall-Emulgierung sehr gut für Emulsionen mit einem Dispersphasenanteil von bis zu 30% geeignet. Bei höherem Anteil an disperser Phase muss ein schnell adsorbierender Emulgator verwendet werden, um die Grenzfläche gegen Koaleszenz zu stabilisieren [Beh05]. Die Kavitation und somit der Tropfenaufbruch sind des Weiteren abhängig von der Viskosität und des Gasanteils der kontinuierlichen Phase, sowie vom fluidstatischen Druck [Beh00, Beh01]. Diese Methode wird in der Praxis nur selten angewendet, da nur geringe Produktdurchsätze erzielbar sind und ein sehr hoher Produktstress auftritt. Diese Methode kann Tropfengrößen im Bereich von 0,2 μm erzielen [Bec99].

2.6 Wertung des Stand des Wissens und Zielsetzung der Arbeit

Wie aus dem Kapitel Grundlagen zu entnehmen ist, stellt das Forschungsthema Emulsionen ein sehr großes und vielfältiges Gebiet dar. Sehr viele Einzelproblematiken werden aktuell und wurden auch in der Vergangenheit ausgiebig untersucht. Dazu zählen z.B. Mikroemulsionen, die eine große Bedeutung in der pharmazeutischen Technologie besitzen, die Erzeugung von kleinsten Tropfen durch mechanischen Aufbruch oder durch Tropfenbildung sowie die technische Weiterentwicklung der vorhandenen Emulgierapparate (siehe Tabelle 2-2).

Die zum Tropfenaufbruch verwendeten Emulgierapparate wurden hinsichtlich der zu erreichenden Tropfengrößen optimiert. Dabei wurde sich hauptsächlich auf die Weiterentwicklung der Geometrien (Flachdüse, Gegenstrahldispergatoren und Blende) der tropfenzerkleinernden Geräteteile [Kol01a, Kol01b, Kol01c, Sch03, Agu08, Köh07, Köh09] und auf den Energieeintrag [Urb06, Köh08] fokussiert. Zusätzlich wurde der Einfluss der Viskosität, sowohl der kontinuierlichen als auch der dispersen Phase und der Dispersphasenanteil untersucht [Tes02, Urb06b].

Tab. 2-2 Zusammenfassung des Stand des Wissens

Hochdruck-homogenisierung	Optimierung des Ventils, z.B. Entwicklung Blende [Kolb01c], [Sch03], [Köh09], [Sch09], [Köh10]
	Untersuchung der Prozessparameter [Kur77], [Moh87a], [Moh87b], [Sta98], [Flo00], [Sta01], [Tes02], [Urb06b]
Scheibenemulgierung/Rotor-Stator	Untersuchung der Prozessparameter [Wie75], [Kog81], [Anb87], [Arm90], [Sta98], [Urb06b]
Tropfenaufbruch	[Kar68], [Phi71], [Kie75], [Kur00], [Fre03],
Emulgierereffizienz	Modellsubstanz Polysorbat 20 und Scheibenemulgierung [Trü10]
	Adsorption und Grenzflächenbesetzungskinetik von Emulgatoren [Kim72], [Ogi81], [Anb87], [Arm90], [Sha96], [Eas00], [Liu06]
	selbst-organisierende Strukturen [Tan74], [Dru99], [Far99], [Sch04b], [Les06],[Sag06]

Auch Eigenschaften von Emulgatoren, vor allem wenn diese für spezielle Zwecke eingesetzt werden, sind Gegenstand der Forschung, wie z.B. Lecithin in liposomalen Zubereitungen [Her90, Dre96, Ege96, Bap03, Zho10]. Selbst-organisierenden Charakteristiken von Emulgatoren in wässrigen Lösungen [Far99, Sch04b, Les06, Sag06] wurden ausführlich in Hinsicht auf ihre Detektion, rheologischen Eigenschaften und der zugehörigen Phasendiagramme untersucht.

Welche Wirkung diese Eigenschaften der Emulgatoren direkt auf den Emulgierprozess und die resultierende Tropfengrößenverteilung haben, wird meist nur grundsätzlich ohne Bezug auf bestimmte Emulgierapparate beschrieben oder ohne den Vergleich mehrerer verschiedener Emulgatoren diskutiert. Das bedeutet es wurde nie bei einem bestimmten Emulgierapparat der Einfluss des Emulgators ohne die Änderung technischer Parameter untersucht. Theoretisch wurde dies erörtert, aber wie sich der Einfluss genau in Zahlenwerten darstellt, wurde noch nicht untersucht. Zusätzlich werden meist Emulgatoren ausgesucht, die zur oralen Anwendung nicht zugelassen werden würden, z.B. bei den Dissertationen von Anbarci [Anb87] und Armbruster [Arm90]. Die Wahl des Emulgators und dessen verwendete Menge basiert in der Praxis vor allem auf jahrelanger Erfahrung und nicht auf Forschungsergebnissen.

Offene Fragen in Bezug auf Grundlagenwissen der Adsorptionsmechanismen oder des Tropfenaufbruchs aber auch bezüglich der Optimierung von Emulgierprozessen sind nach der oben durchgeführten Diskussion des Stand des Wissens auf der Grundlage der veröffentlichten Literatur:

- Welchen praktischen Einfluss haben chemische und physikalische Eigenschaften der Emulgatoren auf den Emulgierprozess? (am Beispiel der gängigsten Emulgierapparate)
- Welche Menge an Emulgator ist nötig zur optimalen Herstellung und Stabilisierung der Emulsionen?
- Aufgrund welcher Parameter und welcher gewünschten Anwendung wählt man den optimalen Emulgator für den gewünschten Zweck?

In dieser Arbeit soll versucht werden diese Lücke in dem Forschungsbereich Emulsionen über den Weg von Experimenten mit lebensmitteltauglichen Emulgatoren und den am häufigsten verwendeten Emulgierapparaturen (Rotor-Stator und Hochdruckhomogenisator) zu schließen. Die Ergebnisse und Diskussionen sollen helfen den Ansatz eines Entscheidungsbaumes zu generieren, um die Wahl der Art und Menge des Emulgators zu optimieren.

3. Material und Methoden

3.1 disperse und kontinuierliche Phase

Als kontinuierliche Phase wurde eine Lösung aus bidestilliertem Wasser und Emulgator sowie Stabilisator verwendet. Destilliertes Wasser wurde eingesetzt, um einen nicht kontrollierbaren Einfluss durch Ionen auszuschließen.

Durch das Verwenden von Naturprodukten bei der Scheibenemulgierung, die bakteriell anfällig sind, wurde bei allen Formulierungen eine Sorbinsäure-Konservierung angewendet. Dabei wird Kaliumsorbat vor Beginn des Emulgierprozesses zu der kontinuierlichen Phase hinzugegeben und nach dem Emulgierprozess wird der pH-Wert der Emulsion mit Hilfe von Zitronensäure eingestellt. Dies geschah bei einer Konzentration von 0,2 Gew.-% Kaliumsorbat (AppliChem) und 0,1 Gew.-% Zitronensäure (Merck) [NRF09].

Die Emulgiereffizienz der verwendeten Emulgatoren wurde in einem Konzentrationsbereich von der CMC bis zu 10 Gew.-% untersucht. Bei der Scheibenemulgierung wurde zusätzlich ein Stabilisator mit einer Konzentration von 1-4 Gew.-% zur Untersuchung des Viskositätseinflusses eingesetzt.

Als disperse Phase diente Maisöl mit folgenden Eigenschaften:

Viskosität: $\eta = 68 \text{ mPas (20}^\circ\text{C)}$
 $\eta = 32 \text{ mPas (40}^\circ\text{C)}$

Die Emulsionen wurden bei einer Temperatur von 40°C mit Dispergierscheiben bzw. bei 20°C mit Hochdruck hergestellt.

3.2 Emulgatoren und Stabilisatoren

Für die Versuche wurden sechs verschiedene Emulgatoren zur Herstellung von O/W-Emulsionen ausgewählt. Diese werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

3.2.1 Polysorbate

Polyoxyethylensorbitanfettsäureester (Polysorbate) sind Mischungen aus Partialestern des Sorbitans mit Fettsäuren. Diese Partialester sind wiederum mit 20 mol Ethylenoxid pro mol Sorbitan copolymerisiert, um die Hydrophilie zu verbessern (siehe [Abbildung 3-1](#)).

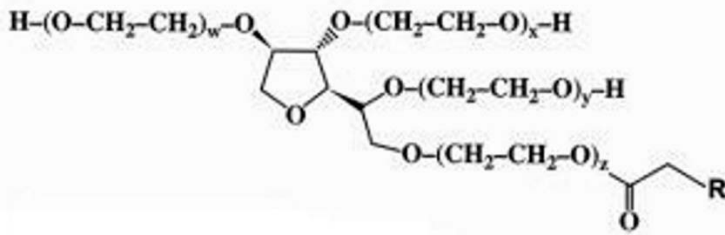


Abb. 3-1: Allgemeine Strukturformel von Polysorbaten

Es handelt sich um nichtionische Emulgatoren, die aufgrund ihres hohen HLB-Wertes zur Herstellung von O/W-Emulsionen eingesetzt werden. Je nach Veresterungsgrad und Länge der Fettsäure mit der das Sorbitan verestert ist, ändert sich die Wasserlöslichkeit dieser Emulgatoren. Polysorbate, die in dieser Arbeit verwendet worden, sind in Tabelle 3-1 aufgeführt. Bei den Polysorbaten 20 und 60 ist nur eine Hydroxylgruppe des Sorbitans mit einer Fettsäure verestert. Polysorbat 65 jedoch ist ein Triester des Sorbitans. Dadurch ist die Lipophilie erhöht, was sich auch in dem HLB-Wert widerspiegelt (siehe Tabelle 3-1).

Tab. 3-1: Chemische Eigenschaften der verwendeten Polysorbate

	Polysorbat 20	Polysorbat 60	Polysorbat 65
Chemischer Name	POE-20-sorbitanmonolaurat	POE-20-sorbitanmonostearat	POE-20-sorbitantristearat
Fettsäurezusammensetzung	C ₁₂ : 40-60 % C ₁₄ : 14-25 % C ₁₆ : 7-15 %	C ₁₆ : 35-50 % C ₁₈ : 47-55 %	C ₁₆ : ~50 % C ₁₈ : ~50 %
Molekulargewicht [g/mol]	1227,72	1309	1844
HLB-Wert	16,7	14,9	10,5
CMC [g/100g]	6 · 10 ⁻³	2,8 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻³

3.2.2 Cremophor EL

Cremophor EL ist ein heterogener, nichtionischer und wasserlöslicher Emulgator. Bei der Umsetzung von Rizinusöl mit Ethylenoxid im Verhältnis 1:35 entsteht dieses Gemisch, bei dem Glycerinpolyethylenglykolrizinoleat, das zusammen mit Polyethylenglykol-Fettsäureestern den lipophilen Anteil der Substanz darstellt, der Hauptbestandteil ist. Freie Polyethylenglykole und ethoxyliertes Glycerin bilden den hydrophilen Teil.

Es handelt sich um eine schwach gelbe ölige Flüssigkeit, die oberhalb von 26°C durchsichtig erscheint. Der HLB-Wert liegt zwischen 12 und 14 und die kritische Mizellbildungskonzentration bei ungefähr 0,02 % [BAS08]. Das Molekulargewicht beläuft sich auf ca. 3 kDa [Gel01].

Cremophor EL wird in verschiedenen Vehikelsystemen zur Solubilisierung schwerwasserlöslicher pharmazeutischer Wirkstoffe verwendet. Ein Präparat, das sich bereits auf dem Markt befindet, ist Taxol, welches das lipophile Krebstherapeutikum Paclitaxol enthält [Gel01].

3.2.3 Natriumcaseinat

Proteine besitzen aufgrund ihrer amphiphilen chemischen Struktur, die auf dem Vorhandensein von polaren und apolaren Aminosäuren beruht, die Fähigkeit Emulsionen zu stabilisieren [Moh88, Dic94].

Casein ist eine Bezeichnung für den Phosphoproteingehalt in der Milch (80 % des gesamten Milchproteinanteils). Es handelt sich um ein heterogenes Gemisch aus verschiedenen Untereinheiten (α_{s1} , α_{s2} , β und κ), die sich durch unterschiedliche Molekulargewichte (17-30 kDa) und Hydrophobizitäten auszeichnen [Bal07, Jol66]. Die Molkeproteine, wie z.B. Lactoglobulin, Lactalbumin und Globuline, bilden mit 20 % die zweite Proteinfraction in der Milch. Casein kann aufgrund seiner viskositätserhöhenden Eigenschaften gleichzeitig als Emulgator und Stabilisator eingesetzt werden.

Das in dieser Arbeit verwendete Natriumsalz des Caseins ist ein kommerziell verfügbares Produkt der Firma Bayerische Milchindustrie eG und ist laut Herstellerdaten folgendermaßen zusammengesetzt: 88% Protein; 6% Wasser; 4,5% Asche; 1,5% Fett; 0,2% Laktose.

3.2.4 Pektin als Stabilisator

Bei der Scheibenemulgierung ist ein hoher Energieeintrag nur bei hohen Viskositäten möglich [Urb06b]. Zum Vergleich wurde die Emulgierereffizienz der Emulgatoren sowohl mit als auch ohne Pektin als Stabilisator bestimmt.

Pektin ist ein löslicher Ballaststoff, der in den Zellwänden von Pflanzen in Form von Calciumkomplexen vorkommt. Es handelt sich um eine hochmolekulare Substanz, die in ihrem chemischen Bauprinzip der Cellulose ähnelt und dadurch zusammen mit Cellulose die Stützfunktion der Pflanze übernimmt [Hen47].

Pektin besteht aus einem α -1,4 glykosidisch verknüpften Polygalakturonsäure-Gerüst, welches durch Rhamnose-Reste unterbrochen und mit Neutralzuckern sowie Nichtzuckerstoffen, wie Essigsäureester, Methylester und Ferulasäuregruppen verknüpft ist. Die Galakturonsäure-Reste sind partiell mit Methanol verestert. Je nach

Veresterungsgrad spricht man von hochmethoxylierten Pektinen (> 50%, HM), niedermethoxylierten Pektinen (< 50%, LM) und nichtmethoxylierten Pektinen (0%, Pektate) [Kel01].

In Wasser kommt es zur Hydratation von Pektin und es werden weiche sowie nasse Partikel gebildet. Bei einem sauren pH-Wert unterhalb von 4 bilden sich Gele oder strukturierte Flüssigkeiten aus. Der Hauptanteil an den Pektinen, der aus Früchten und Gemüsesorten gewonnen wird, besteht aus HM-Pektinen. Zugelassen ist Pektin unter der Bezeichnung E440 ohne Höchstmengenbeschränkung. Anwendung finden Pektine als Verdickungsmittel oder Stabilisator in der Lebensmittelindustrie (Gelee, Marmelade und Backwaren) und kosmetischen Industrie (Cremes, Lotionen und Haarconditioner).

Die hier verwendete Substanz ist ein hochmethoxyliertes Pektin der Firma CPKelco, welches unter dem Namen Genu Pectin USP/100 vertrieben wird. Es wurde im Konzentrationsbereich von 1 – 4 Gew.-% eingesetzt.

3.3 Emulgierung

Zur Herstellung der zu untersuchenden Emulsionen wurden zwei verschiedene Verfahren verwendet. Die Scheibenemulgierung durch Dissolverscheiben wurde durch Urban in die Emulgiertechnik eingeführt [Urb06a, Urb06b, Urb06c] und in dieser Arbeit verwendet, um die Emulgiereffizienz verschiedener Emulgatoren in Rotor-Stator-Systemen zu untersuchen.

Zusätzlich wurden Untersuchungen an einem Hochdruckhomogenisator durchgeführt, um zu validieren welchen Einfluss die Art des Tropfenaufbruches auf die Emulgiereffizienz hat.

Die technischen optimalen Parameter wurden für beide Emulgiertechniken aus der Dissertation von Urban [Urb06b] übertragen (siehe Kap. 3.3.1 und 3.3.2).

3.3.1 Scheibenemulgierung

Der Labordissolver HTE1-300/LMF-150.2 der Firma Fluid Kotthoff GmbH (FLUKO) Essen wurde verwendet, um die Dissolverscheibe anzutreiben. Die maximale Leistung des Antriebsmotors beträgt 1,5 kW. Dieser Motor ermöglicht eine Umfangsgeschwindigkeit von 300 – 6000 min⁻¹. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3-2 dargestellt.

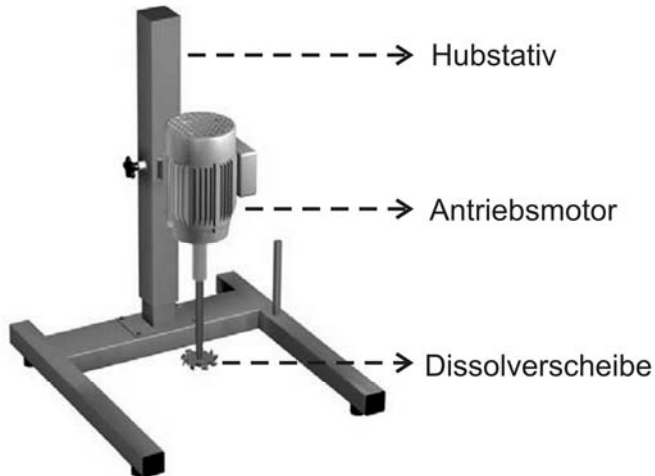


Abb. 3-2: Experimenteller Aufbau des Scheibenemulgierprozesses

Folgende Parameter/Bedingungen wurden von Urban [Urb06b] bei der Scheibenemulgierung übernommen:

Tab. 3-2: Übertragene experimentelle Bedingungen der Scheibenemulgierung

<i>Doppelwandiger Rührbehälter mit Klöpperboden</i>	Innendurchmesser: 108 [mm]
<i>Scheibe</i>	8a7 axial gezahnt Durchmesser: 90 [mm]
<i>Gesamtmasse der Emulsion</i>	1500 [g]
<i>Emulgiertemperatur</i>	40 [°C]
<i>Emulgierzeit</i>	30 [min]

Alle Einzelschritte des Emulgierprozesses wurden in nur einem Behälter mit einer axial gezahnten Scheibe durchgeführt. Dazu zählten das Auflösen von Emulgator und Stabilisator in der wässrigen Phase, die Konservierung der Formulierung und das Emulgieren von Maisöl.

Zu Beginn wurde eine definierte Menge Wasser in den Rührbehälter vorgelegt und der Emulgator/Stabilisator sowie Kaliumsorbat bei einer niedrigen Umfangsgeschwindigkeit $v(u)$ der Scheibe und einer Emulgiertemperatur von 40°C gelöst. Das Maisöl wurde bei gleicher Umfangsgeschwindigkeit in den Rührbehälter hinzugefügt und die Geschwindigkeit langsam bis zum gewünschten Wert erhöht. Als Startpunkt der Emulgierung galt das Erreichen dieses Wertes. Der Hauptteil der Emulgierprozesse dauerte 30 Minuten, es wurden jedoch auch Untersuchungen über 360 Minuten durchgeführt. Nach Beendigung der Emulgierung wurde bei niedriger Umfangsgeschwindigkeit Zitronensäure zum Einstellen des pH-Wertes in der Emulsion gelöst.

Zur Erhöhung der Viskosität diente Pektin im Konzentrationsbereich von 1 - 4 Gew.-%. Je nach Viskosität der kontinuierlichen Phase wurden Umfangsgeschwindigkeiten von 10,6 - 28,3 m/s eingestellt.

Im Überblick stellen die variablen Parameter sich folgendermaßen dar:

Tab. 3-3: Veränderbare Parameter zur Untersuchung der Emulgierereffizienz

<i>Emulgatorgehalt</i>	CMC – 10 [Gew.-%]
<i>Pektinengehalt</i>	0 – 4 [Gew.-%]
<i>Ölgehalt</i>	1 – 20 [Gew.-%]
<i>Umfangsgeschwindigkeit</i>	10,6 – 28,3 [m/s]

3.3.2 Hochdruckhomogenisierung

Es wurde ein Hochdruckhomogenisator NS3006H der Firma NIRO SOAVI S.P.A eingesetzt. Dieser besteht aus einer Dreikolbenpumpe mit nachgeschaltetem Entspannungsventil, hier Flachventil. Durch eine Federzwinge kann die Federspannung, die auf den Prallkopf des Ventils wirkt, eingestellt werden. Dadurch sind Homogenisierdrücke von 10 – 1000 bar ($1 - 100 \text{ MJ/m}^3$) realisierbar.

Bei der Hochdruckhomogenisierung ist ein Voremulgieren zu einer Rohemulsion erforderlich. Dabei wurde eine Emulgatorlösung mit definierter Konzentration hergestellt. Diese wurde anschließend zusammen mit einer definierten Menge Öl mithilfe eines UltraTurrax T25 bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 12500 U/min vermischt. Die Emulgierzeit betrug 5 Minuten. Die Tropfengröße lag bei den Rohemulsionen zwischen 15 und 30 μm , jedoch hat die Tropfengröße der Rohemulsion keinen Einfluss auf das weitere Emulgierergebnis [Sch03, Urb06c]. Die Rohemulsion wurde in den Vorratsbehälter des Homogenisators gegeben und durch einen Rührer und eine Kühlschleife gemischt bzw. temperiert. Nach Erreichen der gewünschten Emulgiertemperatur wurde der Homogenisierprozess bei verschiedenen Homogenisierdrücken (Energiedichten) durchgeführt.

Folgende Parameter/Bedingungen wurden von Urban [Urb06b] bei der Hochdruckhomogenisierung übernommen:

Tab 3-4: Übertragene experimentelle Bedingungen der Hochdruckhomogenisierung

<i>Homogenisierventil</i>	Flachventil
<i>Volumenstrom</i>	50 [L/h]
<i>Emulgiertemperatur</i>	20 [°C]

Die Emulsionszusammensetzung ist vergleichbar mit den Emulsionen, die mittels Scheibenemulgierung hergestellt wurden. Es wurde lediglich auf den Zusatz einer viskositätserhöhenden Substanz verzichtet, da dies einen negativen Einfluss auf den

Tropfenaufbruch bei der Hochdruckhomogenisierung hat. In Tabelle 3-5 sind die zu untersuchenden Parameter dargestellt.

Tab. 3-5: Veränderbare Parameter zur Untersuchung der Emulgierereffizienz

<i>Emulgatorgehalt</i>	CMC – 10 [Gew.-%]
<i>Ölgehalt</i>	1 – 20 [Gew.-%]
<i>Homogenisierdruck</i>	20 – 200 [bar]

3.4 Analyseverfahren

Vor der Emulgierung wurden die kontinuierliche und disperse Phase physikalisch in Bezug auf Viskosität und Grenzflächenspannung untersucht. Zusätzlich wurde die Viskosität und die Tropfengrößenverteilung der fertig hergestellten Emulsionen bestimmt. Lichtmikroskopaufnahmen konnten Aufschluss über eventuelle Gelstrukturen geben.

3.4.1 Grenzflächenspannung

Die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser spielt eine große Rolle bei dem Tropfenaufbruch der dispersen Phase. Je geringer die Spannungen an der Grenzfläche sind, desto einfacher lässt sich ein Tropfen deformieren und aufbrechen.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Messtechnik handelt es sich um ein Noüy-Ringtensiometer K10T der Fa. Krüss. Dieses besteht aus einem Platinring, der in eine Flüssigkeit eingetaucht ist und aus dieser wieder herausgezogen wird. Beim Herausziehen wird ein Teil der Flüssigkeit mitgezogen. Die Zugkraft erhöht sich bei Zunahme des Gewichtes der mitgerissenen Lamelle. Die Noüy-Ringmethode [Noüy19, Noüy25] nutzt die Torsion des Platinringes um der Spannung des Flüssigkeitsfilms (Lamelle) entgegenzuwirken und diesen zu brechen. Die Maximalkraft vor dem Abriss der Lamelle ist proportional der Oberflächenspannung.

Neben der Oberflächenspannung ist es mit dieser Methode auch möglich Grenzflächenspannungen zwischen sich nicht mischbaren Flüssigkeiten zu bestimmen [Kru04]. Dabei wird in das Gefäß zunächst die schwerere Flüssigkeit eingefüllt und der Ring in diese eingetaucht. Anschließend wird das leichtere Fluid aufgeschichtet und die Bestimmung durch Herausziehen des Ringes durchgeführt. Die Absolutmessgenauigkeit und die Reproduzierbarkeit der Methode beträgt 0,01 mN/m [Krü96].

3.4.2 Viskosität

Bei Versuchen mit der Dissolverscheibe wurde die dynamische Viskosität η der kontinuierlichen (wässrige Phase mit Pektin und Emulgatoren) und dispersen (Maisöl) Phase bestimmt, um den Einfluss dieses Parameters auf den Tropfenaufbruch zu definieren. Zusätzlich wurden Untersuchungen zur Bestimmung der Produktqualität bezüglich der Gesamtviskosität der hergestellten Emulsionen durchgeführt. Die Gesamtviskosität einer Emulsion wird im Allgemeinen durch die Viskositäten der kontinuierlichen und dispersen Phase sowie der Grenzflächenviskosität bestimmt, so dass beide einen Einfluss auf die Produkteigenschaften haben können.

Die Viskosität der kontinuierlichen Phase beeinflusst den Tropfenaufbruch, da durch sie die Spannungen auf die zu deformierenden Öltropfen übertragen werden. Mit steigender Viskosität sind höhere Energiedichten möglich, ferner ändern sich die für den Tropfenaufbruch verantwortlichen Strömungsbedingungen bei einer Veränderung der Viskosität. Zusätzlich werden bei erhöhter Viskosität die Koaleszenzvorgänge durch Hemmung der Tropfenbeweglichkeit beeinflusst, was zu einer verbesserten Stabilität der aufgebrochenen Tropfen führt. Die Viskosität kann durch die Zugabe von Polymeren in die kontinuierliche Phase erhöht werden. Dies geschieht entweder durch die Ausbildung von gelartigen Strukturen oder durch Adhäsion zwischen den Öltropfen ohne dabei zu koaleszieren [Reg05].

Die Viskosität der dispersen Phase wird hauptsächlich durch den Dispersphasenanteil ϕ kontrolliert. Ist dieser gering, verhalten die Tropfen sich wie eine normale viskose Flüssigkeit. Steigt der Anteil jedoch stark an, kann es zu einem rheologischen Verhalten vergleichbar mit elastischen Festkörpern kommen und es wird schwieriger diese Tropfen zu deformieren und aufzubrechen [Mas99]. Das Viskositätsverhältnis zwischen kontinuierlicher und disperser Phase spielt die entscheidende Rolle, wenn man die Kraftübertragung beim Emulgieren betrachtet. Dieses Verhältnis wird wie folgt berechnet:

$$\eta = \eta_d / \eta_k \quad (3-1)$$

Ein Optimum bezüglich des Tropfenaufbruchs liegt bei $\eta = 1$, da in diesem Fall die Kraft am verlustärmsten übertragen und fast vollständig für die Tropfendeformation genutzt werden kann [Reg05].

In dieser Arbeit wurde ein Rotationsviskosimeter Viscotester VT550 der Firma Thermo Haake verwendet. Die Messungen sind durch einen temperierbaren Mantel um das Messgefäß bei jeder beliebigen Temperatur möglich. Zur Bestimmung der

Viskosität wird ein Zylinder in der zu untersuchenden Flüssigkeit gedreht. Der dafür notwendige Drehmoment wird aufgenommen und daraus dann die Viskosität berechnet (RheoWin Pro 2.67).

Das Gerät hat einen Messbereich von 1-1.000.000 mPas und eine Messgenauigkeit von ± 1 % [Haa96].

3.4.3 Tropfengrößenverteilung

Die Tropfengrößenverteilung ist der wichtigste Parameter zur Bestimmung der Emulsionseigenschaften [Kol01c, Urb06b]. Die Emulgierung und somit auch die resultierende Tropfengröße kann in zwei gleichzeitig ablaufende Prozesse eingeteilt werden: Tropfenaufbruch und Stabilisierung der neugeschaffenen Grenzfläche.

Der Tropfenaufbruch hängt hauptsächlich von dem Energieeintrag und der Grenzflächenspannung ab. Die Stabilisierung ist nahezu vollständig von der Koaleszenzwahrscheinlichkeit abhängig, die wiederum von der Viskosität der kontinuierlichen Phase und der Diffusionsgeschwindigkeit der Emulgatormoleküle von der Bulkphase an Grenzfläche beeinflusst wird.

Die Partikelgröße, hier Tropfengröße, kann auf unterschiedlichste Weise bestimmt werden. Die Laserdiffraktometrie ist dabei eine weit verbreitete und häufig verwendete Messtechnik. Partikel oder Flüssigkeitstropfen passieren dabei einen Laserstrahl und je nach Größe des Partikels streut dieser das Licht mit einem definierten Winkel. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät ist der Mastersizer2000 [Mal00] kombiniert mit einer Nassdispergiereinheit HydroS (Fassungsvermögen von 50 – 120 mL) von der Firma Malvern. Mittels der Probendispergiereinheit wird die Probe zu der optischen Einheit geführt. Dort werden die Streulichtmuster der zu untersuchenden Partikeln erfasst und mit Hilfe der Software Mastersizer2000 ausgewertet. Die optische Einheit besteht aus einer Detektorgruppe, wobei die einzelnen Detektoren das Streulicht eines bestimmten Winkelbereiches erfassen. Den Messungen durch den Mastersizer2000 liegt die Mie-Theorie [Mie08] zugrunde, welches es ermöglicht einen Größenbereich von 0,02 – 2000 μm zu bestimmen. Jedoch setzt die Mie-Theorie die Kenntnis von Partikeleigenschaften wie Brechungsindex und Adsorption voraus.

Um die Eigenschaften der verschiedenen Emulsionen miteinander zu vergleichen, wurde der mittlere Tropfendurchmesser $d(0,5)$ verwendet. Dieser Wert entspricht der Partikelgröße, bei der 50 Vol% der gemessenen Tropfen kleiner sind als $d(0,5)$.

3.4.4 Lichtmikroskopische Aufnahmen

Um auftretende Gelstrukturen abschätzen zu können, wurden Mikroskopaufnahmen mit Hilfe des digitalen Lichtmikroskops VHX500F der Firma Keyence bei einer Vergrößerung von 500 - 1000 aufgenommen. Die unverdünnten Proben wurden zu diesem Zweck in einer sehr dünnen Schicht auf einen Objektträger aufgetragen.

3.5 Bestimmung der Emulgiereffizienz mittels Leitfähigkeitsmessung

Unter Emulgiereffizienz versteht man die Fähigkeit von Emulgatoren den Tropfenaufbruch zu begünstigen und die neugeschaffene Grenzfläche gegen Koaleszenz zu stabilisieren. Beide Faktoren führen zu einer Vergrößerung der Grenzfläche.

Die Leitfähigkeitsmessung während der Emulgierung ist eine einfache und kostengünstige Methode, um die Emulgiereffizienz abzuschätzen und verschiedene Emulgatoren miteinander zu vergleichen. Dabei wurden zunächst 300 mL einer 1 %-igen Emulgatorlösung aus Phosphatpuffer (pH = 7,4) hergestellt und die Leitfähigkeitsmesssonde LF 537 (WTW) in diese Lösung getaucht. Anschließend wurden 100 mL Maisöl auf die Emulgatorlösung geschichtet. Die Emulgierung fand mit Hilfe eines UltraTurrax T25 und bei einer Temperatur von 40°C statt (siehe [Abbildung 3-3](#)). Die Emulgierzeit betrug 1 Minute und die Leitfähigkeit wurde vor Beginn und während der Emulgierung aufgezeichnet. Nach Abschalten des UltraTurrax wurde die Aufnahme der Leitfähigkeit fortgeführt, um die Stabilität der hergestellten Emulsion zu ermitteln.

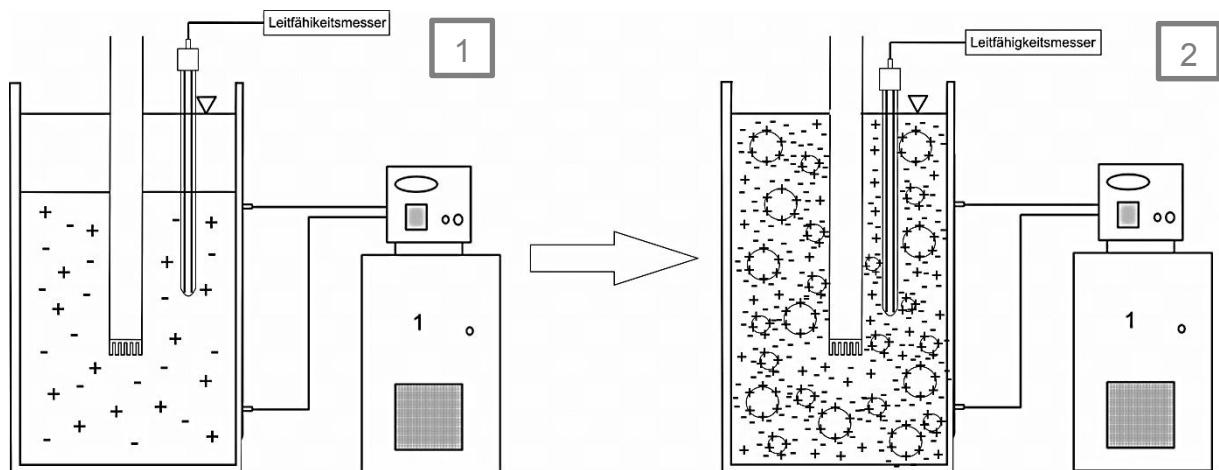


Abb. 3-3: Versuchsdurchführung der Leitfähigkeitsmessung, 1) vor der Emulgierung und 2) während bzw. nach der Emulgierung

Beim Start der Emulgierung werden die zwei getrennten Phasen ineinander dispergiert. Dabei entsteht eine vergrößerte Grenzfläche und die Leitfähigkeit sinkt

aufgrund von Adsorptionsvorgängen der in der Lösung enthaltenen Ionen. Diese stehen im Umkehrschluss nicht mehr der Bulkphase zur Verfügung. Je stärker die Leitfähigkeit während der Emulgierung sinkt, desto mehr Grenzfläche wird geschaffen und umso effizienter ist ein Emulgator.

Zusätzlich zu den Messungen mit Emulgatoren wurde eine Blindmessung durchgeführt, um den Effekt des Emulgators von der reinen mechanischen Beanspruchung zu trennen.

Die Methode der Leitfähigkeitsmessung hat eine Messgenauigkeit $\leq 0,5\%$ und eine Auflösung von $\leq 1\%$ [WTW94].

4. Scheibenemulgierung

4.1 Darstellung der Ergebnisse der Scheibenemulgierung

Der Emulgierprozess mit der Dissolverscheibe wird hauptsächlich durch technische Parameter wie Umfangsgeschwindigkeit $v(u)$ der Scheibe, sowie deren Geometrie und Größe bestimmt. Andere Prozessgrößen sind z.B. Emulgierzeit und Gesamtmasse des zu emulgierenden Produktes. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde aus der Arbeit von Urban [Urb06] die optimierten Prozessbedingungen übernommen, um sich auf die substanzspezifischen Parameter konzentrieren zu können (Viskosität, chemische Eigenschaften von Emulgatoren).

Es wurden Untersuchungen ohne die Verwendung von Emulgatoren, aber mit dem Stabilisator Pektin, sowie Experimente mit Emulgatoren ohne Pektin und mit Pektin durchgeführt, um die Emulgiereffizienz der verwendeten Emulgatoren quantifizieren zu können. Eine Emulgierung ganz ohne Zusatz war bei der Emulgierung mittels Scheibe nicht möglich, da nur Emulsionen hergestellt werden konnten, die 5 - 10 Minuten stabil waren.

4.1.1 Emulgierung mit Stabilisator und ohne Emulgator

Die Scheibenemulgierung ist in Sachen Energieeintrag begrenzt. Dies ist bedingt durch die Bildung einer Trombe, welche sich bei niedriger Viskosität schnell bildet und sich schon bei niedrigen Umfangsgeschwindigkeiten der Scheibe destabilisiert. Durch eine Erhöhung der Viskosität kann die Trombe stabilisiert und die Umfangsgeschwindigkeit je nach Viskosität stark erhöht werden. Um den Einfluss der Viskosität auf den Tropfenaufbruch untersuchen zu können ist es wichtig, dass der viskositätserhöhende Zusatz nur geringe emulgierende Eigenschaften besitzt. Im Fall Pektin trifft dies zu und zusätzlich kann Pektin in hohen Konzentrationen eingesetzt werden und ist lebensmitteltauglich. Bei einer Pektinkonzentration von 4 Gew.-% in Wasser wird die Ruheviskosität bei 40°C auf bis zu 400 mPas erhöht. Damit kann auch die Umfangsgeschwindigkeit der Scheibe je nach Pektinkonzentration von 10,6 m/s bis zu einem Maximalwert von 28,3 m/s variiert werden.

In den Abbildungen 4-1a und b ist die Viskosität von Pektinlösungen gegen die Schergeschwindigkeit bei 25°C und 40°C, welche die Emulgiertemperatur darstellt, aufgetragen. Bei geringen Konzentrationen von 1 - 2 Gew.-% ist das Fließverhalten der Pektinlösung bei 25°C und 40°C nahezu unabhängig von der Schergeschwindigkeit (newtonsches Fließverhalten). Erst bei einer Konzentration von 4 Masseprozent verändert sich das Fließverhalten zu einer Strukturviskosität, welche bei höheren Temperaturen aber nicht mehr so stark ausgeprägt ist (siehe Abbildung 4-1b).

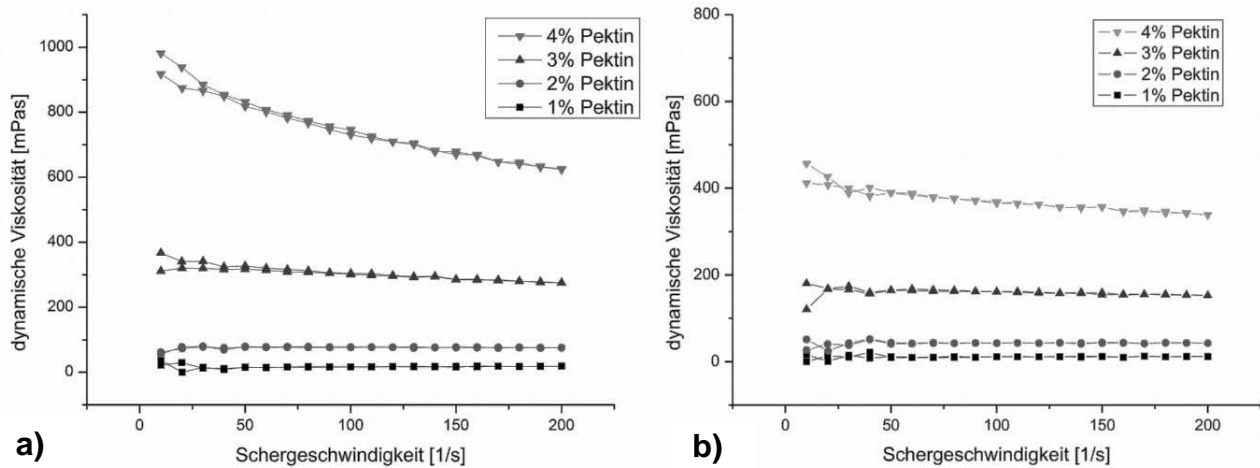


Abb. 4-1: Dynamische Viskosität von Pektinlösungen verschiedener Konzentrationen abhängig von der Schergeschwindigkeit, a) bei einer Temperatur von 25°C, b) bei der Emulgiertemperatur von 40°C

Zur Untersuchung des Einflusses der Viskosität der kontinuierlichen Phase auf den Tropfenaufbruch wurden Pektinlösungen verschiedener Konzentration von 1 – 3 Gew.-% als kontinuierliche Phase zur Emulgierung von 10 Gew.-% Maisöl bei 40°C und einer Umfangsgeschwindigkeit von 12,9 m/s verwendet.

In Abbildung 4-2 sind die Viskosität der Pektinlösungen und die durch die Emulgierung resultierenden mittleren Tropfengrößen dargestellt. Die Viskosität erhöht sich bei steigender Pektinkonzentration exponentiell, wobei der mittlere Tropfendurchmesser linear sinkt. Durch die Erhöhung der Viskosität der kontinuierlichen Phase auf 160 mPas ist es möglich den mittleren Tropfendurchmesser der dispersen Phase ohne zusätzliche Zugabe eines Emulgators auf 6,6 µm zu reduzieren. Jedoch hat die Viskositätsänderung erst oberhalb einer Pektinkonzentration von 2 Gew.-% bzw. einer Viskosität von ungefähr 50 mPas einen Einfluss auf den Tropfenaufbruch. Oberhalb von 3 Gew.-% war es aufgrund der hohen Viskosität nicht möglich die Emulgierung bei einer geringen Umfangsgeschwindigkeit von 12,9 m/s durchzuführen, so dass keine Ergebnisse für eine Emulgierung mit 4 Gew.-% Pektin existieren.

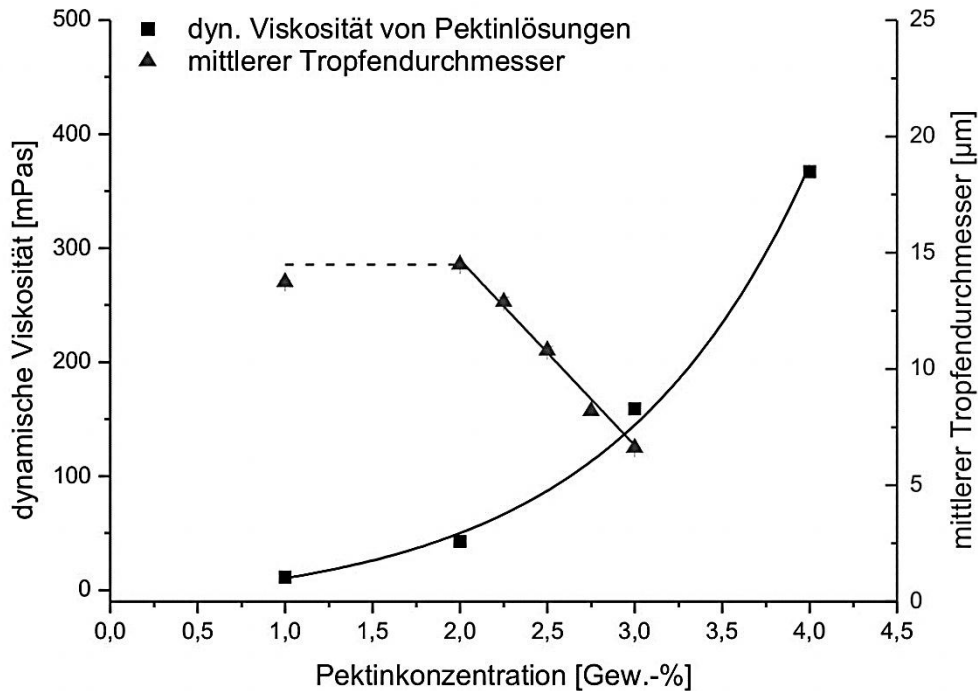


Abb. 4-2: Dynamische Viskosität abhängig von der Pektinkonzentration bei 40°C und der resultierende mittlere Tropfendurchmesser bei einer Emulgierung bei verschiedenen Pektinkonzentrationen als kontinuierliche Phase (40°C, $v(u) = 12,9$ m/s)

Die in Abbildung 4-2 dargestellten mittleren Tropfendurchmesser sind Ergebnis einer Emulgierung über 30 Minuten. Der Tropfenaufbruch ist jedoch abhängig von der Emulgierzeit. Aufgrund dessen ist in den Abbildungen 4-3 und 4-4 an einem Beispiel dargestellt, inwiefern sich der mittlere Tropfendurchmesser und die Tropfengrößenverteilungen über die Zeit ändern. Dabei handelt es sich um Emulsionen, die unter denselben Bedingungen hergestellt wurden, wie in Diagramm 4-2 veranschaulicht. Jedoch wurden die Emulsionen über einen Zeitraum von 6 Stunden hergestellt und Proben in unterschiedlichen Zeiträumen genommen, um die Tropfengrößenverteilungen und mittleren Tropfengrößen zu bestimmen. Der mittlere Tropfendurchmesser ist exponentiell abhängig von der Zeit, wobei dieser in den ersten 30 Minuten am stärksten abfällt (siehe Abb. 4-3). Deshalb wurde eine Emulgierzeit von 30 Minuten auch für die gesamten weiteren Experimente festgelegt.

Die Abhängigkeit von der Emulgierzeit ist dabei unabhängig von der Pektinkonzentration und somit von der Viskosität. Aus den Tropfengrößenverteilungen in Abb. 4-4 (2 Gew.-% Pektin, 10 Gew.-% Maisöl) ist zu erkennen, dass über die Zeit die großen Tropfen immer mehr in kleinere Tropfen aufgebrochen werden. Dadurch verschwinden große Tropfen mit einem Durchmesser von 60 -70 μm und nach 6 Stunden ist die Tropfengrößenverteilung enger, das Volumen an kleinen Tropfen ist stark angestiegen und es gibt keine Tropfen mehr oberhalb eines Durchmessers von 40 μm.

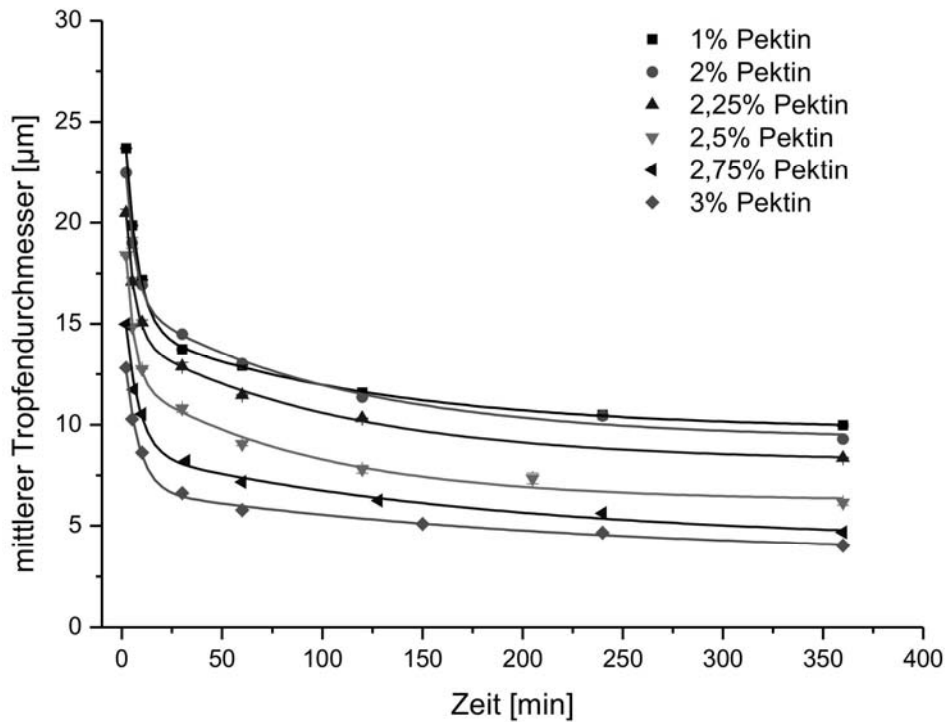


Abb. 4-3: Abhängigkeit des mittleren Tropfendurchmessers von der Emulgierzeit; Emulsionen mit Pektinlösungen verschiedener Konzentrationen als kontinuierliche Phase und 10 Gew.-% Maisöl als disperse Phase, $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v(u) = 12,9 \text{ m/s}$

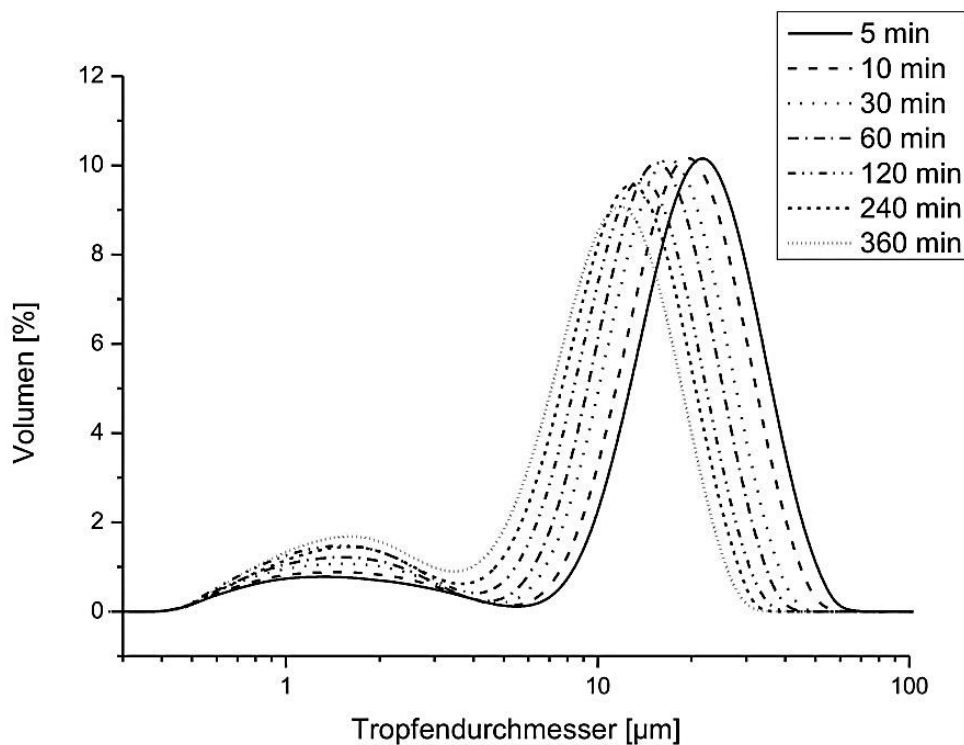


Abb. 4-4: Tropfengrößenverteilungen bei verschiedenen Emulgierzeiten über einen Zeitraum von 6 Stunden; 2 Gew.-% Pektin, 10 Gew.-% Maisöl, $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v(u) = 12,9 \text{ m/s}$

Neben der Verbesserung des Tropfenaufbruchs kann aufgrund einer Erhöhung der Viskosität der kontinuierlichen Phase auch die Umfangsgeschwindigkeit der Scheibe erhöht werden. Ohne den Zusatz einer viskositätserhöhenden Substanz kann die Scheibe nur bei geringen Umfangsgeschwindigkeiten von 10,6 m/s betrieben werden, da die prozesstypische Bildung einer Trombe eine Erhöhung der Scheibenumfangsgeschwindigkeit limitiert.

In Abbildung 4-5 ist der mittlere Tropfendurchmesser in Abhängigkeit von dem dispergierten Ölanteil dargestellt. Mit einem Zusatz von 1 Gew.-% Pektin ist es möglich Emulsionen mit einem mittleren Tropfendurchmesser von 10 μm herzustellen. Jedoch ist die mittlere Größe der Öltröpfen auch abhängig von der Ölmenge, die emulgiert werden soll. Je mehr Öl in Tropfen aufgebrochen werden soll, desto ineffektiver werden der Tropfenaufbruch und die Stabilisierung der aufgebrochenen Tropfen. Ein ähnlicher Trend ist bei der Emulgierung von 1 – 10 Gew.-% Maisöl mit 2 Gew.-% Pektin zu beobachten. Wird der Ölanteil auf 20 Gew.-% erhöht, sinkt der mittlere Tropfendurchmesser. Dieses Ergebnis ist kein Fehler und die Ursache wird in Kap. 4.2.1 diskutiert. Ab einer Konzentration von 3 Gew.-% Pektin wirkt sich eine Erhöhung des Ölanteils über den gesamten Dispersphasenanteil positiv auf das Emulgierergebnis aus. Mit der höchsten Pektinkonzentration und höchsten Umfangsgeschwindigkeit sind ohne die Verwendung von Emulgatoren mittlere Tropfendurchmesser von 2 μm möglich.

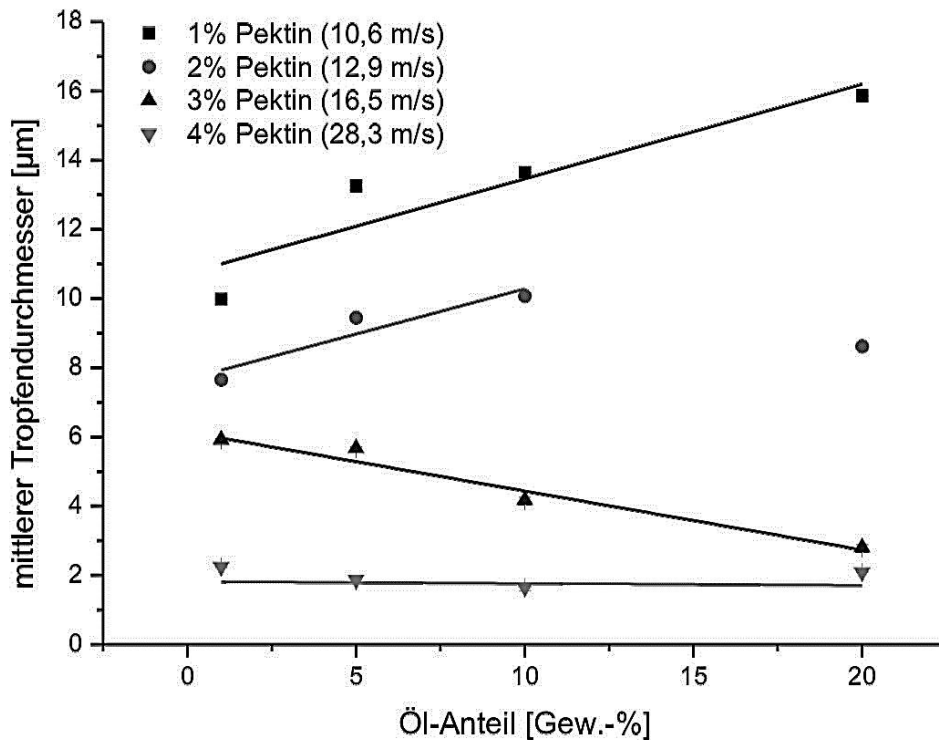


Abb. 4-5: Abhängigkeit des mittleren Tropfendurchmessers bei verschiedenen zu emulgierenden Ölmenngen; kontinuierliche Phase: Pektinlösung (1-4 Gew.-%), $v(u)$ abhängig von Pektinkonzentration, $T = 40^\circ\text{C}$

4.1.2 Emulgierung mit Polysorbaten

Um die Emulgiereffizienz der Polysorbate zu bestimmen, wurde das Emulgierergebnis mithilfe der Polysorbate im Konzentrationsbereich von der CMC bis zu 10 Gew.-% mit dem zuvor bestimmten Ergebnis mit 1 Gew.-% Pektinlösung als kontinuierliche Phase verglichen. Dabei wurden 10 Gew.-% Maisöl bei einer Temperatur von 40°C und einer Umfangsgeschwindigkeit von 10,6 m/s emulgiert.

In Abbildung 4-6 ist der mittlere Tropfendurchmesser in Abhängigkeit von der Emulgatorkonzentration in Masseprozent dargestellt. Zusätzlich repräsentiert die Parallele zur x-Achse den mittleren Tropfendurchmesser, der ohne die Verwendung von Emulgator aber mit dem Zusatz von 1 Gew.-% Pektin zur kontinuierlichen Phase möglich ist. Durch Erhöhen der Emulgatorkonzentration ist eine Reduktion des mittleren Tropfendurchmessers der dispersen Phase möglich. Bis zu einer Konzentration von 2 Gew.-% ist diese Reduktion am effektivsten, oberhalb dieser Konzentration flacht die Kurve ab. Am Beispiel von Polysorbat 20 ist dieser Effekt am deutlichsten zu beobachten. Zusammenfassend kann man sagen, dass mithilfe eines Polysorbates als Emulgator mit der Scheibenemulgierung mittlere Tropfendurchmesser um die 8 µm möglich sind.

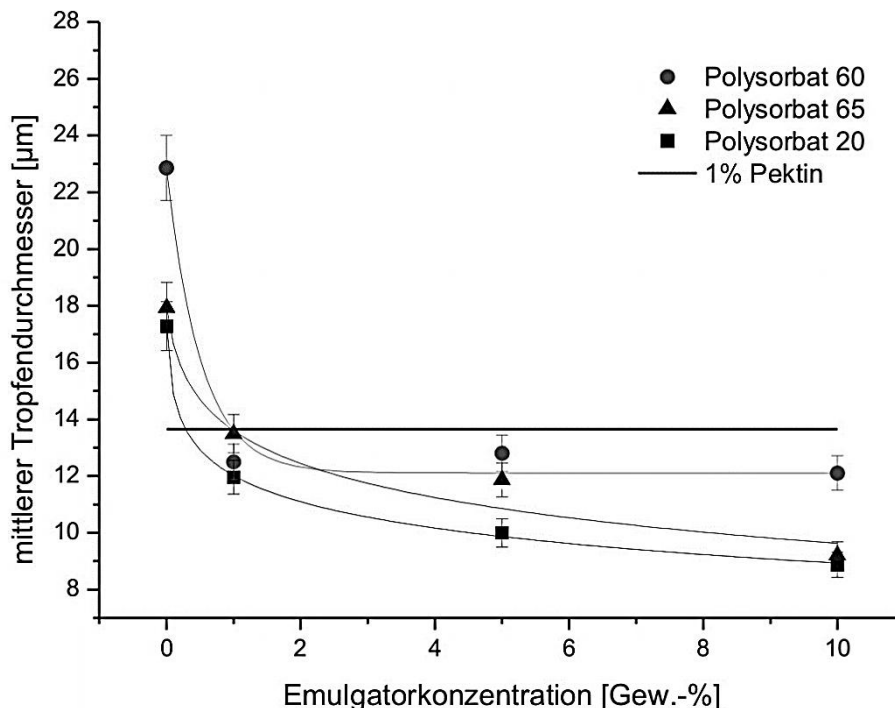


Abb. 4-6: Einfluss der Emulgatorkonzentration von Polysorbaten auf den mittleren Tropfendurchmesser; 10 Gew.-% Maisöl, $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v(u) = 10,6 \text{ m/s}$; Vergleich zu Emulgierung mit 1 Gew.-% Pektin (siehe Abb. 4-5)

Betrachtet man die Effektivität der Polysorbate, ist kein eindeutiger Trend hinsichtlich chemischer Eigenschaften zu erkennen. Zum Beispiel ist Polysorbat 20 mit der besten Wasserlöslichkeit am effektivsten in der Reduzierung der mittleren

Tropfengröße, gefolgt von Polysorbat 65, welche die schlechteste Wasserlöslichkeit aufweist. Das Emulgierergebnis unter Verwendung von Polysorbat 60 ist das schlechteste, das bedeutet die resultierenden Tropfengrößen sind am höchsten. Im Vergleich zu Pektin sind die Polysorbate effektiver als 1 Gew.-% Pektin sobald sie in Konzentrationen größer als 1 Gew.-% verwendet werden.

Zusätzlich wurde der Einfluss der zu emulgierenden Ölmenge auf das Emulgierergebnis in Form von dem mittleren Tropfendurchmesser untersucht (siehe Abbildung 4-7). Vergleichbar zu den Ergebnissen ohne Emulgator, wirkt sich eine erhöhte Ölmenge negativ auf das Emulgierergebnis aus. Bei geringen Ölmenge wie z.B. 1 Gew.-%, ist die Effektivität der Polysorbate sehr ähnlich, steigt der Anteil jedoch erweist sich Polysorbat 20 erneut am meisten und Polysorbat 60 am wenigsten effektiv. Bei der Stabilisierung der Emulsionen mit Polysorbat 20 steigt der Tropfendurchmesser um $0,09 \mu\text{m}/\%$ zu emulgierende Maisölmenge an. Bei der Verwendung der Polysorbate 60 ($0,14 \mu\text{m}/\%$ zu emulgierende Maisölmenge) und Polysorbat 65 ($0,23 \mu\text{m}/\%$ zu emulgierende Maisölmenge) ist der Anstieg stärker.

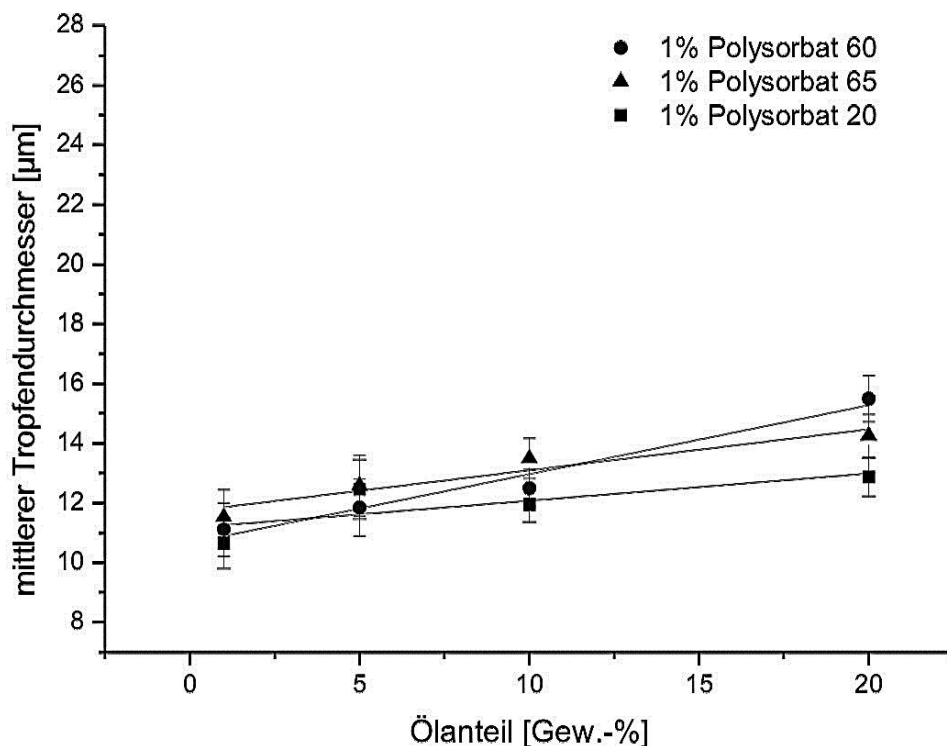


Abb. 4-7: Einfluss der zu emulgierenden Ölmenge auf den mittleren Tropfendurchmesser; 1 Gew.-% Polysorbat, $T = 40^\circ\text{C}$, $v(u) = 10,6 \text{ m/s}$

Verwendet man zusätzlich zu den Polysorbaten Pektin als viskositätserhöhenden Zusatz, so kann die Umfangsgeschwindigkeit der Scheibe erhöht und der Tropfenaufbruch verbessert werden.

In Abbildung 4-8 ist das Emulgierergebnis bei der Verwendung einer dreiprozentigen [Gew.-%] Pektinlösung in Kombination mit verschiedenen Polysorbatkonzentrationen (CMC-10 Gew.-%) als kontinuierliche Phase dargestellt. Dabei wurden 10 Gew.-% Maisöl bei einer Temperatur von 40°C und einer Umfangsgeschwindigkeit von 16,5 m/s emulgiert. Ferner ist der mittlere Tropfendurchmesser, der durch die alleinige Verwendung von 3 Gew.-% Pektin erzielt werden konnte, als Parallele zur x-Achse aufgetragen.

Eine Erhöhung der Konzentration von den Polysorbaten 20 und 60 wirkt sich positiv auf das Emulgierergebnis aus, d.h. es können kleinere Tropfen erzeugt werden im Gegensatz zur Emulgierung mit 3 Gew.-% Pektin und ohne Emulgator. Es sind über den gesamten Konzentrationsbereich mittlere Tropfendurchmesser von 0,7 – 3,5 µm erreichbar. Wobei auch hier Polysorbat 20 vor allem bei höheren Konzentrationen von 5 – 10 Gew.-% am effektivsten in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers. Polysorbat 65 zeigt bei der Betrachtung des Einflusses der Emulgatorkonzentration auf den mittleren Tropfendurchmesser dagegen einen anderen Trend. Bei niedrigen Konzentrationen bis 1 Gew.-% sind die Ergebnisse vergleichbar mit den anderen Polysorbaten, doch oberhalb von 1 Gew.-% wirkt sich eine weitere Konzentrationserhöhung negativ auf die Erzeugung kleiner Tropfen aus, so dass bei einer Konzentration von 10 Gew.-% Polysorbat 65 nur mittlere Tropfendurchmesser von 6,7 µm im Vergleich zu 0,7 µm bei Polysorbat 20 erzeugt werden können. Im Vergleich zur alleinigen Verwendung einer Pektinlösung als kontinuierliche Phase verbessert die zusätzliche Zugabe von Polysorbaten das Emulgierergebnis bis hin zur Produktion von Emulsionen mit Tropfengrößen im Nanometerbereich (< 1 µm). Polysorbat 65 nimmt hier eine Sonderstellung ein. Bei einer erhöhten Konzentration (> 4 Gew.-%) ist das Emulgierergebnis bezüglich der mittleren Tropfengröße sogar schlechter als mit einer reinen Pektinlösung.

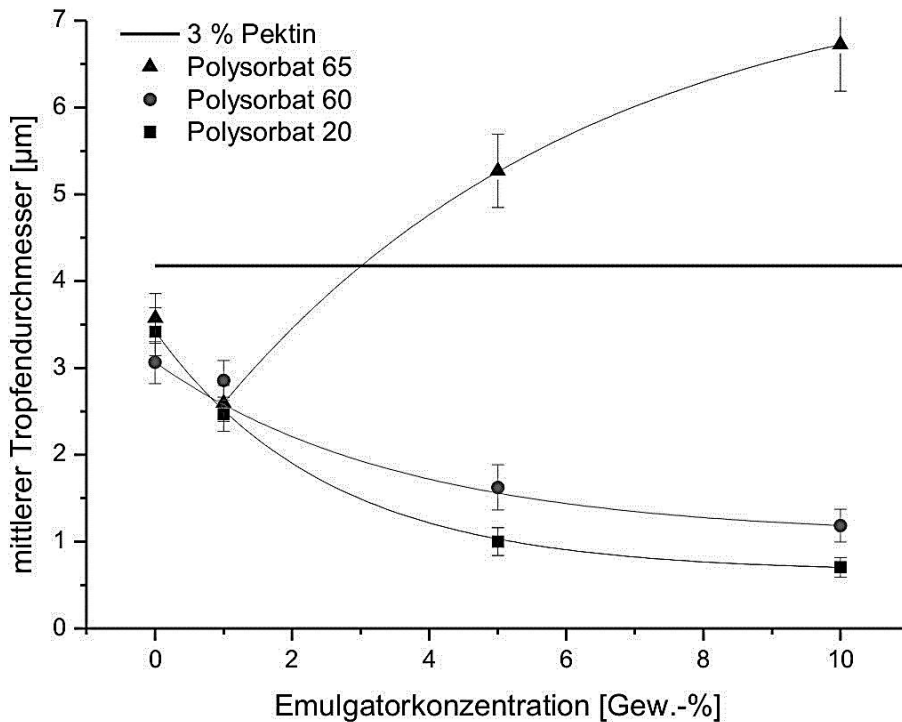


Abb. 4-8: Einfluss der Emulgatorkonzentration von Polysorbaten auf den mittleren Tropfendurchmesser; 3 Gew.-% Pektin, 10 Gew.-% Maisöl, $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v(u) = 16,5 \text{ m/s}$; Vergleich zu Emulgierung mit 3 Gew.-% Pektin (siehe Abb. 4-5)

In Abbildung 4-9 ist der Einfluss der zu emulgierenden Ölmenge auf das Emulgierergebnis bei Verwendung einer Kombination aus 3 Gew.-% Pektin und 1 Gew.-% Polysorbat dargestellt. Auch hier wirkt sich eine Erhöhung des Ölanteils negativ auf das Emulgierergebnis bezüglich des mittleren Tropfendurchmessers aus. Bei einer Emulgierung mit Polysorbat 20 steigt der mittlere Tropfendurchmesser um $0,07 \mu\text{m}/\%$ zu emulgierende Maisölmenge und bei Polysorbat 60 um $0,13 \mu\text{m}/\%$ zu emulgierende Maisölmenge.

Jedoch ist der mittlere Tropfendurchmesser bei einer Emulgierung mit Polysorbat 65 bis auf kleine Schwankungen konstant. Zusätzlich zeigt sich im Fall von Polysorbat 65 bei den gegebenen Zusammensetzungen keine Zeitabhängigkeit bei dem Tropfenaufbruch. Während der Emulgierung wurden Proben zu folgenden Zeiten genommen: $t = 2 \text{ min}$, 5 min , 10 min , 30 min und die Tropfengrößenverteilungen sowie der mittlere Tropfendurchmesser bestimmt.

In Abbildung 4-10a sind die mittleren Tropfendurchmesser in Abhängigkeit von der Emulgierzeit für Emulsionen hergestellt mit der Hilfe von Polysorbaten und folgenden Zusammensetzungen: 1 Gew.-% Emulgator, 3 Gew.-% Pektin, 5 bzw. 10 Gew.-% Maisöl. Der mittlere Tropfendurchmesser ist bei Emulsionen, die mit Polysorbat 65 hergestellt wurden, nahezu konstant, wobei bei den Polysorbaten 20 und 60 ein Abfall des mittleren Tropfendurchmessers stattfindet. Noch deutlicher ist dieser Fakt

bei Emulsionen mit 1 Gew.-% Polysorbat 65, 3 Gew.-% Pektin und 10 Gew.-% Maisöl. Auch die Tropfengrößenverteilungen dieser Emulsionen bei den verschiedenen Zeiten stimmen überein (siehe Abbildung 4-10b).

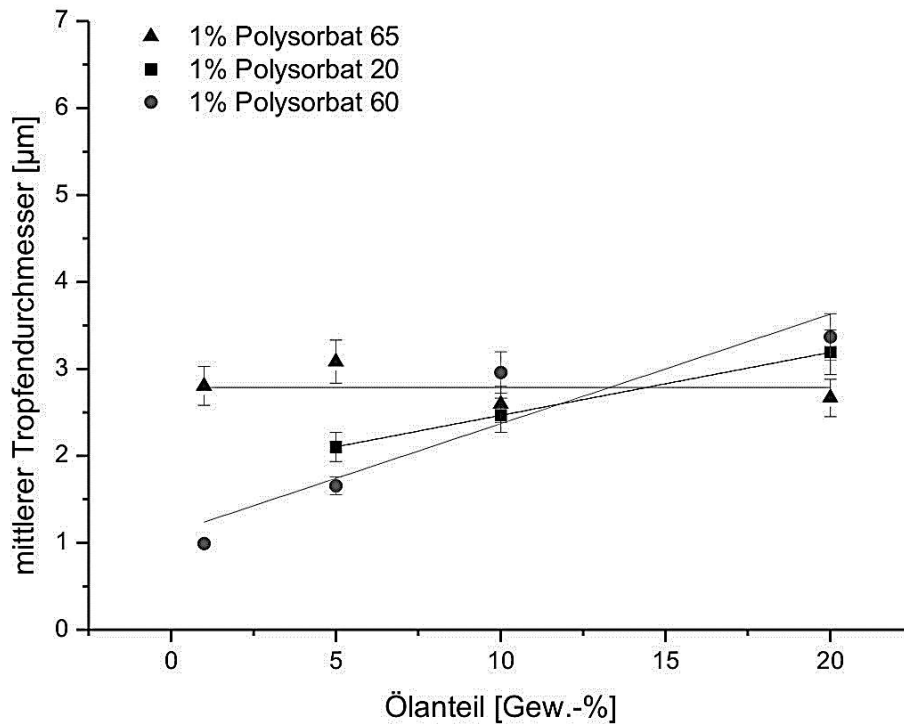


Abb. 4-9: Einfluss der zu emulgierenden Ölmenge auf den mittleren Tropfendurchmesser; 3 Gew.-% Pektin, 1 Gew.-% Polysorbat, $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v(u) = 16,5 \text{ m/s}$

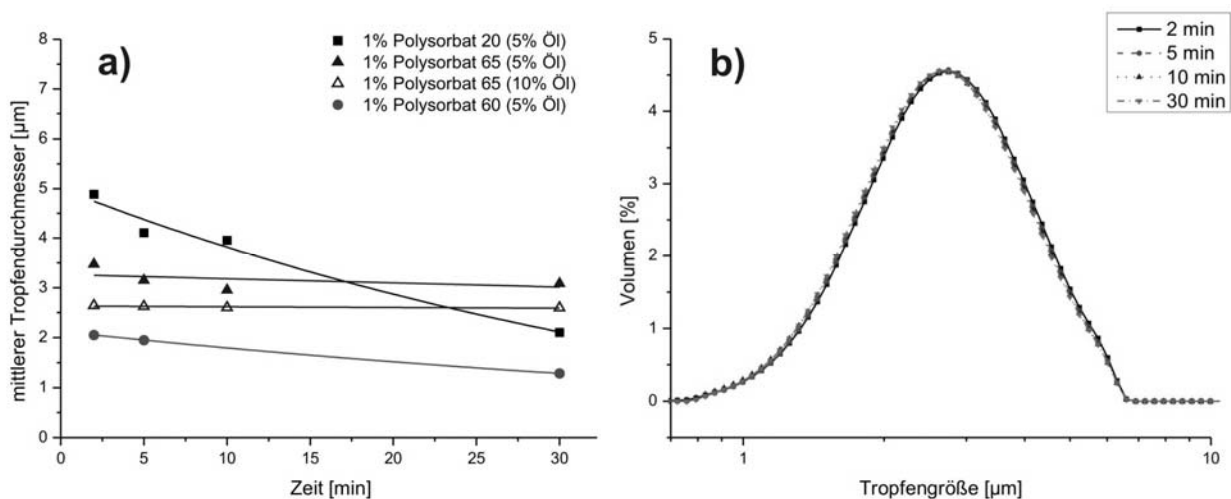


Abb. 4-10: **a)** der mittlere Tropfendurchmesser über die Emulgierzeit: 1 Gew.-% Emulgator, 3 Gew.-% Pektin, 5 bzw. 10 Gew.-% Maisöl, $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v(u) = 16,5 \text{ m/s}$; **b)** Tropfengrößenverteilungen von Emulsionen mit 3 Gew.-% Pektin, 1 Gew.-% Polysorbat 65 und 10 Gew.-% Maisöl, $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v(u) = 16,5 \text{ m/s}$, Probenahme nach $t = 2, 5, 10, 30 \text{ min}$

4.1.3 Emulgierung mit Cremophor EL oder Natriumcaseinat

Für die Emulgatoren Cremophor EL und Natriumcaseinat wurden die gleichen Untersuchungen wie für die Polysorbate durchgeführt.

Zunächst wurde der Einfluss der Emulgatorkonzentration bei der Emulgierung ohne Stabilisator Pektin untersucht. Dabei wurden 10 Gew.-% Maisöl bei einer Temperatur von 40°C und einer Umfangsgeschwindigkeit von 10,6 m/s emulgiert. Dieses Emulgiresultat wurde wiederum mit dem Ergebnis der Emulgierung bei Verwendung einer einprozentigen Pektinlösung als kontinuierliche Phase verglichen.

In Abbildung 4-11 ist deutlich zu erkennen, dass keiner der beiden Emulgatoren so effektiv den Tropfenaufbruch bzw. die Stabilisierung der neu geschaffenen Grenzfläche verbessert, wie eine einprozentige Pektinlösung. Mit Cremophor EL ist es in einem Konzentrationsbereich von 1-10 Gew.-% möglich Emulsionen mit einem mittleren Tropfendurchmesser von 15,8 µm herzustellen. Wobei die Tropfengrößen bei einer Emulgierung mit Natriumcaseinat im Konzentrationsbereich von 1 - 5 Gew.-% bei über 20 µm liegen. Nur bei einer Konzentration von 10 Gew.-% ist es möglich Emulsionen mit einem kleineren mittleren Tropfendurchmesser (12 µm) im Vergleich zur Emulgierung mit 1 Gew.-% Pektin zu produzieren.

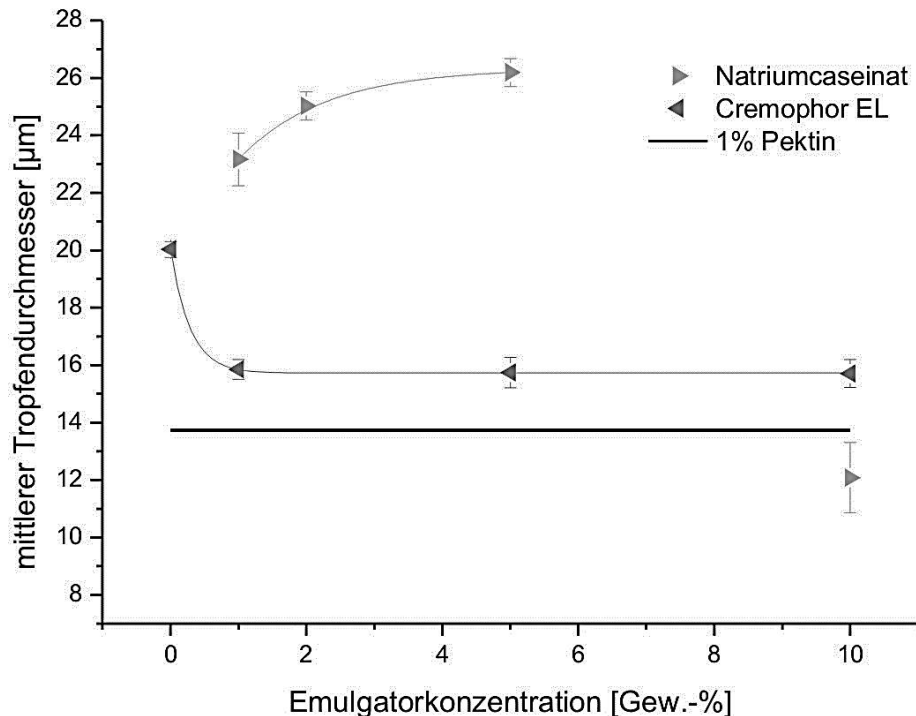


Abb. 4-11: Einfluss der Emulgatorkonzentration von Cremophor EL und Natriumcaseinat auf den mittleren Tropfendurchmesser; 10 Gew.-% Maisöl, $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v(u) = 10,6 \text{ m/s}$; Vergleich zu Emulgierung mit 1 Gew.-% Pektin (siehe Abb. 4-5)

Zusätzlich wurde die Viskosität und damit die Umfangsgeschwindigkeit durch die Zugabe von 3 Gew.-% Pektin erhöht. Bei diesen Untersuchungen wurden 10 Gew.-% Maisöl bei einer Temperatur von 40°C und einer Umfangsgeschwindigkeit von 16,5 m/s emulgiert.

In Abbildung 4-12 ist der durch Emulgierung mithilfe von Cremophor EL und Natriumcaseinat erreichbare mittlere Tropfendurchmesser bei verschiedenen Emulgatorkonzentrationen und unter Verwendung von 3 Gew.-% Pektin dargestellt. Cremophor EL verbessert die Emulgierung bei diesen Untersuchungen im gesamten Konzentrationsbereich von 1 - 10 Gew.-% im Vergleich zur Emulgierung mit nur 3 Gew.-% Pektinlösung als kontinuierliche Phase. Es sind mittlere Tropfendurchmesser von 1,3 – 3 µm möglich. Das Protein Natriumcaseinat ist in Kombination mit 3 Gew.-% nur bei einer Konzentration von 10 Gew.-% effektiver als alleiniger Verwendung von 3 Gew.-% Pektin. Bei geringen Konzentrationen bis 5 Gew.-% können Emulsionen mit mittlere Tropfendurchmesser von 4,8 – 6 µm hergestellt werden und eine Erhöhung der Konzentration in diesem Bereich hat im Gegensatz zu den anderen Emulgatoren einen negativen Einfluss auf das Emulgierergebnis.

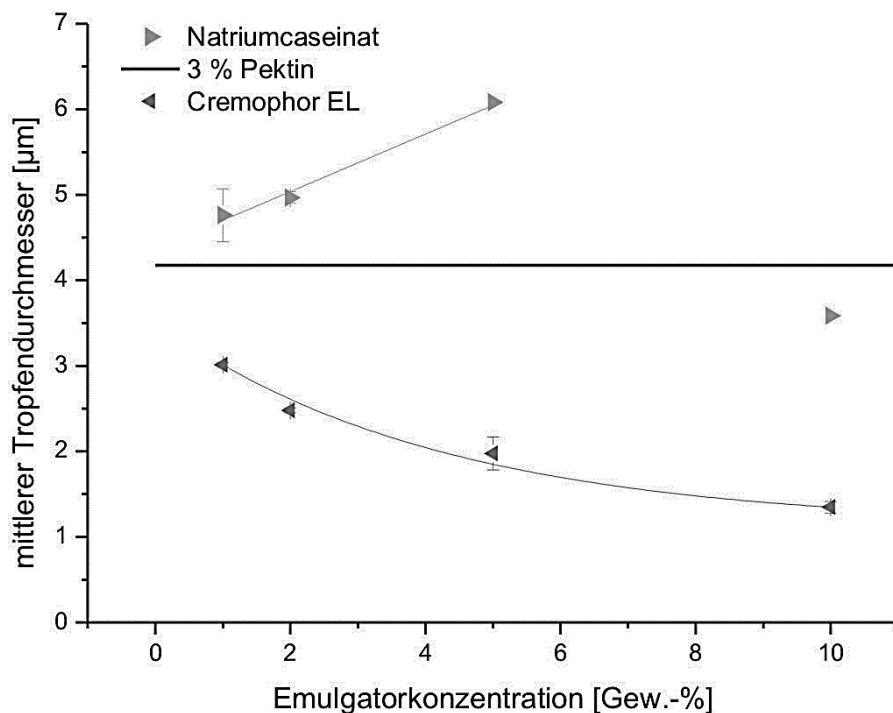


Abb. 4-12: Einfluss der Emulgatorkonzentration von Cremophor EL und Natriumcaseinat auf den mittleren Tropfendurchmesser; 3 Gew.-% Pektin, 10 Gew.-% Maisöl, T = 40°C, v(u) = 16,5 m/s; Vergleich zu Emulgierung mit 3 Gew.-% Pektin (siehe Abb. 4-4)

In Abbildung 4-13 ist der Einfluss der zu emulgierende Ölmenge auf den mittleren Tropfendurchmesser dargestellt.

Bei einer Emulgierung mit dem nichtionischen Emulgator Cremophor EL wirkt sich vergleichbar mit den Polysorbaten ein erhöhter Anteil an disperser Phase negativ auf das Emulgierergebnis aus. Dieses Ergebnis ist unabhängig davon ob zusätzlich Pektin verwendet wurde. Jedoch ist der Betrag des Anstiegs des mittleren Tropfendurchmessers abhängig von der Verwendung von Pektin und somit von der Viskosität und der Umfangsgeschwindigkeit der Scheibe. Ohne Pektin bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 10,6 m/s beträgt der Anstieg 0,19 $\mu\text{m}/\%$ zu emulgierende Maisölmenge. Unter Verwendung von 3 Gew.-% Pektin zur Erhöhung der Viskosität und der Umfangsgeschwindigkeit auf 16,5 m/s hat die Menge an disperser Phase keinen Einfluss mehr auf den mittleren Tropfendurchmesser.

Bei der Verwendung von Natriumcaseinat ist auch bei der Betrachtung des Einflusses des Ölanteils auf den mittleren Tropfendurchmesser kein eindeutiger Trend zu erkennen. Ohne den Einfluss des viskositätserhöhenden Zusatzes von Pektin scheint bei einem geringen Ölanteil dieser einen positiven Effekt auf das Emulgierergebnis zu haben. Steigt der Ölanteil jedoch auf mehr als 5 Gew.-% an, so erhöht sich auch der mittlere Tropfendurchmesser um 0,29 $\mu\text{m}/\%$ zu emulgierende Maisölmenge. Wird zusätzlich 3 Gew.-% Pektin zur Viskositätserhöhung verwendet und die Umfangsgeschwindigkeit auf 16,5 m/s erhöht, sind Tropfengrößen unterhalb von 11 μm möglich. Außerdem wirkt sich in diesem Fall, anders als bei allen anderen verwendeten Emulgatoren, eine erhöhte Ölmenge positiv auf das Emulgierergebnis aus, dabei sinkt der mittlere Tropfendurchmesser exponentiell von 11 μm auf bis zu 4,8 μm .

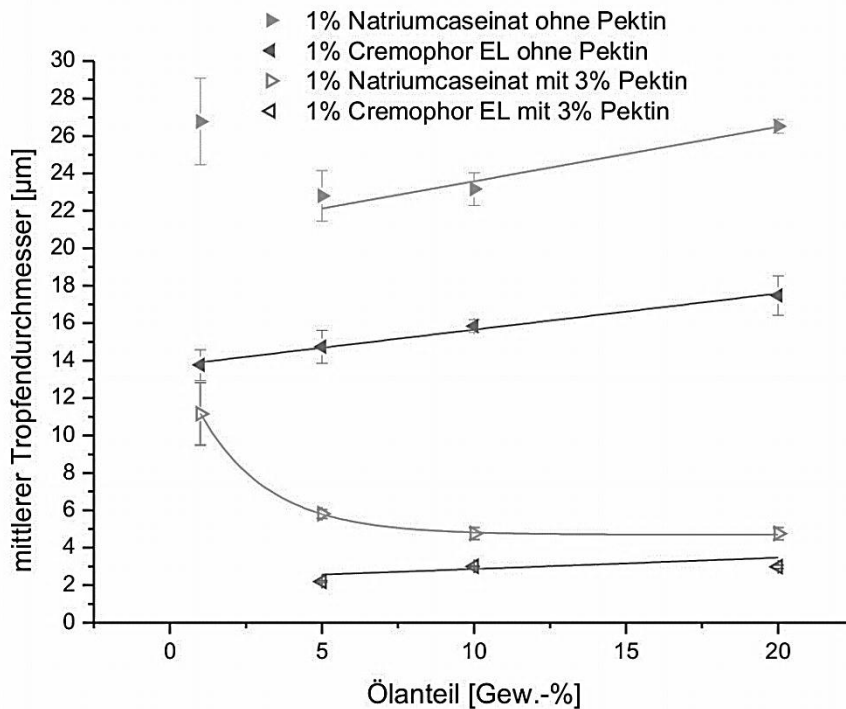


Abb. 4-13: Einfluss der zu emulgierenden Ölmenge auf den mittleren Tropfendurchmesser; *ohne Pektin und 1 Gew.-% Emulgator*, $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v(u) = 10,6 \text{ m/s}$; *bei 3 Gew.-% Pektin und 1 Gew.-% Emulgator*, $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v(u) = 16,5 \text{ m/s}$

4.1.4 Stabilität der hergestellten Emulsionen

Neben den Produkteigenschaften der hergestellten Emulsionen direkt nach der Emulgierung ist es auch von Bedeutung wie stabil eine solche Emulsion ist.

Wird Natriumcaseinat alleine zur Stabilisierung einer Emulsion genutzt, ohne die Verwendung eines zweiten Stabilisators, benötigt man mindestens eine Konzentration von 10 Gew.-%, um die Emulsion um mindestens einen Monat stabil zu halten. Unterhalb dieser Konzentration kommt es zu einem Aufbrechen der Emulsion innerhalb von 30 Tagen. Die Zugabe von Pektin erhöht die Langzeitstabilität stark. Jede der hergestellten Emulsionen war über Monate sowohl optisch als auch die mittleren Tropfengrößen betreffend stabil.

Die nichtionischen niedermolekularen Emulgatoren (Polysorbate und Cremophor EL) zeigten eine erhöhte Stabilisierung der Emulsionen. Ab einer Konzentration von 1 Gew.-% Emulgator bei einem Dispersphasenanteil von 10 Gew.-% sind diese Emulsionen auch ohne zusätzlichen Stabilisator über mindestens vier Monate stabil. Das bedeutet, es kommt nicht zur Koaleszenz, da der mittlere Tropfendurchmesser konstant bleibt. Jedoch sind diese Emulsionen optisch nicht stabil, d.h. es kommt zum Aufrahmen der dispersen Phase und 2 Phasen bilden sich aus (siehe [Abbildung 4-14a](#)). Je höher der Ölanteil, desto größer ist die milchige Phase, welche die größeren Öltröpfen enthält.

Auch bei einer Zugabe von 3 Gew.-% Pektin als Stabilisator kommt es bei den Emulgatoren, deren Lösungen nur niedrig-viskos sind, zum Aufrahmen. Diese Instabilität kann jedoch durch eine Erhöhung der Emulgatorkonzentration verringert werden (siehe Abbildung 4-14b).

Auch die Stabilität gegen Koaleszenz kann durch die Zugabe von Pektin erhöht werden. Emulsionen mit einem Emulgatorgehalt kleiner als 1 Gew.-% weisen bei zusätzlicher Viskositätserhöhung durch 3 Gew.-% Pektin für mindestens einen Monat keine Koaleszenz auf.

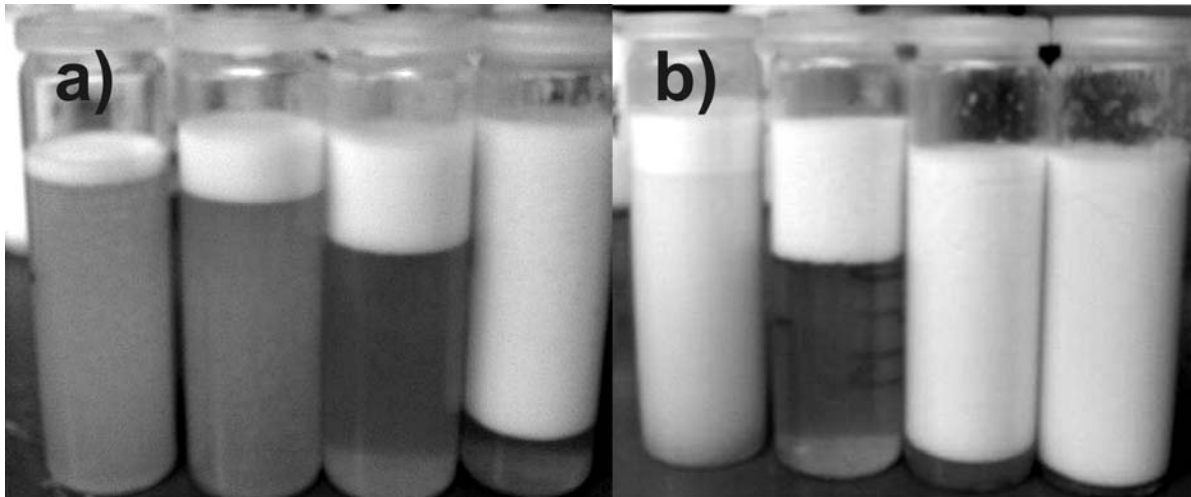


Abb. 4-14: Emulsionen mit folgender Zusammensetzung nach einer Lagerung von 30 Tagen: **a)** 1 Gew.-% Cremophor EL, Ölanteil von 1 bis 20 Gew.-% (von links nach rechts steigend); **b)** 10 Gew.-% Maisöl, Emulgatorkonzentration von 0,009 – 10 Gew.-% (von links nach rechts steigend)

4.2 Diskussion der Ergebnisse der Scheibenemulgierung

4.2.1 Emulgierung ohne Emulgator

Die Viskosität spielt eine entscheidende Rolle bei der Scheibenemulgierung. Dabei muss unterschieden werden, welchen Einfluss die Viskosität der kontinuierlichen und dispersen Phase hat und wie das Verhältnis der beiden Viskositäten ist. Zusätzlich hat auch die Gesamtviskosität einen entscheidenden Einfluss auf das Emulgierergebnis.

Die Viskosität der kontinuierlichen Phase beeinflusst den Emulgierprozess auf unterschiedliche Weise. Durch eine erhöhte Viskosität ist die Bewegung der Tropfen eingeschränkt und somit die Kollisionsfrequenz reduziert. Das kann einerseits zu einer Verschlechterung des Tropfenaufbruchs durch Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit oder sogar eine Änderung der Strömungsbedingungen führen. Andererseits wird die Stabilisierung der aufgebrochenen Tropfen gegen Koaleszenz verbessert.

Betrachtet man den mittleren Tropfendurchmesser wirkt sich bei den Untersuchungen der Emulgierung mithilfe von Pektin als Stabilisator eine Viskositätserhöhung ab einer Viskosität von 43 mPas (siehe Abb. 4-2) positiv auf das Emulgierergebnis aus. Pektin besitzt nur geringe emulgierende Eigenschaften und senkt somit die Grenzflächenspannung nur sehr gering (siehe Tab 4-1), so dass der Effekt des verbesserten Tropfenaufbruchs aufgrund der Viskositätserhöhung erfolgt. Da die Viskositätserhöhung im Endergebnis einen positiven Einfluss auf das Emulgierergebnis hat, muss die verbesserte Stabilisierung der neu geschaffenen Tropfenoberfläche dem Effekt des verschlechterten Tropfenaufbruchs überwiegen.

Tab. 4-1: Grenzflächenspannung zwischen Wasser sowie Pektinlösungen und Maisöl

Stoffsystem	Grenzflächenspannung [N/m]	Absolute Standardabweichung
Maisöl-Wasser	9,13	0,81
Maisöl - 1 Gew.-% Pektin in Wasser	8,53	0,55
Maisöl - 2 Gew.-% Pektin in Wasser	8,63	0,72
Maisöl - 3 Gew.-% Pektin in Wasser	8,67	0,92
Maisöl - 4 Gew.-% Pektin in Wasser	9,20	1,30

Zusätzlich ist eine erhöhte Viskosität notwendig, um den Energieeintrag in Form der Umfangsgeschwindigkeit zu erhöhen. Diese kann durch den Zusatz von 4 Gew.-% Pektin von 10,6 auf 28,3 m/s erhöht werden. Im Falle des hier verwendeten Motors ist diese Geschwindigkeit der Maximalwert. Jedoch ist es bei der Verwendung eines leistungsstärkeren Motors möglich, die Umfangsgeschwindigkeit je nach Viskosität beliebig zu erhöhen.

In Abbildung 4-15 ist das Beispiel einer Emulgierung mit 10 Gew.-% Maisöl dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei einem linearen Anstieg der Umfangsgeschwindigkeit der mittlere Tropfendurchmesser exponentiell sinkt. Das bedeutet, dass in diesem Fall der mittlere Tropfendurchmesser bei weiterer Erhöhung der Umfangsgeschwindigkeit maximal bis zu 1,2 µm reduziert werden kann. Der minimal erreichbare Tropfendurchmesser ist zusätzlich abhängig von der Emulgiertemperatur, der Scheibengeometrie und –größe sowie von der Füllhöhe des Emulgiergefäßes.

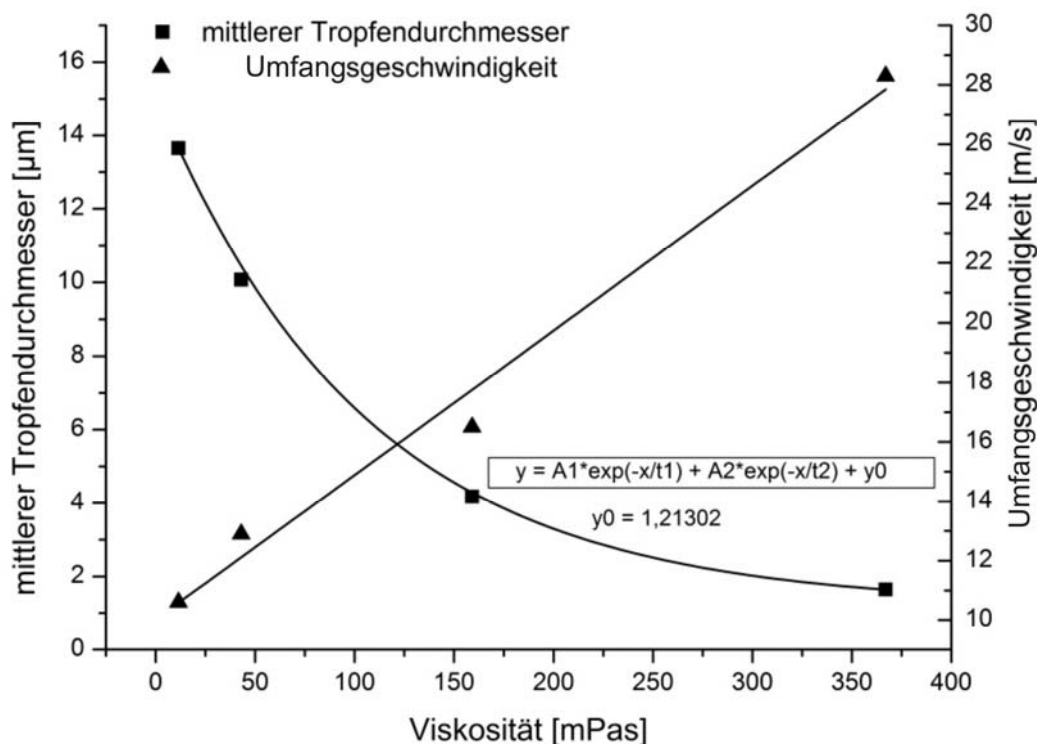


Abb. 4-15: Emulgierung mit Pektinlösungen als kontinuierliche Phase bei verschiedenen Umfangsgeschwindigkeiten; 10 Gew.-% Maisöl, T = 40°C

Neben der Viskosität der kontinuierlichen Phase haben auch der Dispersphasenanteil und die Viskosität der dispersen Phase einen Einfluss auf den Emulgierprozess. In Abbildung 4-5 ist der Einfluss des Ölanteils auf den mittleren Tropfendurchmesser dargestellt. Bei niedriger Viskosität, bis zu 2 Gew.-% Pektin und 10 Gew.-% Maisöl, hat eine Erhöhung des Dispersphasenanteils einen negativen Einfluss auf das Emulgierergebnis, da der mittlere Tropfendurchmesser steigt. Bei

einer erhöhten Dichte an Öltröpfen steigt die Kollisionsfrequenz und somit auch die Koaleszenzwahrscheinlichkeit. Die neu aufgebrochenen Tropfen fließen somit häufiger zusammen und führen im Endergebnis zu einem erhöhten mittleren Tropfendurchmesser.

Bei einer höheren Gesamtviskosität der Emulsion kommt jedoch ein weiterer positiver Effekt hinzu. Die Förderstärke des Emulgiersystems sinkt und die aufzubrechenden Tropfen verweilen länger in der Dispergierzone, dadurch kann bei gleicher Umfangsgeschwindigkeit, aber höherer Viskosität, mehr Energie eingebracht werden. Nicht nur die Viskosität der kontinuierlichen Phase sondern auch der dispersen Phase hat Einfluss auf die Gesamtviskosität der Emulsion. Denn aufgrund verstärkter Wechselwirkung der Öltröpfen untereinander, erhöht ein gesteigerter Dispersphasenanteil die Gesamtviskosität einer Emulsion [Mas99]. In Abbildung 4-16 ist die Gesamtviskosität der Emulsionen mit Pektin als kontinuierliche Phase bei 25°C dargestellt. Erst ab einer Konzentration von 2Gew.-% Pektin und 10 Gew.-% Maisöl hat der Ölanteil einen ersichtlichen Einfluss auf die Gesamtviskosität. Das bedeutet, dass erst bei höheren Pektinkonzentrationen (> 2 Gew.-%) ein steigender Ölanteil einen positiven Einfluss auf das Emulgierergebnis hat. Das spiegeln auch die Ergebnisse in Diagramm 4-5 wider.

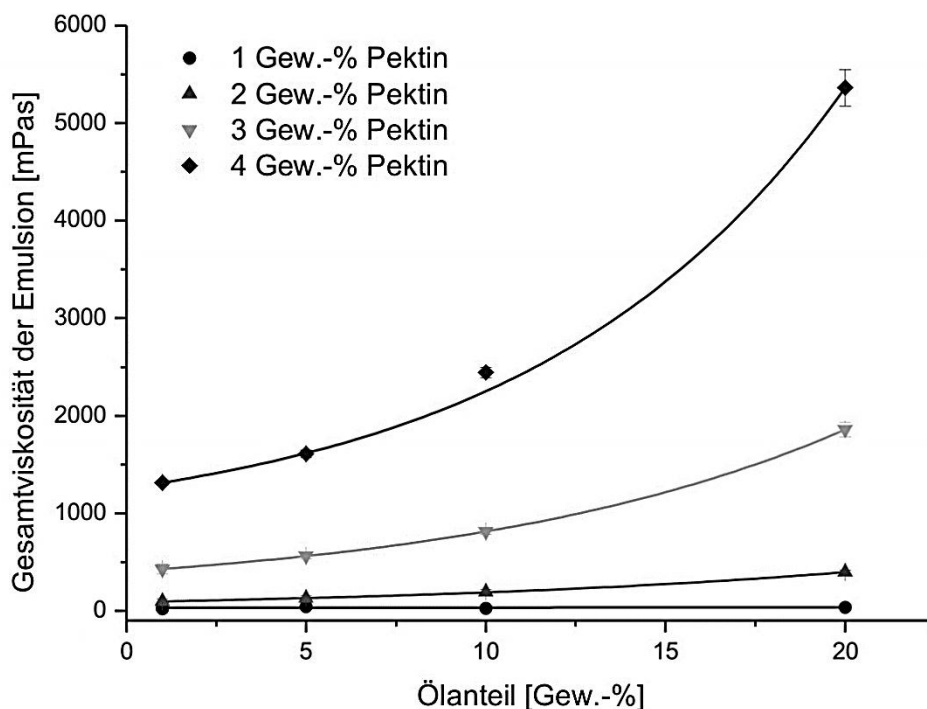


Abb. 4-16: Gesamtviskosität der Emulsionen mit Pektinlösungen verschiedener Konzentration (1-4 Gew.-%) als kontinuierliche Phase und Maisöl (1-20 Gew.-%), T = 25°C, Emulgierung gleich mit Abb. 4-5.

Zusätzlich spielt das Viskositätsverhältnis der dispersen zur kontinuierlichen Phase ($\eta = \eta_d/\eta_k$) eine Rolle beim Tropfenaufbruch. Das Optimum dieses Verhältnisses liegt

bei 1, unterhalb und oberhalb verschlechtert sich der Tropfenaufbruch, da sich nur bei gleicher Viskosität die Kräfte optimal von der äußeren auf die innere Phase übertragen können. Im Falle von Pektinlösungen und Maisöl liegt dieses Verhältnis bei einer Pektinkonzentration von 1,7 Gew.-% (siehe Tab. 4-2, Daten aus Abb. 4-2). Jedoch ergibt sich bei diesem Viskositätsverhältnis nicht das Minimum beim mittleren Tropfendurchmesser (siehe Abb. 4-2). Dieser sinkt erst ab einem Viskositätsverhältnis von $\eta = 0,75$ linear von $14,7 \mu\text{m}$ auf $6,7 \mu\text{m}$ bei einem Viskositätsverhältnis von $\eta = 0,20$. Das bedeutet, dass die erhöhte Gesamtviskosität durch die gesteigerte Viskosität der kontinuierlichen Phase hier einen stärkeren Einfluss auf den Tropfenaufbruch hat als das Viskositätsverhältnis.

Tab. 4-2: Viskosität von kontinuierlicher und disperser Phase

Kontinuierliche Phase	Viskosität [mPas] bei 40°C	Disperse Phase	Viskosität [mPas] bei 40°C
1 Gew.-% Pektin	11,5	Maisöl	32
1,7 Gew.-% Pektin	32		
2 Gew.-% Pektin	43		
3 Gew.-% Pektin	159,1		
4 Gew.-% Pektin	367		

4.2.2 Emulgierung mit Emulgatoren

Die Emulgiereffektivität der verwendeten Emulgatoren zeigt starke Unterschiede. Betrachtet man den Einfluss der Emulgatorkonzentration der verschiedenen Emulgatoren (Abb. 4-6 und 4-11) zeigen alle Emulgatoren außer Natriumcaseinat vergleichbare Kurvenverläufe. Der mittlere Tropfendurchmesser sinkt mit steigender Emulgatorkonzentration exponentiell, wobei bei Cremophor EL und Polysorbat 60 der kleinste mittlere Tropfendurchmesser von 16 bzw. $12 \mu\text{m}$ bei einer Emulgatorkonzentration von 2 Gew.-% erreicht ist. Bei den Polysorbaten 20 und 65 wirkt sich auch eine weitere Erhöhung der Konzentration positiv auf das Emulgierergebnis aus, so dass oberhalb einer Konzentration von 2 Gew.-% der mittlere Tropfendurchmesser um weitere 20 % gesenkt werden kann.

Eine Erhöhung der Emulgatorkonzentration bedeutet eine Erhöhung der Anzahl an Molekülen, die für die Sättigung der Grenzfläche zur Verfügung stehen. An der Grenzfläche adsorbierende Emulgatormoleküle stehen im Gleichgewicht mit den Emulgatormolekülen, die in der Bulkphase gelöst vorkommen. Erhöht man die Gesamtkonzentration an Emulgator, so verschiebt man dieses Gleichgewicht auf die

Seite der Bulkphase, so dass im Umkehrschluss vermehrt Moleküle an die Grenzfläche diffundieren können, um dort zur Stabilisierung der Grenzfläche beizutragen. Ist die Grenzfläche gesättigt und eine bestimmte Emulgatorkonzentration in der Bulkphase erreicht, so bilden sich Mizellen, die ein Depot für die Emulgatormoleküle darstellen. Wenn neue Moleküle für die Adsorption benötigt werden, müssen Mizellen zerfallen und dies verlangsamt den Adsorptionsprozess.

Der positive Effekt einer Erhöhung der Emulgatorkonzentration lässt sich daher mit einer Verschiebung des Gleichgewichtszustandes und der damit einhergehenden verstärkten Adsorption der Emulgatormoleküle an der Grenzfläche erklären. Dadurch kann die Grenzfläche schneller gegen Koaleszenz stabilisiert werden, so dass im Endeffekt kleinere Tropfendurchmesser erzielt werden können. Ist die Grenzfläche mit Emulgatormolekülen gesättigt, bilden sich in der Bulkphase beim Erreichen der Mizellbildungskonzentration Aggregate aus Emulgatormolekülen, die sogenannten Mizellen. Somit hat sich ein Gleichgewicht aus Mizellen und in der Bulkphase gelösten sowie adsorbierten Emulgatormolekülen gebildet. Der mittlere Tropfendurchmesser kann bei weiterer Erhöhung der Emulgatorkonzentration nicht zusätzlich gesenkt werden.

Bei der Emulgierung mit Polysorbat 65 wirkt sich die Erhöhung der Gesamtviskosität der Emulsion bei erhöhter Konzentration zusätzlich positiv auf die Emulgierung aus, so dass hier kein minimaler mittlerer Tropfendurchmesser erreicht wird. Warum jedoch bei der Verwendung von Polysorbat 20 kein minimaler mittlerer Tropfendurchmesser erreicht wird, ist jedoch nicht zu erklären. Die Viskosität der Emulsion steigt bei der Erhöhung der Konzentration nicht an und die Mizellbildungskonzentration von Polysorbat 20 ist vergleichbar mit der von Cremophor EL. Nur das Molekulargewicht und somit die Molekülgröße ist geringer als von den anderen Emulgatoren, so dass es möglich wäre, dass eine höhere Konzentration benötigt wird, um die Grenzfläche zu sättigen. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass dieser kleine Unterschied zwischen Polysorbat 20 und Polysorbat 60 (81,28 g/mol) einen so großen Einfluss hat.

Eine Erhöhung der Konzentration von Natriumcaseinat wirkt sich bis zu 5 Gew.-% negativ auf das Emulgierergebnis aus. Dabei steigt der mittlere Tropfendurchmesser um 13 % von 23,2 auf 26,2 μm . Bei einer Erhöhung bis auf 10 Gew.-% sinkt der mittlere Tropfendurchmesser jedoch bis auf 12 μm herab. Bei Natriumcaseinatlösungen erhöht sich die Viskosität der kontinuierlichen Phase exponentiell mit steigender Konzentration (siehe [Abbildung 4-17](#)). Ein positiver Effekt der erhöhten Viskosität der kontinuierlichen Phase wurde bereits in Kapitel 4.2.1 diskutiert. Ab einer Konzentration von 5 Gew.-% ist der stärkste Anstieg zu verzeichnen, was mit den Emulgierergebnissen bei diesen hohen Konzentrationen korreliert. Denn erst ab einer Konzentration von 5 Gew.-% wirkt sich eine weitere

Erhöhung der Emulgatorkonzentration positiv auf den mittleren Tropfendurchmesser aus (siehe Abb. 4-11). Insgesamt sind Cremophor EL und Natriumcaseinat weniger effektiv als der viskositätserhöhende Zusatz von 1 Gew.-% Pektin.

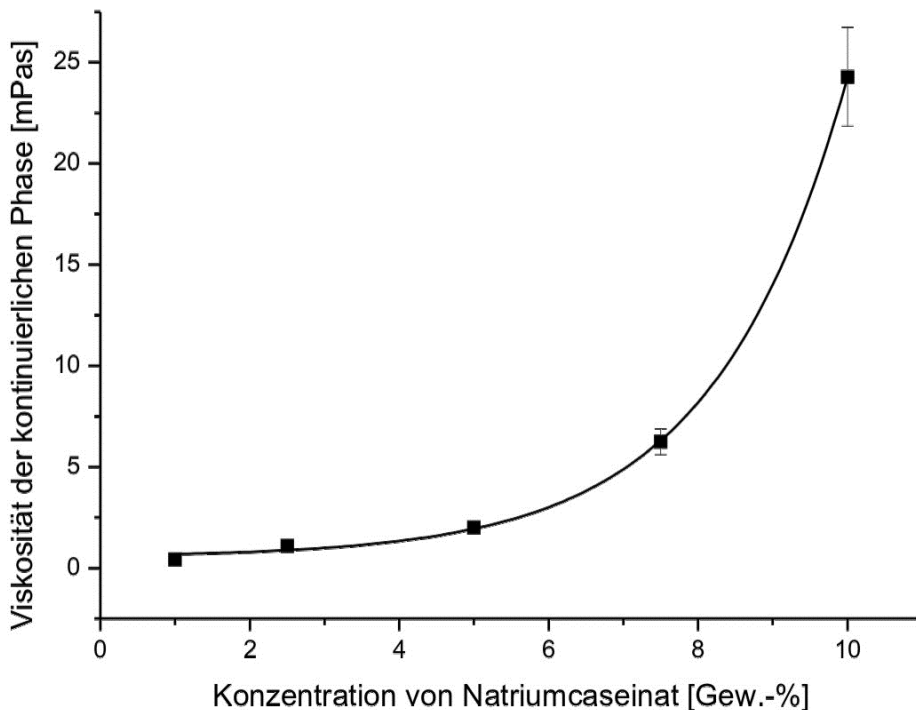


Abb. 4-17: Einfluss der Konzentration von Natriumcaseinat auf die Viskosität der kontinuierlichen Phase

Die Emulgiereffektivität der hier untersuchten Emulgatoren, kann durch den Vergleich des Emulgierergebnisses mit einer einprozentigen Pektinlösung als kontinuierliche Phase bestimmt werden. Dieser mittlere Tropfendurchmesser (13,7 μm) wird als Blindwert angesehen. Cremophor EL ist im gesamten Konzentrationsbereich ineffektiver als Pektin. Auch Natriumcaseinat ist bis zu einer Konzentration von 5 Gew.-% weniger effektiv als Pektin, jedoch steigt die Effektivität, bis diese bei einer Konzentration von 10 Gew.-% einen Wert von 12,08% erreicht hat. Die Polysorbate erweisen sich als die effektivsten Emulgatoren. Oberhalb einer Konzentration von 1 Gew.-% sind alle drei Polysorbate effektiver als 1 Gew.-% Pektin. In Tabelle 4-3 sind die berechneten Emulgiereffektivitäten in absoluten und relativen Werten angegeben. Dabei ist die absolute Emulgiereffektivität die Differenz aus mittleren Tropfendurchmesser durch Verwendung eines Emulgators und dem Blindwert. Der relative Wert bezieht sich ebenfalls auf den Blindwert.

Es ist deutlich zu erkennen, dass Polysorbat 20 über den gesamten Konzentrationsbereich von 0,1 – 10 Gew.-% am effektivsten den Tropfenaufbruch und die Stabilisierung der Grenzfläche begünstigt. Polysorbat 65 ist effektiver als der hydrophilere Emulgator Polysorbat 60. Cremophor EL und Natriumcaseinat im

Konzentrationsbereich von 1 – 5 Gew.-% sind ineffektiver als der Stabilisator, wenn er in einer Konzentration von 1 Gew.-% eingesetzt wird.

Tab. 4-3: Absolute und relative Emulgierereffektivitäten in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers der verwendeten Emulgatoren, $v(u) = 10,6 \text{ m/s}$, Ölgehalt von 10 Gew.-%

Konzentration [Gew.-%]		0,1	0,5	1	2	5	10
Polysorbat 20	Abs. Effektivität [μm]	-1,2	0,8	1,7	2,6	3,8	4,8
	Rel. Effektivität	-9,13%	5,52%	12,11%	18,70%	27,49%	34,81%
Polysorbat 60	Abs. Effektivität [μm]	-7,2	-2,3	0,1	1,4	1,6	1,6
	Rel. Effektivität	-53,08%	-17,19%	0,39%	9,91%	11,37%	11,37%
Polysorbat 65	Abs. Effektivität [μm]	-3	-1	0,1	1,3	2,9	4,1
	Rel. Effektivität	-22,32%	-7,67%	0,39%	9,18%	20,90%	29,69%
Cremophor EL	Abs. Effektivität [μm]	-5	-2,7	-2,1	-2	-2	-2
	Rel. Effektivität	-36,97%	-20,12%	-15,73%	-14,99%	-14,99%	-14,99%
Natrium- caseinat	Abs. Effektivität [μm]	-	-	-9,5	-11,2	-12,5	1,6
	Rel. Effektivität	-	-	-69,93%	-82,38%	-91,90%	11,37%

Die Darstellung der Ergebnisse und die bisherige Diskussion beruht auf der Verwendung von Masseprozent als Konzentration. Jedoch ist die Molekülmasse der verwendeten Emulgatoren unterschiedlich. In Abbildung 4-18 sind die mittleren Tropfendurchmesser in Abhängigkeit der Emulgatorkonzentration in mol/L dargestellt. Die Vergleichbarkeit der Konzentrationen ist hier verbessert, da die Anzahl an Molekülen berücksichtigt wird. Es gibt kaum bedeutende Unterschiede zwischen den Polysorbaten und zwischen den Polysorbaten und Cremophor EL, als bei der Betrachtung der Masseprozent, da die Molmassen sich bei diesen Emulgatoren kaum unterscheiden. Natriumcaseinat hingegen ist ein Protein mit

zehnfach so großer Molekülmasse als die anderen hier verwendeten Emulgatoren, so dass in einem Gramm zehnmal weniger Moleküle vorliegen als in einem Gramm Cremophor EL. Jedoch ist Natriumcaseinat bei einer Konzentration von 0,003 mol/L der effektivste Emulgator in der Reduzierung der mittleren Tropfengröße (siehe Abb. 4-18). Dieses Ergebnis resultiert nicht aus schneller Sättigung der Grenzfläche, da es sich aufgrund der hohen Molekülmasse um einen langsam adsorbierenden Emulgator handelt. Die gute Stabilisierung der Grenzfläche beruht in diesem Fall allein auf die Viskositätserhöhung der kontinuierlichen Phase, die durch eine Konzentration von 10 Gew.-% in der kontinuierlichen Phase auftritt.

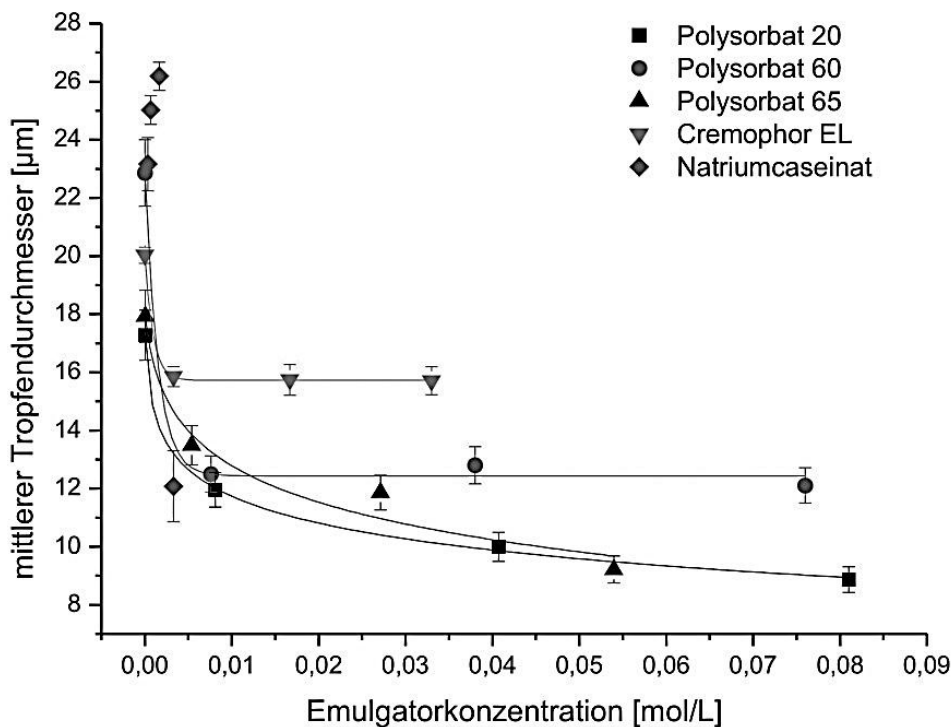


Abb. 4-18: Darstellung der Ergebnisse mit der molaren Emulgatorkonzentration, Vergleich mit den Abbildungen 4-6 und 4-11

Zusätzlich wurde die Effektivität der Emulgatoren in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers bei einem Ölgehalt von 10 Gew.-% mit Zusatz von Pektin zur Viskositätserhöhung bei höherer Umfangsgeschwindigkeit von 16,5 m/s bestimmt (siehe Abb. 4-8 und 4-12). Die Ergebnisse der Emulgierung mit 3 Gew.-% Pektin als kontinuierliche Phase und 10 Gew.-% Maisöl als disperse Phase (siehe Abb. 4-5) dienen bei diesen Untersuchungen als Blindwert. Das heißt die Effektivität wird durch Vergleich mit diesem mittleren Tropfendurchmesser von 4,2 µm berechnet.

In Tabelle 4-4 sind die Emulgiereffektivitäten bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 16,5 m/s dargestellt. Dabei stellt das Emulgierergebnis unter Verwendung von 3 Gew.-% Pektin den Blindwert dar. Die Differenz zwischen dem Blindwert und den resultierenden Tropfendurchmessers durch Verwendung eines Emulgators ist die absolute Emulgiereffektivität. Die relativen Werte sind bezogen auf den Blindwert. Im

Vergleich zur Emulgierung bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 10,6 m/s und ohne die Verwendung von Pektin als Stabilisator (siehe Tabelle 4-3), ergeben sich hier geringere absolute Emulgierereffektivitäten der verwendeten Emulgatoren. Mit der alleinigen Verwendung von 3 Gew.-% Pektin ist ein mittlerer Tropfendurchmesser von 4,2 µm erzielbar. Dieser Blindwert ist durch eine Zugabe von einem Emulgator maximal um 3,5 µm bei einer Konzentration von 10 Gew.-% zu minimieren. Jedoch ist die relative Effektivität in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers stark erhöht im Vergleich zur Emulgierung bei 10,6 m/s und ohne Stabilisator (siehe Tab. 4-3). Dabei sind bei den Polysorbaten 20 und 60 Verbesserungen im Tropfenaufbruch von bis zu 80 % möglich.

Tab. 4-4: Absolute und relative Emulgierereffektivitäten in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers der verwendeten Emulgatoren, $v(u) = 16,5$ m/s, Ölgehalt von 10 Gew.-%, 3 Gew.-% Pektin

Konzentration [Gew.-%]		0,1	0,5	1	2	5	10
Polysorbat 20	Abs. Effektivität [µm]	0,9	1,3	1,7	2,3	3,2	3,5
	Rel. Effektivität	20,74%	30,08%	40,13%	54,74%	75,57%	83,14%
Polysorbat 60	Abs. Effektivität [µm]	1,2	1,4	1,6	2,0	2,6	3,0
	Rel. Effektivität	28,16%	32,95%	37,74%	47,32%	61,69%	71,26%
Polysorbat 65	Abs. Effektivität [µm]	0,6*	-	1,6	0,7	-1,1	-2,5
	Rel. Effektivität	13,79%	-	37,74%	16,19%	-26,92%	-60,44%
Cremophor EL	Abs. Effektivität [µm]	-	-	1,2	1,6	2,4	2,9
	Rel. Effektivität	-	-	28,16%	37,74%	56,90%	68,87%
Natrium- caseinat	Abs. Effektivität [µm]	-	-	-0,5	-0,8	-1,8	0,6
	Rel. Effektivität	-	-	-12,55%	-19,73%	-43,68%	13,79%

*bei einer Konzentration von 0,006 Gew.-%

Die Emulgatoren Polysorbat 20 und 60 sowie Cremophor EL sind über den gesamten Konzentrationsbereich effektiver als die alleinige Verwendung von 3 Gew.-% Pektin als kontinuierliche Phase. Dabei ist Polysorbat 20 erneut der effektivste Emulgator in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers gefolgt von Polysorbat 60 und Cremophor EL. Die Emulgierung mit Natriumcaseinat und zusätzlich 3 Gew.-% Pektin zeigt bei niedrigen Konzentrationen bis 5 Gew.-% eine geringere Effektivität als Pektin allein, erst bei einer Konzentration von 10 Gew.-% wirkt sich der Zusatz von Natriumcaseinat positiv auf das Emulgierergebnis aus. Bei einer Konzentration von 10 Gew.-% verbessert die Viskositätserhöhung vergleichbar mit den Ergebnissen der Emulgierung ohne Pektin den Tropfenaufbruch und die Stabilisierung der neu gebildeten Tropfen. Warum jedoch bei geringeren Konzentrationen ein Zusatz von Natriumcaseinat zu einem verschlechterten Emulgierergebnis führt, konnte nicht geklärt werden.

Polysorbat 65 stellt zusätzlich einen Sonderfall dar. Bis zu einer Konzentration von 1 Gew.-% ist Polysorbat 65 vergleichbar in der Effektivität mit Polysorbat 20, steigt die Konzentration weiter, verschlechtert sich das Emulgierergebnis jedoch kontinuierlich. Polysorbat 65 ist ein Emulgator, der sich schlecht in kaltem Wasser löst, so dass das Wasser erhitzt werden muss, damit eine Lösung aus Polysorbat 65 hergestellt werden kann. Ab einer Konzentration von 1 Gew.-% bilden sich eine weiße, gelartige Lösung aus, die hochviskos ist. In Abbildung 4-19 sind lichtmikroskopische Aufnahmen einer 5 %-igen und 10 %-igen wässrigen Lösung von Polysorbat 65 dargestellt. In der Literatur [Lau76, Les06] ist beschrieben, dass Polysorbate selbstorganisierende Eigenschaften besitzen. Genauer genommen, können Polysorbate in Lösung eine hexagonale Phase ausbilden. Eine solche Fähigkeit wurde hier jedoch nur am Beispiel Polysorbat 65 beobachtet.

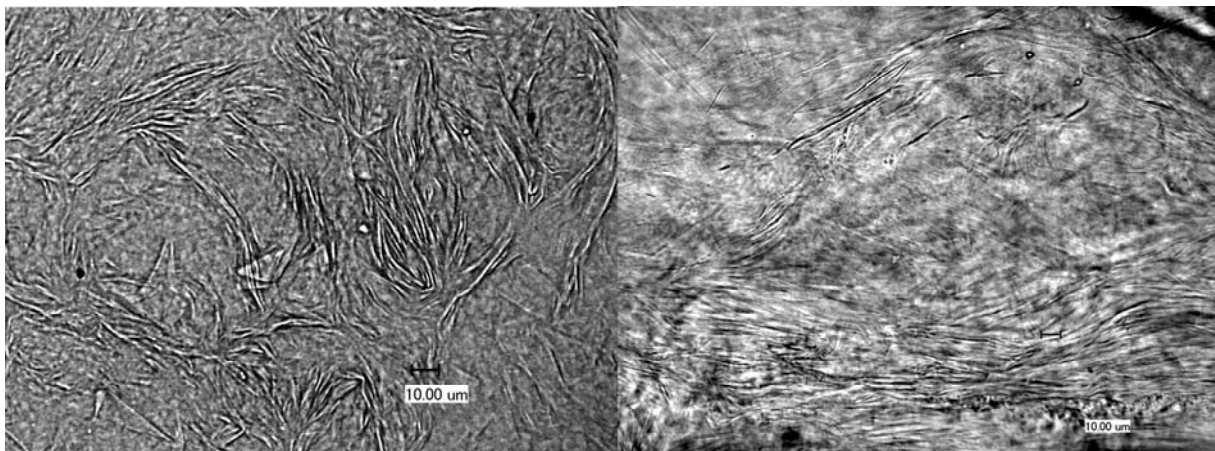


Abb. 4-19: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer 5 %-igen (links) und einer 10 %-igen (rechts) Polysorbat 65-Lösung

Solche hexagonale Phasen führen zu einer erhöhten Viskosität, welche auch auf die Gesamtviskosität der Emulsion auswirkt. Welchen Einfluss die Konzentration von Polysorbat 65 in der kontinuierlichen Phase auf die Gesamtviskosität der Emulsion hat, ist in Abbildung 4-20 dargestellt. Von jeder Emulsion wurde zusätzlich eine lichtmikroskopische Aufnahme gemacht, um abzuschätzen in welcher Form die Öltropfen vorliegen. Die Gesamtviskosität der Emulsion beträgt bei geringen Emulgatorkonzentrationen von 0,1 – 1 Gew.-% ungefähr 400 mPas. Bei einer Erhöhung der Emulgatorkonzentration kann diese auf bis zu 1000 mPas ansteigen. Steigt die Gesamtviskosität zu weit, kann mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 16,5 m/s keine ausreichende Vermischung mehr gewährleistet werden. Außerdem kann das Strömungsregime von turbulent auf laminar ändern, so dass weniger tropfendeformierende Kräfte auf die disperse Phase wirken und der Tropfenaufbruch verschlechtert werden kann. Hier ist dies oberhalb einer Konzentration von 1 Gew.-% Polysorbat 65 der Fall, so dass bei erhöhter Konzentration und somit hoher Viskosität nicht mehr so kleine Tropfen erzielt werden können. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen unterstützen diese Annahme, da die Öltropfen in Aggregaten zusammenhängen und in den Zwischenräumen die gelartigen Strukturen zu sehen sind.

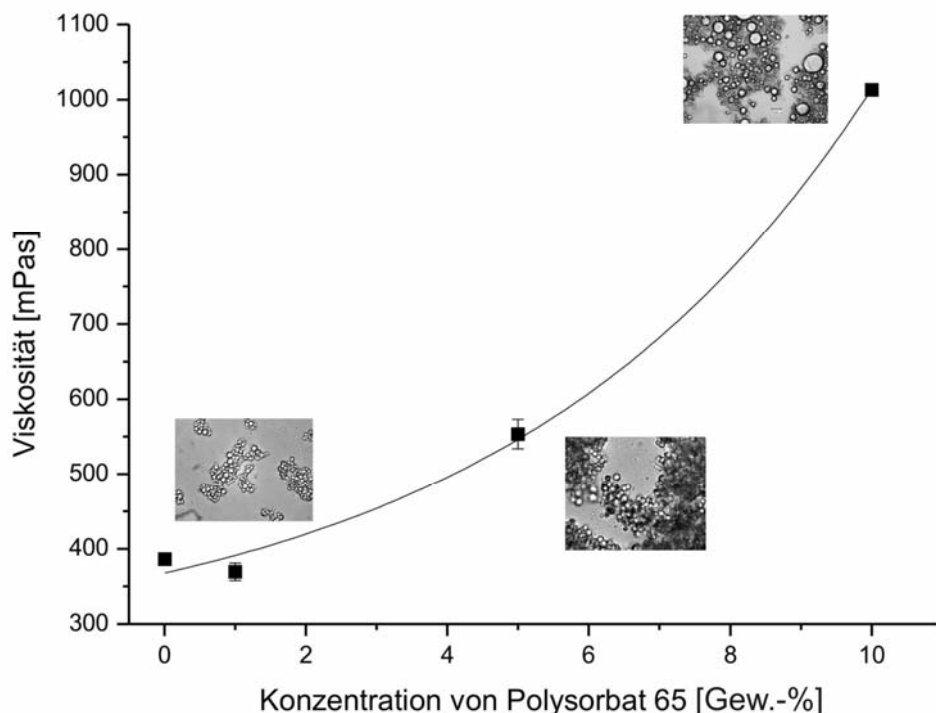


Abb. 4-20: Einfluss der Konzentration von Polysorbat 65 auf die Gesamtviskosität der Emulsionen

Der Einfluss des Ölanteils (siehe Abbildungen 4-7, 4-9 und 4-13) auf das Emulgierergebnis und somit auf den mittleren Tropfendurchmesser ist bei nahezu allen verwendeten Emulgatoren identisch. Mit steigendem dispersen Anteil (1-20 Gew.-%) erhöht sich der mittlere Tropfendurchmesser. Zwar steigt gleichzeitig

auch Gesamtviskosität, was eine Erhöhung der Verweildauer in der Dispergierzone und somit einen höheren Energieeintrag bedeutet, jedoch wird vor allem die zu stabilisierende Grenzfläche erhöht. Die verwendete Emulgatormenge von 1 Gew.-% ist in dem Fall nicht ausreichend, um die Grenzfläche mit Emulgatormolekülen zu sättigen und somit gegen Koaleszenz zu stabilisieren. Außerdem erhöhen sich bei einer größeren Ölmenge die Kollisionsfrequenz und die Koaleszenzwahrscheinlichkeit. All dies führt zu einer verringerten Kurzzeitstabilität und somit zu einem größeren mittleren Tropfendurchmesser.

Ausnahmen gibt es vor allem bei der zusätzlichen Verwendung von 3 Gew.-% Pektin (siehe Abbildungen 4-9 und 4-13). Der Einfluss des Dispersphasenanteils unter Verwendung der Emulgatoren Polysorbat 20, 60 und Cremophor EL zeigt den typischen Trend. Bei der Verwendung von den Emulgatoren Polysorbat 65 und Natriumcaseinat jedoch verschlechtert sich das Emulgierergebnis nicht.

Bei der Verwendung von Natriumcaseinat als Emulgator sinkt der mittlere Tropfendurchmesser exponentiell mit steigendem Ölanteil, da die Gesamtviskosität der Emulsion exponentiell mit dem Ölanteil ansteigt (siehe Abbildung 4-21 im Anhang). Im Gegensatz dazu, ist in Abbildung 4-20 auch die Gesamtviskosität von Emulsionen mit einem niedrigviskosen Emulgator (Polysorbat 20) in Abhängigkeit von dem Dispersphasenanteil dargestellt. Bei einem Ölanteil von 1 Gew.-% ist die Gesamtviskosität der beiden Emulsionen gleich groß und die Gesamtviskosität erhöht sich auch jeweils mit steigendem Ölanteil. Jedoch unterscheiden sich die Steigungen der exponentiellen Kurven. Bei der Verwendung von Natriumcaseinat erhöht sich die Gesamtviskosität viel stärker im Vergleich zu Polysorbat 20. Das liegt daran, dass Emulsionen unter Verwendung von Natriumcaseinat bei niedrigem pH-Wert und eines ausreichend hohen Dispersphasenanteils Gele ausbilden [Rui07]. Die kontinuierliche Phase bestehend aus destilliertem Wasser, in dem 3 Gew.-% Pektin und 0,3 Gew.-% Konservierungsmittel gelöst sind, hat einen pH-Wert von 3,2, so dass diese Bedingung erfüllt ist. Erhöht man nun den Dispersphasenanteil bildet sich ein Gel aus, welches nicht mehr den gleichen Strömungsbedingungen ausgesetzt ist, wie konventionelle Emulsionen. Außerdem kann man nicht abschätzen in welcher Form die disperse Phase vorliegt. Dies kann in Form von Tropfen, aber auch lamellarer bzw. hexagonaler Phase der Fall sein. Jedoch ist es aufgrund des zeitlichen Verlaufes der Emulgierung wahrscheinlich, dass die disperse Phase in Form von Tropfen vorliegt. Eine Verringerung des mittleren Tropfendurchmessers in Abhängigkeit mit der Zeit deutet auf einen Tropfenaufbruch während der Emulgierung (siehe Abbildung 4-22). Sicher ist dagegen, dass ab einem Dispersphasenanteil von 10 Gew.-% der mittlere Tropfendurchmesser nicht mehr sinkt, so dass dieser Wert als der minimale Dispersphasenanteil angesehen werden kann, ab dem sich ein Gel ausbildet.

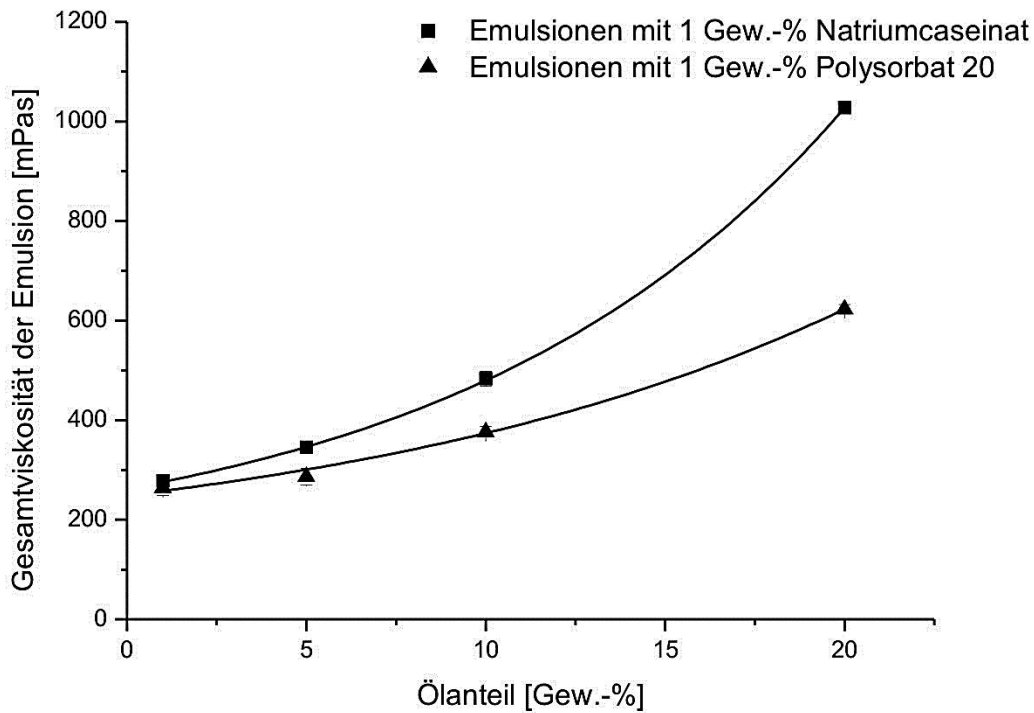


Abb. 4-21: Einfluss des Dispersphasenanteils auf die Gesamtviskosität der Emulsion bei Verwendung von 1 Gew.-% Natriumcaseinat und 1 Gew.-% Polysorbat 20

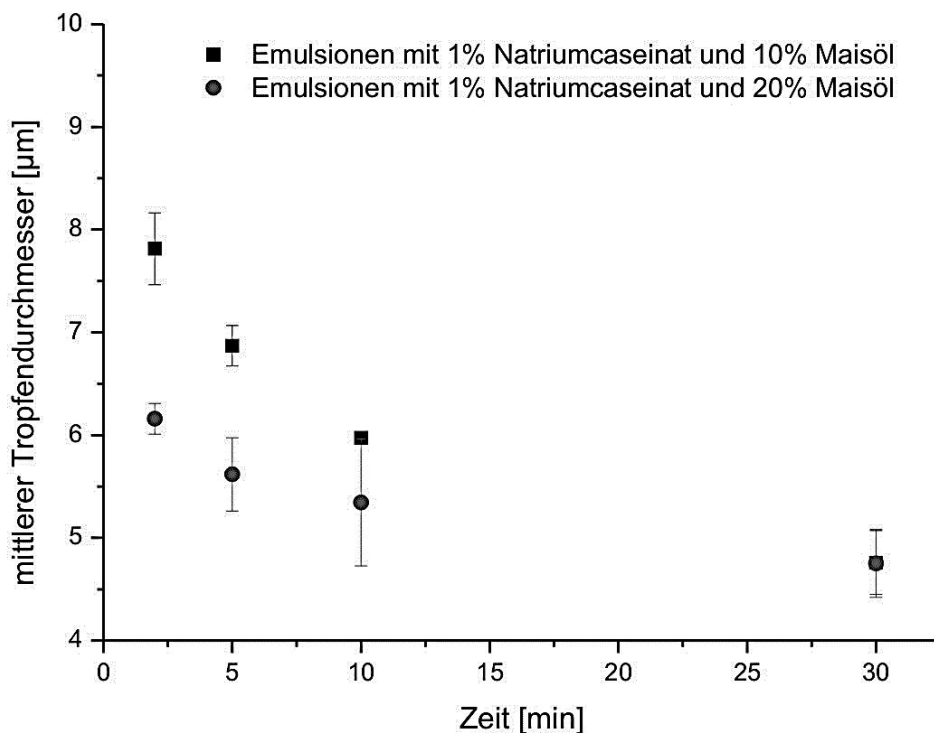


Abb. 4-22: Einfluss der Emulgierzeit auf den Tropfenaufbruch bei Emulsionen mit folgender Zusammensetzung: 3 Gew.-% Pektin, 1 Gew.-% Natriumcaseinat und 10 Gew.-% bzw. 20 Gew.-% Maisöl, $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v(u) = 16,5 \text{ m/s}$, Probenahme nach $t = 2, 5, 10, 30 \text{ min}$

Emulsionen, hergestellt mit 1 Gew.-% Polysorbat 65 und 3 Gew.-% Pektin, zeigen keine Veränderung des mittleren Tropfendurchmessers mit steigendem Dispersphasenanteil (siehe Abb. 4-9). Dieses Ergebnis und der Fakt, dass kein typischer zeitlicher Verlauf des Tropfenaufbruches (siehe Abb. 4-10a) vorhanden ist, lassen darauf schließen, dass die disperse Phase in die hexagonale Struktur der kontinuierlichen Phase eingebettet ist. Schon nach zwei Minuten ist der minimale mittlere Tropfendurchmesser von 3,5 μm bzw. 2,6 μm (siehe Abb. 4-10a) erreicht. Zusätzlich sind auch die Tropfengrößenverteilungen der hergestellten Emulsionen zu jeder Zeit identisch (siehe Abbildung 4-10b). Die disperse Phase scheint nicht in Tropfenform vorzuliegen, da man sonst den Tropfenaufbruch über die Zeit mit dem Mastersizer2000 detektieren kann.

Bei der Probenvorbereitung zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung und des mittleren Tropfendurchmessers muss die Emulsion mithilfe der HydroS-Dispergiereinheit stark verdünnt werden. Selbstorganisierende Strukturen werden jedoch beim Verdünnen in einfache Mizellen oder in dem Fall von Emulsionen in Öltröpfen umgewandelt [Sch98] (siehe Abbildung 4-23), so dass die Messung mit dem Mastersizer2000 immer Tropfen detektiert, obwohl diese in der Originalformulierung vor der Verdünnung nicht vorhanden sind [Pet11].

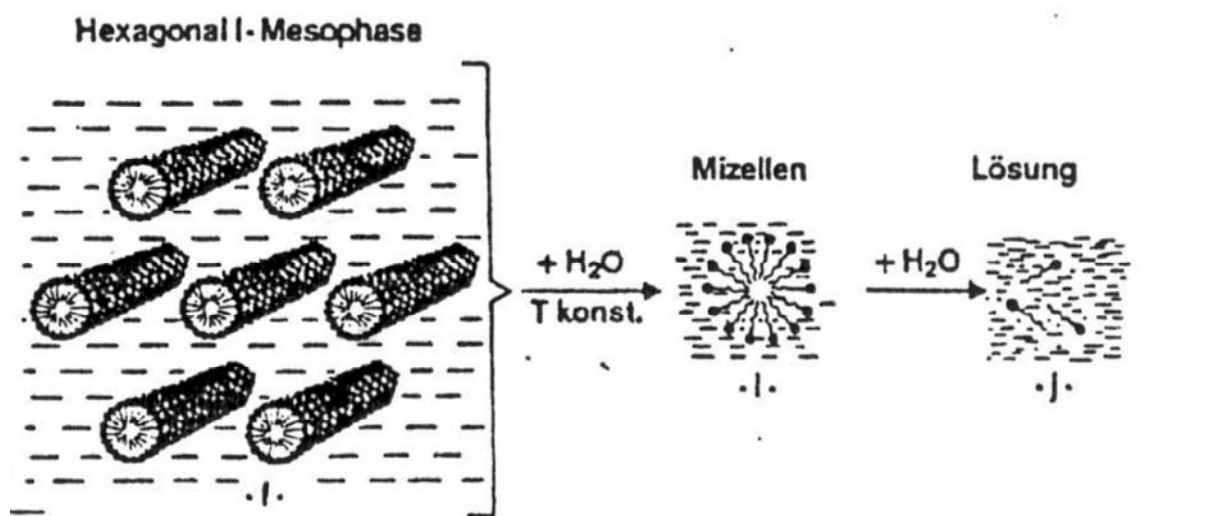


Abb. 4-23: Verhalten von selbstorganisierenden Strukturen bei der Verdünnung mit Wasser [Sch98]

Lichtmikroskopische Aufnahmen in der Abbildung 4-24 (links) zeigen nicht die selbstorganisierenden Strukturen, da die Bestrahlung der Probe mit Lichtenergie einen ähnlichen Effekt hat wie eine Verdünnung der Probe mit Wasser. Jedoch kann man erkennen, dass die Tropfen einen ähnlichen Durchmesser haben, die Tropfen in Gruppen angeordnet sind und durch Strukturen miteinander verbunden sind. Zum Vergleich ist eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Emulsion mit Polysorbat, aber ohne Stabilisator dargestellt (Abb. 4-24 rechts). Hier ist die Breite der

Tropfengrößenverteilung deutlich größer und die Tropfen sind homogen in der Emulsion verteilt. Zusätzlich war bei dieser Emulsion die Tropfenbildung abhängig von der Zeit. Beide Emulsionen waren über mehrere Monate langzeitstabil.

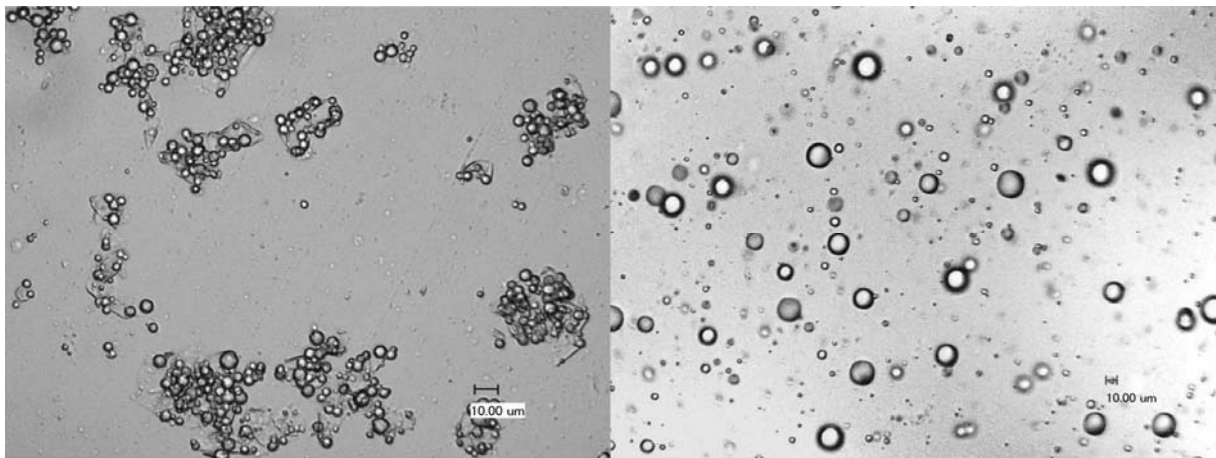


Abb. 4-24: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Emulsionen mit Polysorbat 65, links: mit 3 Gew.-% Pektin und 1 Gew.-% Maisöl, rechts: ohne Pektin und mit 1 Gew.-% Maisöl

4.2.3 Stabilität

Die Stabilität gegen Koaleszenz einer Emulsion ist von folgenden Bedingungen abhängig:

- Kollisionsfrequenz und Koaleszenzwahrscheinlichkeit
- Sättigung der Grenzfläche mit Emulgatormolekülen

Die Kollisionsfrequenz ist stark abhängig von der Viskosität der kontinuierlichen Phase, da diese die Beweglichkeit der Öltröpfen bestimmt. Zusätzlich bestimmt auch der Dispersphasenanteil die Häufigkeit der Tropfenzusammenstöße. Pektin verbessert bei jeder hergestellten die Langzeitstabilität, da die Viskosität stark erhöht wird. Die Tropfen bewegen sich langsamer in der kontinuierlichen Phase und die Häufigkeit der Zusammenstöße sinkt.

Niedermolekulare Emulgatoren wie Polysorbate und Cremophor EL diffundieren aufgrund ihrer geringen Molekülgröße schnell an die Phasengrenze, um diese durch Adsorption zu stabilisieren. Zusätzlich sind in einem Gramm Substanz mehr Moleküle enthalten als bei hochmolekularen Emulgatoren wie Natriumcaseinat, so dass eine Sättigung der Grenzfläche bei geringeren Konzentrationen (Masseprozent) erreicht werden kann. Dies erklärt, warum Emulsionen die mit niedermolekularen Emulgatoren hergestellt wurden ab einer Konzentration von 1 Gew.-% auch ohne Verwendung von Pektin stabil sind, obwohl Emulsionen mit Natriumcaseinat

unterhalb von einer Konzentration von 10 Gew.-% schon nach wenigen Wochen aufbrechen. Generell erhöht sich die Langzeitstabilität mit sinkender Tropfengröße und Breite der Tropfengrößenverteilung. Auch in diesen Experimenten sind die Emulsionen mit den kleinsten mittleren Tropfengrößen am stabilsten gegen Koaleszenz und Aufrahmen.

5. Hochdruckhomogenisierung

5.1 Darstellung der Ergebnisse der Hochdruckhomogenisierung

5.1.1 Emulgierung ohne Emulgator

Zur Darstellung des Emulgierprozesses mit einem Hochdruckhomogenisator wurden die mittleren Tropfendurchmesser von Emulsionen ohne die Verwendung eines Emulgators bestimmt. Dabei wurde 1 Gew.-% Maisöl in Wasser bei unterschiedlichem Homogenisierdruck emulgiert. Die Ergebnisse sind in [Abbildung 5-1](#) dargestellt. Der mittlere Tropfendurchmesser sinkt exponentiell mit steigendem Energieeintrag. Bei einem niedrigen Homogenisierdruck von 20 bar ist ein mittlerer Tropfendurchmesser von 11 μm erreichbar. Erhöht man den Druck, so können bei 1000 bar ohne Verwendung von einem grenzflächenaktiven Zusatz mittlere Tropfendurchmesser von 2,5 μm erzielt werden.

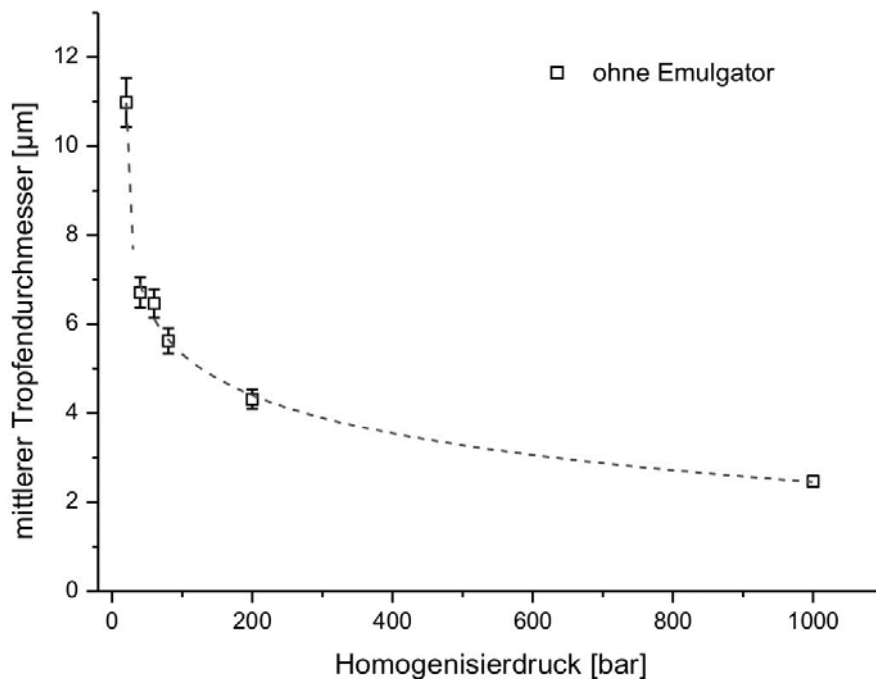


Abb. 5-1: Erzielbarer mittlerer Tropfendurchmesser bei einer Hochdruckhomogenisierung ohne Verwendung eines Emulgators, 1 Gew.-% Maisöl

Die dazugehörigen Tropfengrößenverteilungen sind in [Abbildung 5-2](#) aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass unabhängig vom Homogenisierdruck eine Fraktion von Tropfen mit einer Größe von ungefähr 1 μm und eine Fraktion von Tropfen im Größenbereich von 10 μm existieren. Durch Erhöhen des Homogenisierdruckes wird das Verhältnis dieser Fraktionen auf die Seite der kleinen Tropfen verschoben. Doch auch bei einem Homogenisierdruck von 1000 bar sind noch Tropfen im Größenbereich von 10 μm und keine Tropfen im Nanometerbereich ($< 500 \text{ nm}$) vorhanden.

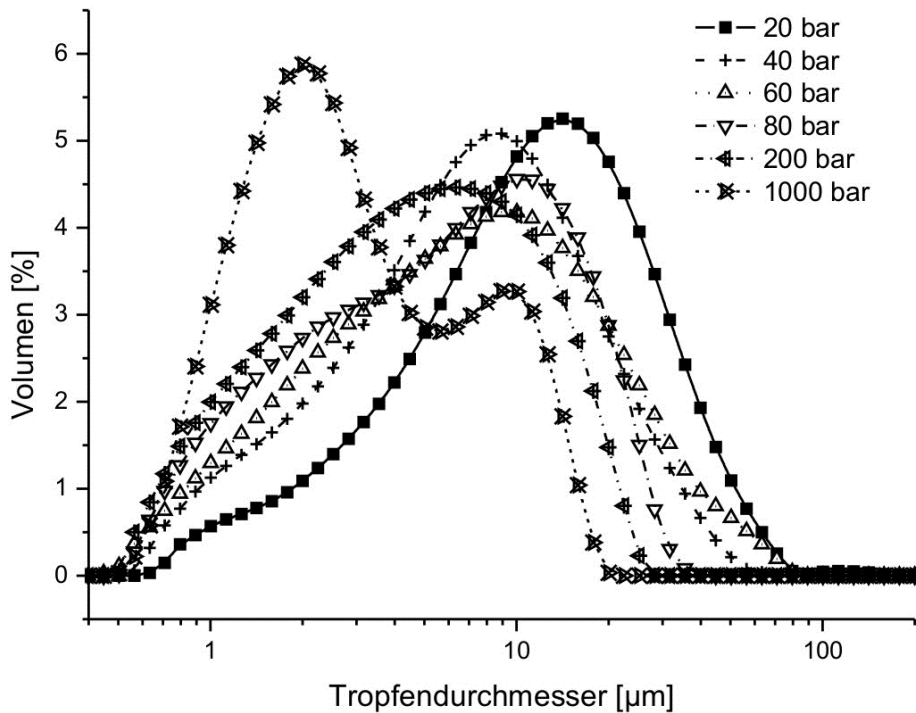


Abb. 5-2: Tropfengrößenverteilungen von Emulsionen (1 Gew.-% Maisöl) hergestellt durch Hochdruckhomogenisierung ohne Verwendung eines Emulgators bei unterschiedlichem Homogenisierdruck (20 – 1000 bar)

5.1.2 Emulgierung mit Emulgatoren

Um den Einfluss verschiedener Emulgatoren zu bestimmen, wurde der Emulgierprozess, wie in Kap. 5.1.1 beschrieben, erneut unter Verwendung von jeweils 1 Gew.-% eines Emulgators durchgeführt.

In Abbildung 5-3 ist der mittlere Tropfendurchmesser in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck dargestellt. Bei allen verwendeten Emulgatoren kommt es bei einer Erhöhung des Homogenisierdruckes zu einer exponentiellen Verringerung des mittleren Tropfendurchmessers.

Die niedermolekularen Emulgatoren (Polysorbate und Cremophor EL) verbessern den Tropfenaufbruch bzw. die Kurzzeitstabilität der hergestellten Emulsionen. Dabei ist Cremophor EL der effektivste Emulgator in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers. Die Polysorbate 20 und 65 sind bezüglich der Effektivität sehr ähnlich. Im Vergleich zu Polysorbat 20 und 60 reduziert Polysorbat 65 den mittleren Tropfendurchmesser am wenigsten. Unter Verwendung der Polysorbate ist bei hohem Homogenisierdruck von 1000 bar ein mittlerer Tropfendurchmesser von 0,7 - 1,6 µm möglich. Verwendet man jedoch Cremophor EL kann dieser geringe mittlere Tropfendurchmesser von 1,6 µm schon mit einem niedrigen Homogenisierdruck von 60 bar erreicht werden.

Natriumcaseinat verbessert das Emulgierergebnis hinsichtlich des mittleren

Tropfendurchmessers bei niedrigem Homogenisierdruck nicht. Erst ab einem Druck von 100 bar ist der mittlere Tropfendurchmesser kleiner im Vergleich zur Emulgierung ohne Emulgator.

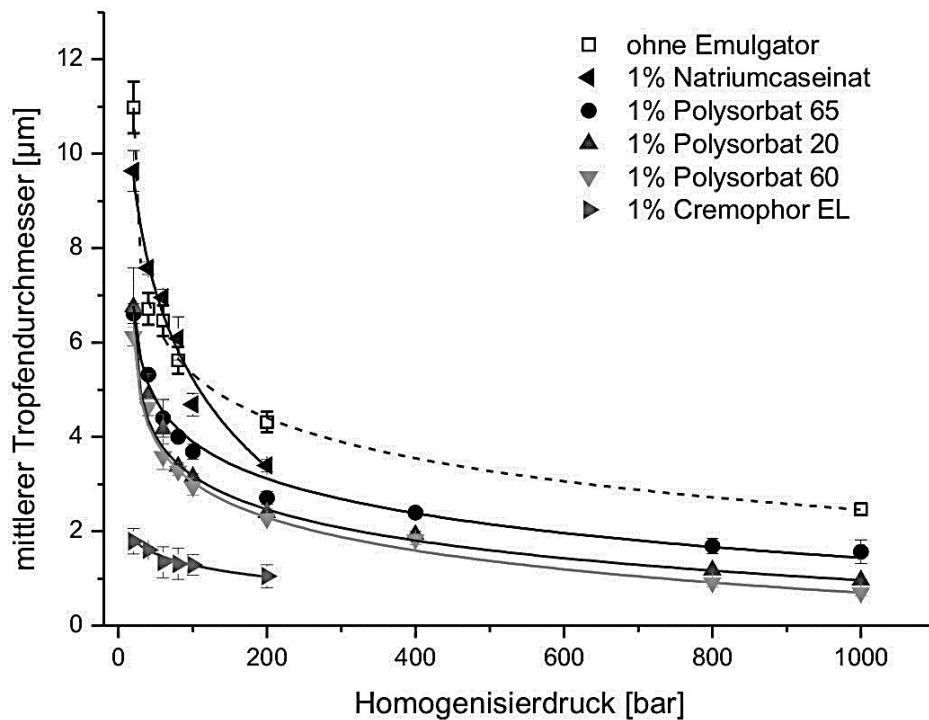


Abb. 5-3: Einfluss des Homogenisierdruckes auf den mittleren Tropfendurchmesser bei Zugabe von 1 Gew.-% Emulgator

Bei der Betrachtung des mittleren Tropfendurchmessers darf die Breite der Tropfengrößenverteilung nicht außer Acht gelassen werden. Zwar ist der mittlere Tropfendurchmesser bei der Emulgierung mit Cremophor EL deutlich geringer, allerdings sind die Verteilungen der Tropfengrößen der Emulsionen mit Cremophor EL und z.B. Polysorbat 20 sehr unterschiedlich (siehe [Abbildung 5-4](#)).

Bei niedrigem Homogenisierdruck von 20 bar sind die Tropfengrößenverteilungen der Emulsionen mit Cremophor EL (siehe [Abb. 5-4a](#)) monomodal mit einer geringen Breite der Verteilung. Erhöht sich der Homogenisierdruck entstehen Emulsionen mit einer bimodalen und breiten Tropfengrößenverteilung.

Emulsionen, die mit Polysorbat 20 hergestellt wurden, zeigen bis zu einem Homogenisierdruck von 400 bar eine monomodale und enge Tropfengrößenverteilung. Ein zweiter Peak im Größenbereich $< 1 \mu\text{m}$ bildet sich erst bei einem hohen Homogenisierdruck von 800 – 1000 bar aus. Die Breite der Tropfengrößenverteilung von der Emulsion mit Polysorbat ist über das gesamte Druckprofil deutlich geringer.

Im Vergleich zur Homogenisierung ohne Emulgator ist es bei gleichen Bedingungen

mithilfe von Emulgatoren möglich, neben den Tropfen im Mikrometerbereich auch Tropfen im Nanometerbereich (50 -200 nm) zu generieren.

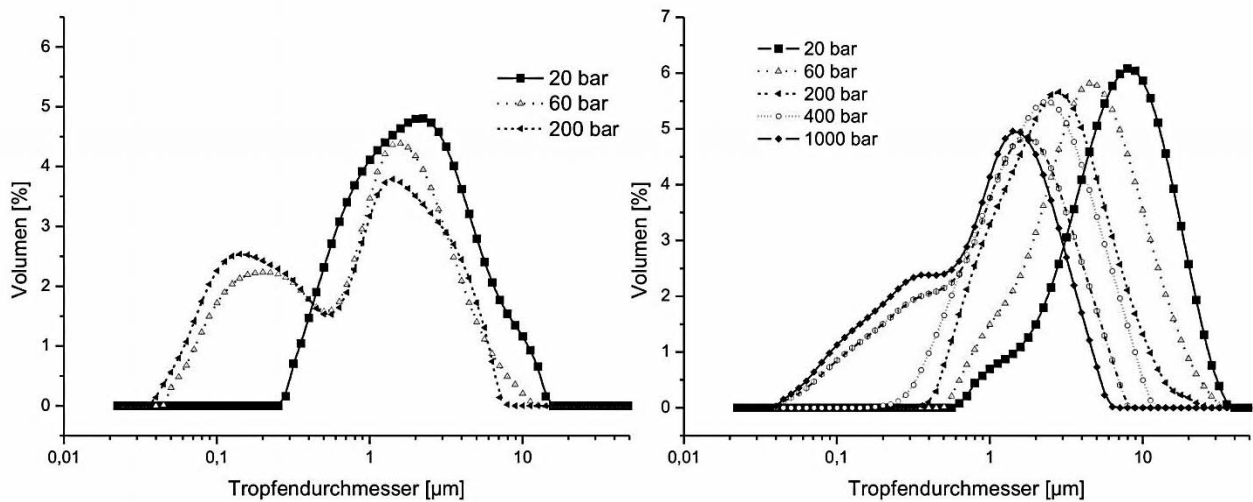


Abb. 5-4: Tropfengrößenverteilungen von Emulsionen (10 Gew.-% Maisöl) hergestellt mit a) 1 Gew.-% Cremophor EL und b) 1 Gew.-% Polysorbat 20

Der Einfluss der Emulgatorkonzentration auf den mittleren Tropfendurchmesser von Emulsionen mit einem Dispersphasenanteil von 10 Gew.-% ist in Abbildung 5-5 dargestellt. Die Emulgierung fand bei einem Homogenisierdruck von 200 bar statt. Bei fast allen verwendeten Emulgatoren (Ausnahme Polysorbat 65) sinkt der mittlere Tropfendurchmesser linear mit steigender Emulgatorkonzentration. Dabei kann der mittlere Tropfendurchmesser jedoch nur um maximal 0,2 µm/% gesenkt werden. Der Einfluss der Emulgatorkonzentration ist somit nicht so hoch wie bei der Scheibenemulgierung (siehe Kapitel 4.2.2).

Eine Erhöhung der Konzentration des Emulgators Polysorbat 65 wirkt sich im Gegensatz zu den anderen Emulgatoren nicht positiv sondern negativ auf das Emulgierergebnis hinsichtlich des mittleren Tropfendurchmessers (größere Tropfen) aus. Eine Emulgierung mit einer Konzentration größer als 1 Gew.-% war aufgrund der erhöhten Gesamtviskosität der Rohemulsion nicht möglich.

Cremophor EL ist der effektivste Emulgator bei der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers bei der Hochdruckhomogenisierung. Bei einem Homogenisierdruck von 200 bar und einer Emulgatorkonzentration von 5 Gew.-% ist ein mittlerer Tropfendurchmesser von 740 nm erzielbar. Polysorbat 20 und 60 reduzieren den mittleren Tropfendurchmesser bei gleicher Konzentration auf 1,6 bzw. 1,1 µm. Natriumcaseinat reduziert den mittleren Tropfendurchmesser im Vergleich zur Emulgierung ohne Emulgator am wenigsten. Bei einer Konzentration von 5 Gew.-% sind mittlere Tropfengrößen von 2,2 µm möglich.

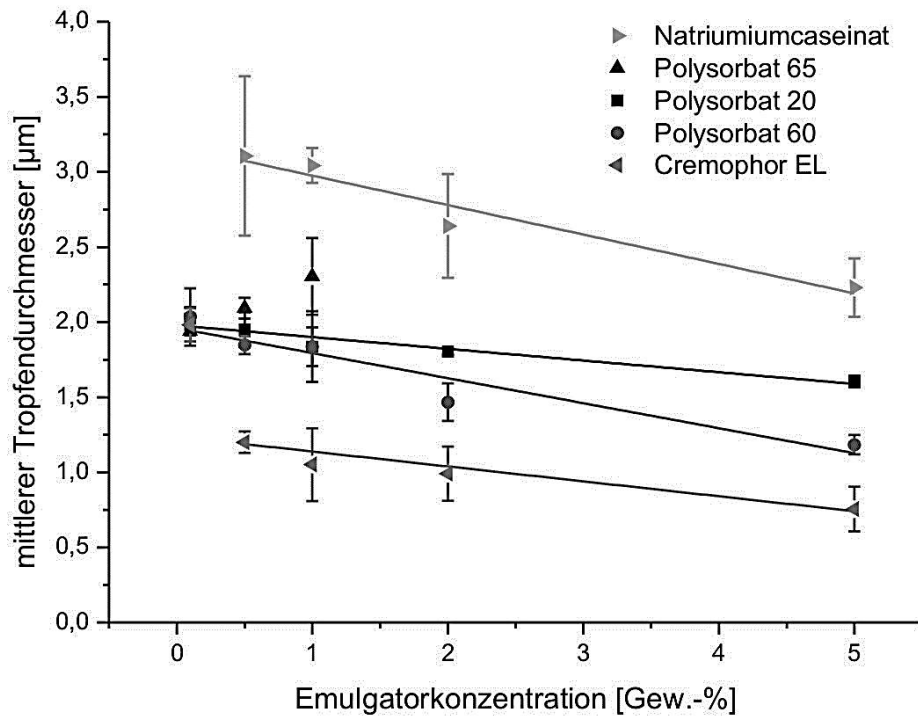


Abb. 5-5: Einfluss der Emulgatorkonzentration auf den mittleren Tropfendurchmesser, 10 Gew.-% Maisöl, 200 bar Homogenisierdruck

In Abbildung 5-6 ist der Einfluss der dispergierten Ölmenge [Gew.-%] auf den mittleren Tropfendurchmesser der Emulsionen, hergestellt mit 1 Gew.-% Emulgator, dargestellt. Die zu emulgierende Ölmenge hat bei keiner der hergestellten Emulsionen einen Einfluss auf den mittleren Tropfendurchmesser.

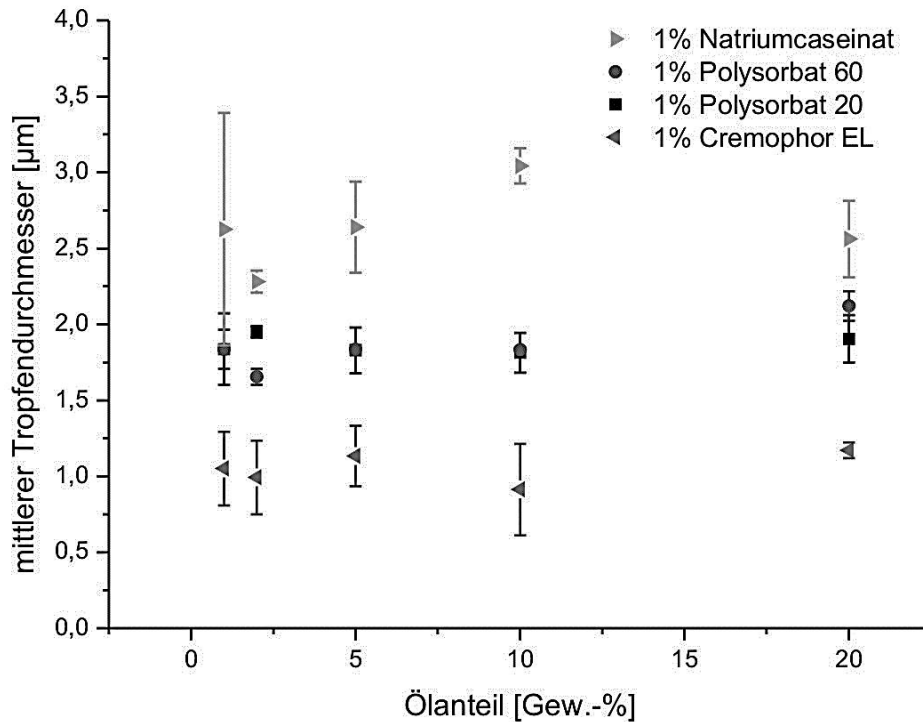


Abb. 5-6: Einfluss des dispergierten Ölanteil auf den mittleren Tropfendurchmesser von Emulsionen hergestellt mit 1 Gew.-% Emulgator

5.1.3 Stabilität der hergestellten Emulsionen

Emulsionen, welche ohne Emulgator hergestellt wurden, waren instabil gegen Koaleszenz und Aufrahmen. Jedoch war es hier im Gegensatz zu Emulsionen, die ohne Emulgatoren mithilfe der Scheibenemulgierung hergestellt wurden, möglich eine Bestimmung der Tropfengrößenverteilung direkt nach der Herstellung durchzuführen, da die Proben mehrere Tage gegen Koaleszenz stabil waren.

Emulsionen, welche mit Natriumcaseinat hergestellt wurden, waren über den gesamten Konzentrationsbereich von kontinuierlicher und disperser Phase nicht langzeitstabil gegen Koaleszenz. Alle Emulsionen sind innerhalb von 30 Tagen aufgebrochen. Zusätzlich kam es zum Aufrahmen der Emulsionen.

Die niedermolekularen Emulgatoren stabilisierten die Emulsionstropfen gegen Koaleszenz, so dass die Emulsionen über mehrere Monate stabil waren. Auch gegen Aufrahmen konnten die Emulsionen stabilisiert werden. In Abbildung 5-7 sind Bilder einer Emulsion nach 30 Tagen mit 10 Gew.-% Maisöl und 1 Gew.-% Cremophor, hergestellt durch Hochdruckhomogenisierung (a) und Scheibenemulgierung (b), dargestellt. Durch Hochdruckhomogenisierung wurden Emulsionen hergestellt, die stabiler gegen Aufrahmen sind als Emulsionen, die durch Scheibenemulgierung erzeugt wurden.

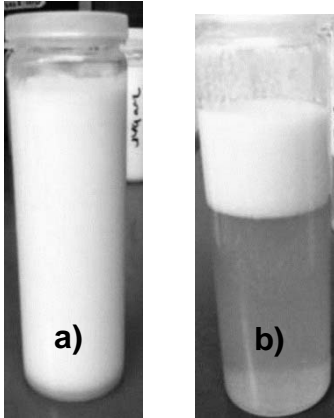


Abb. 5-7: Optisches Erscheinungsbild von einer Emulsion mit 10 Gew.-% Maisöl und 1 Gew.-% Cremophor EL, a) hergestellt durch Hochdruckhomogenisierung bei 200 bar, b) hergestellt durch Scheibenemulgierung bei 10,6 m/s

5.2 Diskussion der Ergebnisse der Hochdruckhomogenisierung

5.2.1 Emulgierung ohne Emulgator

Zur besseren Beurteilung und Diskussion der Emulgierungsergebnisse mithilfe der verwendeten Emulgatoren wurde zunächst eine Emulgierung ohne die Verwendung eines Emulgators durchgeführt. Die Rohemulsion, bestehend aus Wasser und Maisöl, wurde durch Mischen mit einem UltraTurrax hergestellt. Die großen Tropfen in der Rohemulsion wurden dann unmittelbar mittels Hochdruckhomogenisierung weiter zerkleinert.

Der mittlere Tropfendurchmesser sinkt exponentiell mit steigendem Homogenisierdruck (siehe Abb. 5-1). Bei den gegebenen Bedingungen (Flachventil, $T = 20^{\circ}\text{C}$) sind je nach Homogenisierdruck am Flachventil (20 – 1000 bar) mittlere Tropfengrößen von 2,5 – 11 μm erzielbar. Bei einem Flachventil erhöht man den Druck, in dem man den Präzisionsspalt zwischen Ventilstempel und Ventilsitz verkleinert. Dadurch wird die Rohemulsion stärkeren zerkleinerungswirksamen Kräften und größeren Turbulenzen ausgesetzt und die großen Tropfen in der Rohemulsion können in kleinere Tropfen aufgebrochen werden.

Allerdings sind die aufgebrochenen kleinen Tropfen durch die Abwesenheit eines Stabilisators oder Emulgators nicht stabil gegen Koaleszenz. Deshalb treten in der Emulsion sowohl kleine Tropfen (0,6 – 5 μm) als auch größere Tropfen (6 – 20 μm) in Form einer bimodalen Tropfengrößenverteilung auf (siehe Abb. 5-2).

Jedoch ist es ohne die Verwendung eines Emulgators nicht möglich sehr kleine Tropfen im Größenbereich von 100 – 500 nm herzustellen. Dafür ist die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Maisöl ($\sim 9 \text{ N/m}$) zu hoch. Nur die Zugabe einer grenzflächenaktiven Substanz wie eines Emulgators kann die Grenzflächenspannung bis auf 2,5 N/m senken und es ermöglichen den Tropfenaufbruch soweit zu verbessern, dass Tropfen im Nanometerbereich erzeugt werden können.

5.2.2 Emulgierung mit Emulgatoren

Die Zugabe von niedermolekularen Emulgatoren (Polysorbate und Cremophor EL) reduzieren den mittleren Tropfendurchmesser im Vergleich zur Homogenisierung ohne die Zugabe eines Emulgators (siehe Abb. 5-3). Dies liegt einerseits in der Reduzierung der Grenzflächenspannung und somit der Erleichterung des Tropfenaufbruches begründet. Andererseits stabilisieren die Emulgatormoleküle durch Adsorption die neugebildete Grenzfläche gegen Koaleszenz, so dass die Emulsion kurz nach dem Tropfenaufbruch einen höheren Anteil an kleinen Tropfen enthält im Vergleich zur Emulgierung ohne Emulgator. Bei der Emulgierung ohne Emulgator sind z.B. keine Tropfen mit einem Durchmesser kleiner als 1 μm enthalten

(siehe Abb.5-2). Dagegen enthalten Emulsionen unter Verwendung von z.B. 1 Gew.-% Cremophor EL schon bei einem Homogenisierdruck von 200 bar Tropfen mit einem Durchmesser von 100 nm zu einem Volumenanteil von 2,5 % (siehe Abb. 5-4a).

Welches der beiden Phänomene die Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers in welchem Ausmaß beeinflusst, kann nicht ermittelt werden. Das Endergebnis, also der mittlere Tropfendurchmesser und die Tropfengrößenverteilung, resultiert immer aus beiden Mechanismen, den verbesserten Tropfenaufbruch und die erhöhte Stabilisierung gegen Koaleszenz. In Tabelle 5-1 ist die Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers in absoluten und relativen Werten dargestellt. Die Referenz und somit der Blindwert ist hier jeweils der mittlere Tropfendurchmesser, welcher durch die Homogenisierung bei den verschiedenen Homogenisierdrücken (20 -1000 bar, siehe Abb. 5-1) ohne Emulgator erzielt werden konnte.

Die absolute Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers wird mit zunehmendem Homogenisierdruck kleiner. Das liegt darin begründet, dass mit steigendem Homogenisierdruck eine größere Anzahl an kleinen Tropfen ($\sim 1 \mu\text{m}$, siehe Abb. 5-2) hergestellt werden. Je kleiner die Tropfen desto stabiler sind diese auch ohne Emulgator gegen Koaleszenz [Ign04, Tad04] und somit steigt die Kurzzeitstabilität der Emulsion direkt nach dem Tropfenaufbruch.

Cremophor EL senkt den mittleren Tropfendurchmesser am stärksten von den hier verwendeten Emulgatoren. Die Polysorbate sind sich in ihrer Fähigkeit den mittleren Tropfendurchmesser zu reduzieren sehr ähnlich. Theoretisch sollte bei Emulgatoren mit gleicher Kopfgruppe aber unterschiedlicher hydrophober Gruppe (im Fall der Polysorbate) die Effektivität zur Stabilisierung der neugeschaffenen Grenzfläche mit steigender Hydrophobie des Emulgators steigen [Dua09]. Im Fall der Polysorbate wäre dies folgende Reihenfolge der absoluten Effektivität: Polysorbat 65 > Polysorbat 60 > Polysorbat 20. Experimentell stellte sich jedoch Polysorbat 60 am effektivsten in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers heraus. Eine verminderte Effektivität von Polysorbat 65 ist aufgrund der erhöhten Viskosität der kontinuierlichen Phase leicht zu erklären, denn eine Erhöhung der Viskosität der kontinuierlichen Phase führt bei der Hochdruckhomogenisierung zu einer Verringerung der zerkleinerungswirksamen Kräfte, da die Scherspannung und die Turbulenzen reduziert werden. Neben der verschlechterten absoluten Effektivität ist auch die relative Effektivität in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers bei der Verwendung von Polysorbat 65 bzw. bei einer erhöhten Viskosität vermindert.

Natriumcaseinat ist zwar auch stark hydrophob das Gesamtmolekül betreffend, jedoch handelt es sich im Gegensatz zu den anderen Emulgatoren, um einen ionischen Emulgator und somit ist die Kopfgruppe sehr hydrophil. Daraus resultiert

eine geringe Abstoßung zwischen Wasser und der Kopfgruppe, so dass die Moleküle dazu tendieren in der wässrigen Bulkphase zu verweilen und nicht an die Grenzfläche zu adsorbieren [Dua09]. Dies senkt die Effektivität in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers, da die Stabilisierung der neugeschaffenen Grenzfläche gehemmt ist. Zusätzlich ist die Viskosität der kontinuierlichen Phase bei der Verwendung von Natriumcaseinat erhöht, was zu einem verschlechterten Tropfenaufbruch bei der Hochdruckhomogenisierung führt. Die Summe dieser Effekte führt im Fall von Natriumcaseinat dazu, dass die resultierende Tropfengröße im Vergleich zu Emulgierung ohne Emulgator nur leicht oder gar nicht reduziert werden kann.

Tab. 5-1: Absolute und relative Emulgiereffektivitäten in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers der verwendeten Emulgatoren, T = 20°C, p = 20 -1000 bar, Ölgehalt von 1 Gew.-%, Emulgatorkonzentration von 1 Gew.-%

Homogenisierdruck [bar]		20	60	100	200	400	1000
Polysorbat 20	Abs. Effektivität [µm]	4,23	2,30	2,10	1,92	1,58	1,51
	Rel. Effektivität	38,48%	35,60%	39,90%	44,45%	45,01%	61,00%
Polysorbat 60	Abs. Effektivität [µm]	4,85	2,88	2,31	2,05	1,68	1,77
	Rel. Effektivität	44,19%	44,58%	43,99%	47,44%	47,92%	71,53%
Polysorbat 65	Abs. Effektivität [µm]	4,37	2,07	1,57	1,61	1,11	0,90
	Rel. Effektivität	39,77%	32,05%	29,75%	37,23%	31,62%	36,57%
Cremophor EL	Abs. Effektivität [µm]	9,19	5,13	3,97	3,27	-	-
	Rel. Effektivität	83,68%	79,23%	75,48%	75,68%	-	-
Natrium-caseinat	Abs. Effektivität [µm]	1,34	-0,49	0,57	0,93	-	-
	Rel. Effektivität	12,22%	-7,54%	10,91%	21,42%	-	-

Versuche mit Natriumcaseinat und Cremophor EL bei einem Homogenisierdruck oberhalb von 200 bar wurden nicht durchgeführt, da es zu starker Kavitation kam, welche zu einem schnellen Verschleiß des Homogenisierventils führte. Dies wurde erst nach den Versuchen mit den Polysorbaten festgestellt und deshalb nur bei den folgenden Versuchen in der experimentellen Durchführung berücksichtigt. Um generell erhöhte Kavitation und damit einen Verschleiß des Homogenisierventils zu vermeiden, wurde die Emulgierung bei einer niedrigen Temperatur von 20°C durchgeführt [Moh87b]. Zusätzlich wurde durch vorsichtiges Rühren und längerer Wartezeit zwischen der Befüllung des Vorratsbehälters mit Rohemulsion und des Starts der Emulgierung die Luft aus der Rohemulsion entfernt [Moh87b].

Bei allen hier verwendeten Emulgatoren sinkt der mittlere Tropfendurchmesser linear mit steigender Emulgatorkonzentration (siehe Abb. 5-5). Mit Erhöhung der Emulgatorkonzentration wird die Menge an Emulgatormolekülen in der wässrigen Bulkphase erhöht. Eine erhöhte Konzentration an Emulgatormolekülen führt nach dem Tropfenaufbruch zu einer beschleunigten Adsorption an der neugeschaffenen Grenzfläche. Der Einfluss der Emulgatorkonzentration auf den resultierenden mittleren Tropfendurchmesser ist jedoch nicht so hoch wie bei der Scheibenemulgierung. Dies liegt daran, dass bei der Hochdruckhomogenisierung die großen Tropfen nur einmal in kleinere Tropfen aufgebrochen werden, so dass die Adsorptionsgeschwindigkeit durch die chemischen Eigenschaften der Emulgatoren eine größere Rolle spielt als die Konzentration des Emulgators. Im Gegensatz dazu werden bei der Scheibenemulgierung die Tropfen über den gesamten Emulgierprozess immer wieder aufgebrochen.

Der Dispersphasenanteil (siehe Abb. 5-6) hat in dem untersuchten Bereich bei keinem der verwendeten Emulgatoren einen Einfluss auf das Emulgierergebnis. Erst bei höheren Ölmengen (> 30 %, [Fre05]) erhöht sich die Viskosität der dispersen Phase mit steigendem Ölanteil so signifikant [Mas99], dass bei der Hochdruckhomogenisierung ein sehr hoher Dispersphasenanteil eine Erhöhung des mittleren Tropfendurchmesser zur Folge hat. Doch bei niedrigen Ölanteilen (1 – 20 Gew.-%) verändert sich der mittlere Tropfendurchmesser nicht.

5.2.3 Stabilität der hergestellten Emulsionen

Durch Hochdruckhomogenisierung können auch ohne die Verwendung von Emulgator Tropfengrößen um die 2,5 µm (siehe Abb. 5-1) hergestellt werden. Jedoch sind diese Tropfen nur kurze Zeit gegen Koaleszenz stabil. Koaleszenz entsteht durch das Annähern von zwei Tropfen und die anschließende Verdünnung des Flüssigkeitsfilms zwischen den zwei Tropfen. Ohne die Zugabe eines Emulgators

wird keine Barriere zwischen den Tropfen aufgebaut und das Zusammenfließen der Tropfen kann nicht verhindert werden.

Wird ein Emulgator hinzugegeben, bildet sich durch Adsorption der Emulgatormoleküle an der Tropfenoberfläche ein Film, welcher ein Zusammenfließen hemmt. Je kleiner die Tropfen sind, desto stabiler sind diese mit einem solchen Emulgatorfilm gegen Koaleszenz. Einerseits sind sehr kleine Tropfen nicht deformierbar und es kann zu keinen Oberflächenänderungen kommen [Tad04]. Andererseits ist der stabilisierende Emulgatorfilm sehr dick relativ zur Tropfengröße. Die Ergebnisse der hier vorgestellten Untersuchungen bestätigen die verbesserte Stabilität gegen Koaleszenz. Die durch Hochdruckhomogenisierung hergestellten Emulsionen mit Polysorbaten und Cremophor EL waren mindestens 2 Jahre stabil gegen Koaleszenz. Im Gegensatz dazu waren Emulsionen mit viel größeren Öltropfen, welche mit der Scheibenemulgierung und ohne zusätzlichen viskositätserhöhenden Stabilisator hergestellt wurden, weniger stabil gegen das Zusammenfließen der Tropfen.

Natriumcaseinat war nicht wie die niedermolekularen nichtionischen Emulgatoren in der Lage die Emulsionen zufriedenstellend gegen Koaleszenz zu stabilisieren. Nur bei einer Konzentration von 10 Gew.-% waren die Emulsionen über mehrere Monate stabil. Aufgrund der hohen Molekülmasse von Natriumcaseinat wird eine höhere Konzentration (Gew.-%) benötigt, um ausreichend viele Moleküle in der Bulkphase gelöst zu haben, die für die Adsorption an der Grenzfläche zur Verfügung stehen.

Ebenso wie die Stabilität gegen Koaleszenz ist bei der Emulgierung mittels Hochdruck auch die Stabilität gegen Aufrahmen verbessert. Diese Instabilität kann zwar nicht vollkommen verhindert werden, jedoch kommt es durch die geringe Tropfengröße zu einer Verlangsamung des Aufrahmens. Wie entsprechend in dem Stokeschen Gesetz über die Sedimentationsgeschwindigkeit (siehe Gleichung 2-2) beschrieben, sinkt die Sedimentations- bzw. Aufrahmungsgeschwindigkeit mit sinkendem Durchmesser des Partikels, hier des Tropfens. Nach einem Monat tritt im Vergleich zu einer Emulsion mit gleicher Zusammensetzung, aber durch Scheibenemulgierung hergestellt (siehe Abb. 5-7), kein Aufrahmen auf. Jedoch ist nach mehreren Monaten oder einem Jahr ein Aufrahmen zu beobachten.

6. Bestimmung der Emulgiereffektivität mittels Leitfähigkeitsmessung

6.1 Darstellung der Ergebnisse

Die Bestimmung der Leitfähigkeit während eines Emulgierprozesses stellt eine einfache Methode dar, um Emulgiereffektivität eines Emulgators abzuschätzen. In dieser Arbeit wurde die Methode von Kato [Kat85], welche bis heute nur bei Proteinen angewendet wurde, bei den bereits verwendeten Emulgatoren Cremophor EL, Natriumcaseinat und die Polysorbate 20, 60 und 65 genutzt. Dabei wird die Fähigkeit eines Emulgators, die Leitfähigkeit während der Emulgierung zu senken, bestimmt. Dabei muss neben den Experimenten mit Emulgatoren auch der Verlauf der Leitfähigkeit während der Emulgierung ohne Emulgator (Blindwert) ermittelt werden. Erst die Differenz aus dem Blindwert und der Leitfähigkeit nach einer Emulgierzeit von 60 Sekunden entspricht der absoluten Emulgiereffektivität eines Emulgators. Die relative Emulgiereffektivität wird durch Bezug der absoluten Emulgiereffektivität auf den Blindwert berechnet. Dieser relative Wert kann dann dazu genutzt werden, um die Ergebnisse aus den vorhergehenden Experimenten der Scheibenemulgierung und Hochdruckhomogenisierung mit denen der Leitfähigkeitsmessung zu vergleichen.

In Abbildung 6-1 ist die normierte Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Emulgierzeit dargestellt. Normiert wurden die Messwerte auf den Blindwert, also auf die Emulgierung ohne Emulgator (▼). Die Versuche wurden mit 1 Gew.-% Emulgator und 25 Gew.-% Maisöl durchgeführt. Die kontinuierliche Phase bestand zusätzlich aus einem Phosphatpuffer (pH = 7,4).

Bei allen Experimenten sinkt die Leitfähigkeit exponentiell mit zunehmender Emulgierzeit. Nach 10 Minuten bleibt der Wert der Leitfähigkeit konstant. Die Emulgatoren Cremophor EL und Polysorbat 20 reduzieren die Leitfähigkeit am stärksten, gefolgt von Polysorbat 60 und 65, welche die Leitfähigkeit in gleichem Maße vermindern. Eine Emulgierung mit diesen nichtionischen Emulgatoren senkt die Leitfähigkeit deutlich stärker als die Emulgierung ohne Emulgator. Wird Natriumcaseinat als Emulgator verwendet, sinkt die Leitfähigkeit deutlich schwächer im Vergleich zur Emulgierung ohne Emulgator.

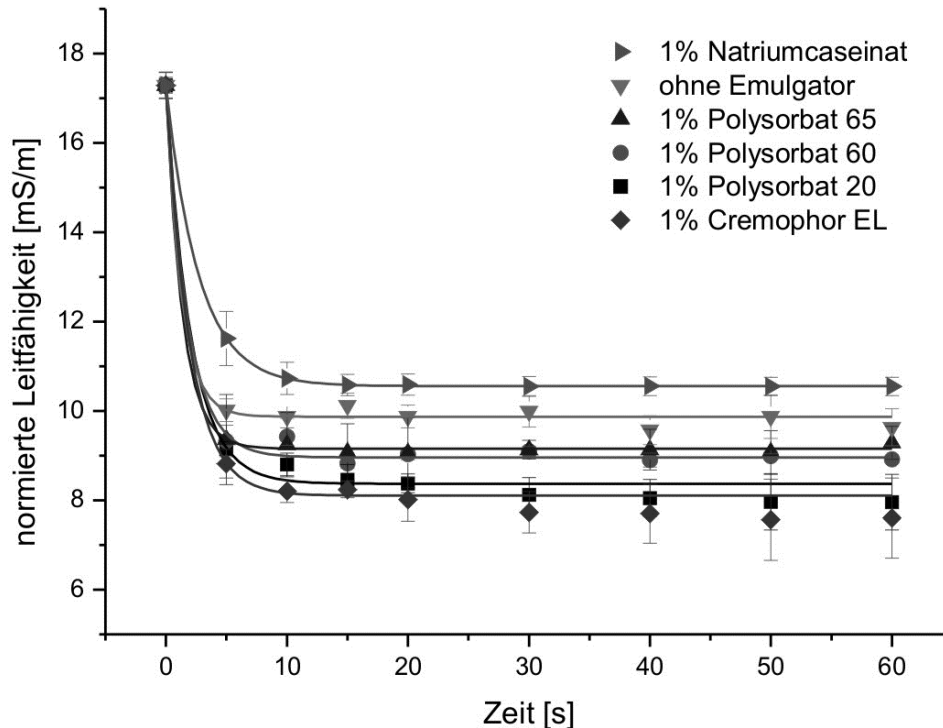


Abb. 6-1: Normierte Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Emulgierzeit, 1 Gew.-% Emulgator, 25 Gew.-% Maisöl, T = 40°C

Diese Ergebnisse wurden mit den ermittelnden Emulgiereffektivitäten bei der Scheibenemulgierung und Hochdruckhomogenisierung verglichen. In [Abbildung 6-2](#) sind die Effektivitäten in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers aus den Kapiteln 4.2 und 5.2 als Balkendiagramm dargestellt. Zusätzlich ist die relative Reduzierung der Leitfähigkeit der Emulgatoren (siehe Abb. 6-1) abgebildet.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeit korrelieren mit den ermittelten Emulgiereffektivitäten in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers bei der Emulgierung mit Hochdruckhomogenisierung. Natriumcaseinat ist in diesem Fall der schlechteste Emulgator mit den größten resultierenden Tropfengrößen. Die Polysorbate unterschieden sich untereinander nur sehr wenig und es zeigen sich damit ähnliche Ergebnisse in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers. Cremophor EL ist also der effektivste Emulgator in der Reduzierung der Tropfengröße bei der Emulgierung mittels Hochdruckhomogenisierung.

Auch die Ergebnisse der Scheibenemulgierung stimmen annähernd mit den Resultaten der Leitfähigkeitsmessmethode überein. Natriumcaseinat ist auch hier der Emulgator mit der schlechtesten Emulgiereffektivität bezüglich der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers. Die Polysorbate 60 und 65 unterscheiden sich auch bei der Scheibenemulgierung kaum. Polysorbat 20 jedoch, weist bei der Scheibenemulgierung eine deutlich höhere Emulgiereffektivität auf. Nach der Leitfähigkeitsmessmethode sollte Cremophor EL der effektivste Emulgator

zur Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers sein, allerdings war es bei der Scheibenemulgierung mit Cremophor EL nicht möglich den mittleren Tropfendurchmesser im Vergleich zur Emulgierung mit 1 Gew.-% Pektin zu reduzieren. Die Ergebnisse waren im Vergleich dazu sogar schlechter (-15,73%).

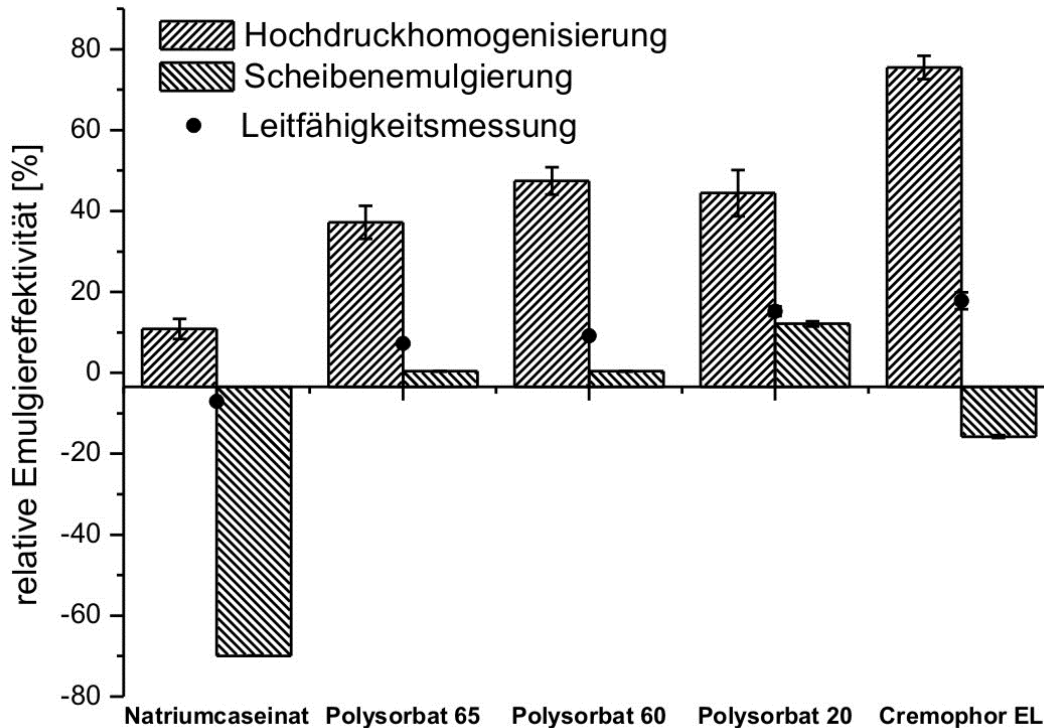


Abb. 6-2: Vergleich der relativen Emulgiereffektivität in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers bei verschiedenen Emulgierprozessen (Scheibenemulgierung (siehe Tab. 4-3), Hochdruckhomogenisierung (siehe Tab. 5-1)) mit der Leitfähigkeitsmessmethode

6.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Methode zur Bestimmung der Emulgiereffektivität von Emulgatoren mittels Leitfähigkeitsmessung ist nur bei Öl-in-Wasser-Emulsionen anwendbar, da in Öl keine Ionen gelöst werden und somit keine Leitfähigkeit auftritt.

Die kontinuierliche Phase besteht aus einer Emulgatorlösung in Phosphatpuffer (pH = 7,4). Dadurch ist eine definierte Menge Ionen in der kontinuierlichen Phase gelöst. Vor Beginn der Emulgierung ist die Ölphase noch vollständig getrennt von der wässrigen Phase. Mit Beginn der Emulgierung durch einen UltraTurrax wird das Öl in Form von Tropfen in die wässrige Phase dispergiert. Die Ionen neigen dazu an der Öloberfläche zu adsorbieren, so dass diese mit Beginn der Emulgierung von der Bulkphase an die neugeschaffene Grenzfläche transportiert werden und nicht mehr für die Leitfähigkeit zur Verfügung stehen. Die Leitfähigkeit sinkt.

In den ersten Sekunden der Emulgierung wird die größte Grenzfläche geschaffen, so dass die Leitfähigkeit hier am stärksten abfällt (siehe Abb. 6-1). Mit zunehmender

Emulgierzeit flacht die Kurve bis zur Konstanz ab, da kaum noch neue Tropfen aufgebrochen werden. Je tiefer die Leitfähigkeit absinkt, desto mehr Grenzfläche (also kleinere Tropfen) wird geschaffen, da vermehrt Ionen an der Grenzfläche adsorbieren und somit aus der Bulkphase entfernt werden.

Eine Bestimmung der Leitfähigkeit einer Emulgierung ohne Emulgator soll zeigen wie effektiv der rein mechanische Prozess ist. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung einer Emulgierung mit Emulgator können dann mit diesem Wert verglichen werden, um zu bestimmen wie groß der Effekt des Emulgators ist (siehe Abb. 6-1). Natriumcaseinat ist der einzige, der hier verwendeten Emulgatoren, der die Leitfähigkeit nicht so stark senkt wie eine Emulgierung ohne Emulgator. Das bedeutet die Zugabe von Natriumcaseinat führt nicht zu einer größeren Grenzfläche (kleinere Tropfen) und somit wird der Tropfenaufbruch/Kurzzeitstabilität nicht verbessert. Die Langzeitstabilität wird dessen ungeachtet durch die Zugabe von Natriumcaseinat verbessert, da es zu einer Viskositätserhöhung kommt, welche ein Aufrahmen und Koaleszenz vermindert.

Polysorbat 60 und 65 senken die Leitfähigkeit während der Emulgierung vergleichbar stark. Die Leitfähigkeit wird im Vergleich zur Emulgierung ohne Emulgator um 0,9 mS/m gesenkt, dies bedeutet eine Reduzierung um 9%. Polysorbat 20 und Cremophor EL reduzieren die Leitfähigkeit am stärksten. Eine Zugabe dieser Emulgatoren führt zu einer Reduzierung von 1,8 mS/m. Diese Emulgatoren zeigen somit eine doppelt so hohe Effektivität in der Reduzierung der Leitfähigkeit als die Emulgatoren Polysorbat 60 und 65.

Mit den hier bestimmten absoluten Werten in der Reduzierung der Leitfähigkeit kann keine Aussage getroffen werden, wie stark ein Emulgator den mittleren Tropfendurchmesser in einem Emulgierprozess wie Scheibenemulgierung oder Hochdruckhomogenisierung verringern kann. Diese Methode ist aber sehr gut geeignet um verschiedene Emulgatoren, bezüglich ihrer Fähigkeit den Tropfenaufbruch und die Kurzzeitstabilität zu verbessern, zu vergleichen. Dies kann bei der Auswahl der Emulgatoren für eine Emulsion eingesetzt werden, wenn das Produkt erst entwickelt werden muss und ein geeigneter Emulgator für ein bestimmtes System ausgewählt werden soll. So kann man durch diese Methode für das Produkt geeignete Emulgatoren in ihrer Effektivität untereinander vergleichen.

Inwiefern diese Methode relevant für in der Industrie eingesetzte Emulgierprozesse ist, zeigt Abb. 6-2. Die durch die Leitfähigkeitsmessmethode ermittelte relative Emulgiereffektivität stimmt vom Betrag nicht mit der relativen Emulgiereffektivität in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers überein, die durch Scheibenemulgierung und Hochdruckhomogenisierung bestimmt wurde. Vergleicht man jedoch die Effektivitäten der Emulgatoren miteinander (siehe Tabelle 6-1), kann

durch die Leitfähigkeitsmessmethode eine klare Aussage in der Reihenfolge der Emulgatoren getroffen werden, welche grundsätzlich durch die Ergebnisse der Scheibenemulgierung und Hochdruckhomogenisierung bestätigt werden.

In allen Fällen ist Natriumcaseinat der schwächste Emulgator in der Reduzierung der Leitfähigkeit und des mittleren Tropfendurchmessers. Die Emulgatoren der Gruppe Polysorbate gleichen sich sehr stark in den Ergebnissen bezüglich der Leitfähigkeitsmessmethode und auch der Emulgierprozesse. Dies liegt darin begründet, dass sie zu einer Gruppe von Emulgatoren gehören, welche sich chemisch nur in der Anzahl und Kettenlänge der veresterten Fettsäuren unterscheiden, jedoch die gleiche Kopfgruppe besitzen. Polysorbat 20 zeigt in allen Experimenten die größte Effektivität in der Reduzierung der Leitfähigkeit und des mittleren Tropfendurchmessers in der Gruppe der Polysorbate.

Die einzige Ausnahme bildet der Emulgator Cremophor EL. Betrachtet man die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessmethode so ist Cremophor EL der effektivste Emulgator. Dieses Ergebnis wird auch durch die Ergebnisse der Hochdruckhomogenisierung bestätigt, denn eine Emulgierung mit Cremophor EL führt bei der Hochdruckhomogenisierung zu Emulsionen mit dem kleinsten mittleren Tropfendurchmesser. In der Scheibenemulgierung erwies sich Cremophor EL jedoch sogar weniger effektiv in der Reduzierung des mittleren Tropfendurchmessers im Vergleich zur Emulgierung unter Verwendung von 1 Gew.-% Pektin (Blindwert).

Bei der Scheibenemulgierung wurde jedoch die Emulgierung mit Emulgator nicht mit einer Emulgierung ohne jeglichen Zusatz durchgeführt. Dies war nicht möglich, da solche Emulsionen nicht ausreichend stabil waren, um die Tropfengrößenverteilung zu bestimmen. Deshalb wurde Pektin eingesetzt. Pektin senkt zwar nicht die Grenzflächenspannung herab, erhöht jedoch die Viskosität der kontinuierlichen Phase und kann somit auch den Tropfenaufbruch und die Kurzzeitstabilität verbessern. Aufgrund dessen können die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessmethode und der Scheibenemulgierung nicht vollständig verglichen werden.

Tab. 6-1: Reihenfolge der Emulgatoren aufsteigend nach ihrer Emulgiereffektivität, Vergleich von Leitfähigkeitsmessmethode, Scheibenemulgierung und Hochdruckhomogenisierung

	Leitfähigkeits- messmethode	Scheibenemulgierung	Hochdruck- homogenisierung
1.	Cremophor EL	Polysorbat 20	Cremophor EL
2.	Polysorbat 20	Polysorbat 60/65	Polysorbat 60/20
3.	Polysorbat 60/65	-	-
4.	-	Cremophor EL	Polysorbat 65
5.	Natriumcaseinat	Natriumcaseinat	Natriumcaseinat

Aus diesen Ergebnissen lassen sich folgende Vor- und Nachteile der Leitfähigkeitsmessmethode ableiten:

Vorteile:

- Vergleichbarkeit der Emulgiereffektivität verschiedener Emulgatoren
- Korrelation mit Emulgierprozessen bedingt möglich
- Labormaßstab
- kurze experimentelle Zeit
- geringe Kosten

Nachteile:

- nur für Öl-in-Wasser-Emulsionen anwendbar
- nicht vollständige Übertragbarkeit auf Scheibenemulgierung

Vor allem bei der Scheibenemulgierung ist Viskosität ein bedeutender Faktor. Dieser ist entscheidend bei der Emulgierung, da nur bei hoher Viskosität ein hoher Energieeintrag erfolgen kann. Zusätzlich beeinflusst es den Tropfenaufbruch und die Stabilität einer Emulsion. Dies reduziert den mittleren Tropfendurchmesser ohne die Verwendung eines Emulgators mit grenzflächenaktiven Eigenschaften.

Dadurch ist die Leitfähigkeitsmessmethode nicht optimal geeignet, um eine Reihenfolge von Emulgatoren geordnet nach ihrer Effektivität die Tropfengröße zu senken, aufzustellen. Bei der Hochdruckhomogenisierung spielt ein solcher zusätzlicher Parameter keine bedeutende Rolle, so dass hier ein Vergleich mit der Leitfähigkeitsmessmethode sehr gut geeignet ist.

7. Schlussfolgerung

Der Prozess der Scheibenemulgierung ist neben den technischen Parametern wie Scheibengeometrie, Verhältnis zwischen Scheiben- und Gefäßgröße usw. sehr stark abhängig von der Gesamtviskosität der Emulsion. Ist das Ziel eine Emulsion mit sehr kleinen Tropfen der dispersen Phase herzustellen, so muss durch eine hohe Drehzahl der Scheibe möglichst viel Energie eingetragen werden. Dies ist nur durch eine hohe Gesamtviskosität des zu emulgierenden Produktes möglich. Außerdem kann durch Erhöhung der Gesamtviskosität ohne eine Erhöhung der Drehzahl der Scheibe der mittlere Tropfendurchmesser der dispersen Phase reduziert werden. Zusätzlich hat sich durch die Bestimmung der Emulgiereffektivität der Emulgatoren gezeigt, dass folgende Eigenschaften von Emulgatoren zu einer Reduzierung der mittleren Tropfengröße führen:

- hohe Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase
- geringe Molekülgröße (schnelle Diffusion an die Grenzfläche)

Jedoch müssen neben diesen chemischen Eigenschaften noch die Fähigkeiten zur Viskositätserhöhung (hier z.B. Natriumcaseinat) und zur Ausbildung von selbstorganisierenden Strukturen (hier: Polysorbat 65) sowie Gelen beachtet werden. Diese Eigenschaften wirken sich auch auf die resultierende Tropfengröße und die Stabilität der Emulsion aus.

Bei hoher Viskosität und hohem Energieeintrag sind die Unterschiede der Emulgatoren in ihrer Effektivität nicht so stark ausgeprägt wie bei niedriger Viskosität. Deshalb sollte in diesem Fall bei der Auswahl des Emulgators nicht mehr die Reduzierung des Tropfendurchmessers als Zielgröße genommen werden, sondern andere Parameter, welche die Produktqualität betreffen wie z.B.:

- Inkompatibilitäten der Emulgatoren mit anderen Bestandteilen der Emulsion
- Stabilität der Emulsion
- Konsistenz und Aussehen der Emulsion

In Abbildung 7-1 ist eine Entscheidungshilfe bei der Auswahl eines geeigneten Emulgators bei der Scheibenemulgierung dargestellt. Die wichtigsten Parameter sind hier die Gesamtviskosität des Produktes und die gewünschte Tropfengröße der dispersen Phase.

besonders geeignet für Emulsionen mit:

- hoher Viskosität
- thermosensitiven Inhaltsstoffen

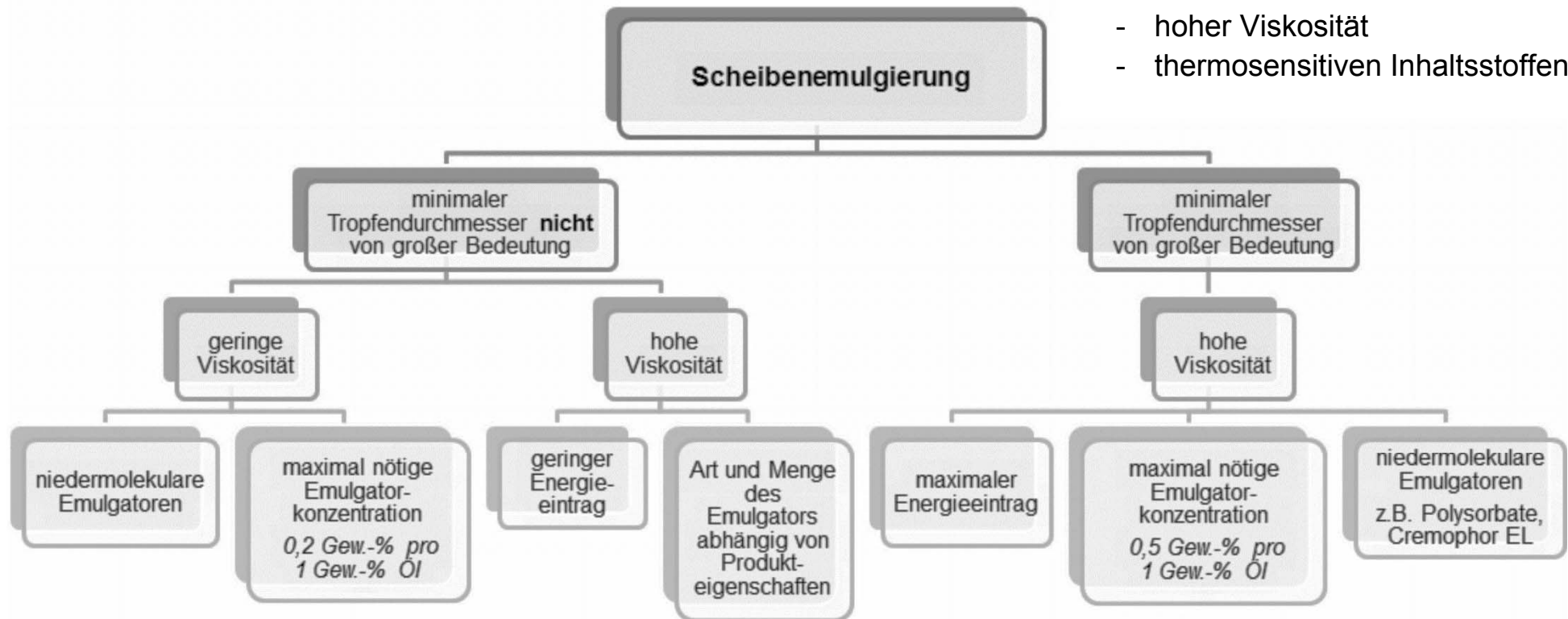


Abb. 7-1: Entscheidungsbaum für die Auswahl eines geeigneten Emulgators bei der Scheibenemulgierung

Bei der Hochdruckhomogenisierung spielt die Gesamtviskosität der Emulsion auch eine entscheidende Rolle. Jedoch muss hier grundsätzlich darauf geachtet werden, dass diese sich nicht stark erhöht. Denn eine erhöhte Viskosität (mehr als 200 mPas) führt zu einer erhöhten Tropfengröße. Deshalb sollte auch auf Emulgatoren verzichtet werden, welche die Viskosität der kontinuierlichen Phase erhöhen (hier z.B. Natriumcaseinat und Polysorbat 65).

Die Bestimmung der Emulgiereffektivität hat gezeigt, dass sich folgende Eigenschaften von Emulgatoren positiv auf die Reduzierung der mittleren Tropfengröße auswirken:

- geringe Molekülgrößen
- nicht-ionische Kopfgruppen
- längere Alkylketten (bei gleicher Kopfgruppe)

Sind die Eigenschaften eines Emulgators nicht verfügbar oder stehen mehrere Emulgatoren zur Auswahl, so ist die Leitfähigkeitsmessmethode eine einfache Methode zur Abschätzung der Emulgierfähigkeiten eines Emulgators und deren Vergleich mit anderen Emulgatoren. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessmethode konnten vollständig auf die Hochdruckhomogenisierung übertragen werden.

Im Gegensatz zur Art des Emulgators hat die Emulgatorkonzentration und die zu dispergierende Ölmenge (bis 30 Gew.-%) keinen großen Einfluss auf die mittlere Tropfengröße. Deswegen ist es zu empfehlen für den ausgewählten Emulgator die minimale Emulgatorkonzentration pro % zu emulgierende Ölmenge, die benötigt wird um die Emulsion über einen ausreichenden Zeitraum zu stabilisieren, zu ermitteln.

In Abbildung 7-2 ist eine Entscheidungshilfe bei der Auswahl eines geeigneten Emulgators bei der Hochdruckhomogenisierung dargestellt. Der wichtigste Entscheidungsparameter ist hier die gewünschte Tropfengröße der dispersen Phase.

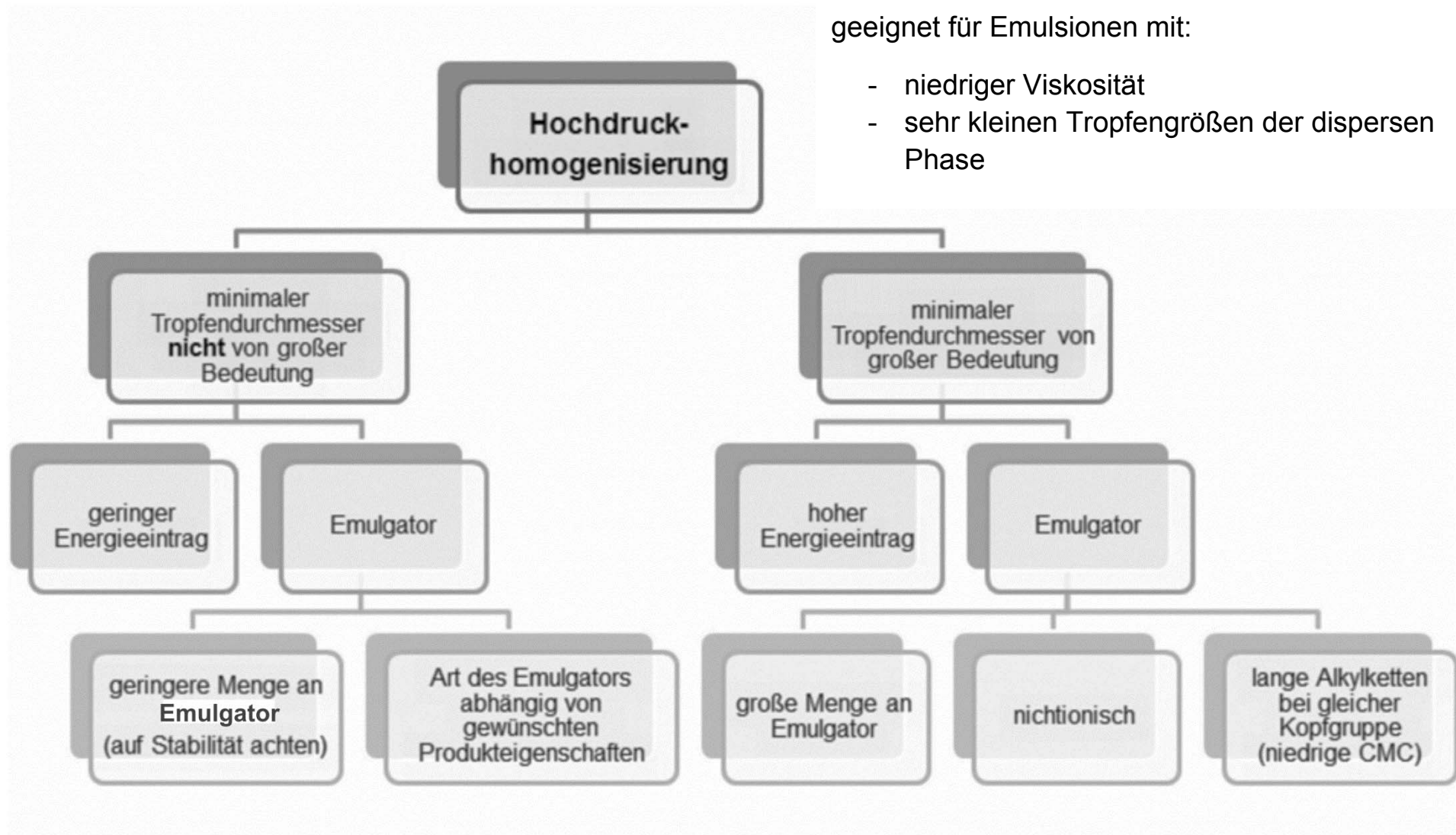


Abb. 7-2: Ansatz eines Entscheidungsbaumes für die Auswahl eines geeigneten Emulgators bei der Hochdruckhomogenisierung

8. Zusammenfassung

Im alltäglichen Leben kommt der Mensch in vielen Bereichen mit Emulsionen in Berührung. Dies kann in Form von Lebensmitteln wie Milch und Butter oder auch kosmetischen Lotionen sowie pharmazeutischen Zubereitungen geschehen. Emulsionen bestehen neben Öl und Wasser aus unterschiedlichsten Inhaltsstoffen. Emulgatoren sind dabei der wichtigste Zusatzstoff, welcher in nahezu jeder Emulsion vorkommt. Die Wahl eines geeigneten Emulgators und dessen Konzentration beruht in der Praxis auf Jahre langer Erfahrung und muss somit nicht immer optimal sein. Dies kann einerseits zu erhöhten Kosten aber auch zu einer unnötigen Mehrbelastung des Konsumenten führen. In dieser Arbeit werden die Grundlagen und der Stand des Wissens zur Emulsionsherstellung und der Rolle des Emulgators bei der Herstellung und Stabilisierung von Emulsionen dargestellt. Dabei wird der Fokus auf den Tropfenaufbruch, die verschiedenen Emulgiergeräte und insbesondere auf die Wirkungsweise von Emulgatoren gelegt.

Ziel dieser Arbeit ist es einen Entscheidungsbaum zu generieren, um die Wahl der Art und Menge eines Emulgators zu optimieren. Diesbezüglich soll experimentell ermittelt werden, inwiefern Emulgatoren das Emulgierergebnis in Form der mittleren Tropfengröße beeinflussen. Dabei werden die Scheibenemulgierung und die Hochdruckhomogenisierung als Emulgierprozesse verwendet.

Bei beiden Emulgierprozessen werden Untersuchungen des mittleren Tropfendurchmessers mit und ohne die Verwendung eines Emulgators durchgeführt. Dadurch soll ermittelt werden wie groß der Einfluss des Emulgators an der resultierenden Tropfengröße ist. Es werden 5 verschiedene Emulgatoren eingesetzt: Polysorbat 20, Polysorbat 60, Polysorbat 65, Cremophor EL und Natriumcaseinat. Alle diese Emulgatoren sind lebensmitteltauglich und werden auch aktuell bei Produkten zur oralen Anwendung eingesetzt, so dass sie in Bezug auf ihre Anwendungsmöglichkeiten miteinander vergleichbar sind. Die Untersuchungen werden am Beispiel von O/W-Emulsionen durchgeführt.

Die **Scheibenemulgierung** ist ein Emulgierprozess, welcher in die Gruppe der Rotor-Stator-Systeme eingeordnet werden kann. Die Gesamtviskosität der zu verarbeitenden Emulsion spielt eine bedeutende Rolle. Denn der Energieeintrag ist sehr stark abhängig von der Gesamtviskosität. Dieser kann aufgrund der Trombenbildung nur erhöht werden, wenn eine erhöhte Viskosität vorliegt. Aufgrund dessen werden zwar Untersuchungen ohne Emulgator durchgeführt, jedoch wird ein Stabilisator (Pektin) verwendet, um einen ausreichenden Energieeintrag und eine ausreichend hohe Stabilität zu gewährleisten.

Bei der Auswahl eines geeigneten Emulgators und dessen Konzentration unter Verwendung der Scheibenemulgierung, ist es wichtig zu wissen, ob sehr kleine Tropfen erzielt werden sollen oder die Tropfengröße nicht die primäre Bedeutung hat.

Danach kann abhängig von den gewünschten Produkteigenschaften der geeignete Emulgator gewählt werden:

kleinstmögliche Tropfengröße:

- hohe Gesamtviskosität ↔ hoher Energieeintrag
- niedermolekulare Emulgatoren
- hohe Emulgatorkonzentration, aber maximal 0,5 Gew.-% pro 1 Gew.-% Öl

Tropfengröße für Anwendung nicht bedeutend:

- hohe Gesamtviskosität der Emulsion
 - o geringer Energieeintrag ausreichend (auf vollständige Durchmischung achten)
 - o Emulgatorkonzentration kann gering gehalten werden
 - o bei Art und Menge des Emulgators kann erhöhter Wert auf gewünschte Produkteigenschaften gelegt werden
- niedrige Gesamtviskosität der Emulsion
 - o nur ein geringer Energieeintrag möglich
 - o niedermolekulare Emulgatoren
 - o maximal 0,2 Gew.-% Emulgatorkonzentration pro 1 Gew.-% Öl nötig

Im Gegensatz zur Scheibenemulgierung wirkt sich eine erhöhte Gesamtviskosität der Emulsion bei der **Hochdruckhomogenisierung** negativ auf den Tropfenaufbruch aus, was zu einer Erhöhung der mittleren Tropfengröße führt. Deshalb ist die Emulgierung mit Hochdruck nur für Emulsionen mit niedriger Gesamtviskosität bis 200 mPas geeignet. Mittels der Hochdruckhomogenisierung können im Vergleich zur Scheibenemulgierung kleinere Tropfen hergestellt werden. Auch hier ist die grundlegende Frage bei der Auswahl der Art und Konzentration des geeigneten Emulgators ob die Tropfengröße des Produktes eine große Rolle spielt:

kleinstmögliche Tropfengröße:

- hoher Energieeintrag
- große Menge an Emulgator
- nichtionischer Emulgator
- geringstmögliche Affinität des Moleküls zur kontinuierlichen Phase

Tropfengröße für Anwendung nicht bedeutend:

- geringer Energieeintrag möglich
- geringe Menge an Emulgator möglich (auf Stabilität achten)
- Art des Emulgators wählbar nach gewünschten Produkteigenschaften

9. Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

C	Kollisionsfrequenz	$\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
h	Filmdicke	m
HLB	Hydrophilic-Lipophilic Balance	-
M_0	Molare Masse des hydrophoben Anteils im Molekül	kg/mol
M	Molare Masse des gesamten Moleküls	kg/mol
p	Homogenisierdruck	Pa
P	Koaleszenzwahrscheinlichkeit	-
P_v	Volumenbezogene Leistungsdichte	W/m^3
P(z)	Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion	-
r	Filmradius	m
R	Hauptkrümmungsradius eines Tropfens	M
r	Teilchenradius der dispersen Phase	M
t	Zeit	S
T	Temperatur	°C
u'	Schwankungsgeschwindigkeit	m/s
v	Sedimentationsgeschwindigkeit	m/s
v(u)	Scheibenumfangsgeschwindigkeit	m/s
We	Weberzahl	-
z	Distanz zwischen den Massemittelpunkten zweier Tropfen	m

Griechische Buchstaben

γ	Grenzflächenspannung	N/m
η	Dynamische Viskosität	Pa·s
η_d	Dynamische Viskosität der dispersen Phase	Pa·s
η_k	Dynamische Viskosität der kontinuierlichen Phase	Pa·s
ρ	Dichte	kg/m^3
τ	Schubspannung	Pa
Ω	Koaleszenzrate	$\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$

Abkürzungen

CMC	critical micelle concentration
POE	Polyoxyethylen
O/W	Öl-in-Wasser
W/O	Wasser-in-Öl

10. Literaturverzeichnis

- [Ade95] N. Aderangi, D. T. Wasan: *Coalescence of Single Drops at a Liquid-Liquid Interface in the Presence of Surfactants/Polymers*, Chemical Engineering Communications, 132 (1995) 1, 207-222.
- [Ag08] F. Aguilar, K. Köhler, H. Schubert, H. P. Schuchmann: *Herstellen von Emulsionen in einfachen und modifizierten Lochblenden: Einfluss der Geometrie auf die Effizienz der Zerkleinerung und Folgen für die Maßstabsvergrößerung*, Chemie Ingenieur Technik, 80 (2008) 5, 607-613.
- [Anb87] A. Anbarci: *Der kontinuierliche Emulgierprozess unter Berücksichtigung mechanischer und emulgatorspezifischer Aspekte*, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, 1987.
- [Arm90] H. Armbruster: *Untersuchungen zum kontinuierlichen Emulgierprozess in Kolloidmühlen unter Berücksichtigung spezifischer Emulgatoreigenschaften und der Strömungsverhältnisse im Dispergierspalt*, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, 1990.
- [Bal07] W. Baltes: *Lebensmittelchemie*, 7. Edition, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [Bap03] A. L. F. Baptista, P. J. G. Coutinho, M. E. C. D. R. Oliveira, J. I. N. R. Gomes: *Effect of Temperature and Surfactant on the Control Release of Microencapsulated Dye in Lecithin Liposomes*, Journal of Liposome Research, 13 (2003) 2, 111-121.
- [Bas05] <http://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/streamer?fid=421499>, November 2005.
- [Bas08] Technical Information: *Cremophor® EL Castor Oil*, EMP 030711e-05, BASF, 2008.
- [Bec66] P. Becher: *Emulsions: Theory and Practice*, second edition, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1966.
- [Bec88] P. Becher: *Encyclopedia of Emulsion Technology, Vol 1: Basic Theory*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.

- [Bec99] S. Bechtel, N. Gilbert, H.-G. Wagner: *Grundlagenuntersuchungen zur Herstellung von Öl/Wasser-Emulsionen im Ultraschallfeld*, Chem. Ing. Tech., 71 (1999) 8, 810-817.
- [Bee98] J. Beetsma: *Alkyd emulsion paints: properties, challenges and solutions*, Pigment & Resin Technology, 27 (1998) 1, 12-19.
- [Beh00] O. Behrend, K. Ax, H. Schubert: *Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound*, Ultrasonics Sonochemistry, 7 (2000) 2, 77-85.
- [Beh01] O. Behrend, H. Schubert: *Influence of hydrostatic pressure and gas content on continuous ultrasound emulsification*, Ultrasonics Sonochemistry, 8 (2001) 3, 271-276.
- [Beh05] O. Behrend: *Emulgieren mit Ultraschall*, in *Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*, edited by Schubert, Helmar, B. Behr's Verlag GmbH & Co. KG, Hamburg, 2005, 299-342.
- [Bon35] C. Bondy, K. Sollner: *On the mechanism of emulsification by ultrasonic waves*, Transactions of the Faraday Society, Trans. Faraday Soc., 31 (1935) 835-843.
- [Cha11] K. Chaleepa, J. Ulrich: *Emulsion Fractionation of Coconut Oil: A New Fractionation Technology*, Chemical Engineering & Technology, 34 (2011) 4, 557-562.
- [Che91] A. K. Chesters: *The modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions: a review of current understanding*, Chemical Engineering Research & Design, 69 (1991) 259-270.
- [Chh95] V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishra, A. Morrone, D. O. Shah: *Synthesis, Characterization, and Properties of Microemulsion-Mediated Nanophase TiO₂ Particles*, Langmuir, 11 (1995) 9, 3307-3311.
- [Dan93] K. D. Danov, N. D. Denkov, D. N. Petsev, I. B. Ivanov, R. Borwankar: *Coalescence dynamics of deformable Brownian emulsion droplets*, Langmuir, 9 (1993) 7, 1731-1740.

- [Dan98] K. D. Danov, D. S. Valkovska, I. B. Ivanov: *Effect of Surfactants on the Film Drainage*, Journal of Colloid and Interface Science, 211 (1999) 2, 291-303.
- [Dan05] T. Danner: *Grundlagen der Tropfenkoaleszenz*, in Emulgiertechnik, edited by Schubert, H., Behr's Verlag, Hamburg, 2005, 233-274.
- [Dic94] E. Dickinson: *Protein-stabilized emulsions*, Journal of Food Engineering, 22 (1994) 1-4, 59-74.
- [Dör02] H.-D. Dörfler: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie*, Springer-Verlag GmbH & Co.KG, Heidelberg, 2002.
- [Dre96] F. Dreher, P. Walde, P. L. Luisi, P. Elsner: *Human Skin Irritation Studies of a Lecithin Microemulsion Gel and of Lecithin Liposomes*, Skin Pharmacology and Physiology, 9 (1996) 2, 124-129.
- [Dru99] C. J. Drummond, C. Fong: *Surfactant self-assembly objects as novel drug delivery vehicles*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 4 (1999) 6, 449-456.
- [Dua09] B. Duan, X. Zhang, B. Qiao, B. Kong, X. Yang: *Description of Ionic Surfactant/Water System by Adjusting Mesoscopic Parameters*, The Journal of Physical Chemistry B, 113 (2009) 26, 8854-8859.
- [Eas00] J. Eastoe, J. S. Dalton: *Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface*, Advances in Colloid and Interface Science, 85 (2000) 2-3, 103-144.
- [Ege96] S. Egelhaaf, E. Wehrli, M. Müller, M. Adrian, P. Schurtenberger: *Determination of the size distribution of lecithin liposomes: a comparative study using freeze fracture, cryoelectron microscopy and dynamic light scattering*, Journal of Microscopy, 184 (1996) 3, 214-228.
- [Far99] D. Farrer, A. Lips: *On the self-assembly of sodium caseinate*, International Dairy Journal, 9 (1999) 3-6, 281-286.
- [Fli91] E. B. Flint, K. S. Suslick: *The Temperature of Cavitation*, Science, 253 (1991) 5026, 1397-1399.

- [Flo00] J. Flourey, Desrumaux, A., Lardières, J.: *Effect of high-pressure homogenization on droplet size distributions and rheological properties of model oil-in-water emulsions*, Innovative Food Science & Emerging Technologies, 1 (2000) 127-134.
- [Fre03] B. Freudig, S. Tesch, H. Schubert: *Production of Emulsions in High-Pressure Homogenizers - Part II: Influence of Cavitation on Droplet Breakup*, Engineering in Life Sciences, 3 (2003) 6, 266-270.
- [Fre05] B. Freudig, S. Tesch: Tropfenzerkleinerung in Hochdruckhomogenisatoren, in Emulgiertechnik, edited by Schubert, H., Behr's Verlag, Hamburg, 2005, 343-368.
- [Gel01] H. Gelderblom, J. Verweij, K. Nooter, A. Sparreboom: *Cremophor EL: the drawbacks and advantages of vehicle selection for drug formulation*, European Journal of Cancer, 37 (2001) 13, 1590-1598.
- [Gen97] I. Genta, P. Perugini, B. Conti, F. Pavanetto: *A multiple emulsion method to entrap a lipophilic compound into chitosan microspheres*, International Journal of Pharmaceutics, 152 (1997) 2, 237-246.
- [Goo04a] J. W. Goodwin: *Emulsions and Microemulsions*, in Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers - An Introduction, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2004, 177-194.
- [Goo04b] J. W. Goodwin: *The Nature of Colloids*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2004.
- [Goo04c] J. W. Goodwin: *Macromolecules and Surfactants*, in Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers - An Introduction, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2004, 27-59.
- [Got11] T. Gothsch, A. Kwade: *Effect of Microchannel Geometry on High-Pressure Dispersion and Emulsification*, Chemical Engineering & Technology, 34 (2011) 3, 335-343.
- [Haa96] Haake: *Betriebsanleitung Viscotester VT550*. Haake GmbH Karlsruhe, 1996.
- [Hen47] V. F. A. Henglein: *Nomenklatur, stöchiometrie und analyse in der pektinchemie*, Die Makromolekulare Chemie, 1 (1947) 1, 70-84.

- [Her90] T. Hernandez-Caselles, J. Villalaan, J. C. Gomez-Fernandez: *Stability of Liposomes on Long Term Storage*, Journal of Pharmacy and Pharmacology, 42 (1990) 6, 397-400.
- [Her01] R. Herrero-Vanrell, M. F. Refojo: *Biodegradable microspheres for vitreoretinal drug delivery*, Advanced Drug Delivery Reviews Drug Delivery to the Posterior Segments of the Eye, 52 (2001) 1, 5-16.
- [Ign04] C. Ignác: *Degradation of kinetically-stable o/w emulsions*, Advances in Colloid and Interface Science, 107 (2004) 2-3, 125-155.
- [Iqb11] J. Iqbal, S. Petersen, J. Ulrich: *Emulsion Solidification: Influence of the Droplet Size of the Water-in-Oil Emulsion on the Generated Particle Size*, Chemical Engineering & Technology, 34 (2011) 4, 530-534.
- [Izq04] P. Izquierdo, J. Esquena, T. F. Tadros, J. C. Dederen, J. Feng, Garcia-M. J. Celma, N. Azemar, C. Solans: *Phase Behavior and Nano-emulsion Formation by the Phase Inversion Temperature Method*, Langmuir, 20 (2004) 16, 6594-6598.
- [Jag97] N. Jager-Lezer, J.-L. Grossiord: *Influence of lipophilic surfactant on the release kinetics of water-soluble molecules entrapped in a W/O/W multiple emulsion*, Journal of Controlled Release, 45 (1997) 1, 1-13.
- [Jol66] P. Jollègs: *Fortschritte auf dem Gebiet der Casein-Chemie*, Angewandte Chemie, 78 (1966) 12, 629-637.
- [Kar68] H. J. Karam, J. C. Bellinger: *Deformation and Breakup of Liquid Droplets in a Simple Shear Field*, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 7 (1968) 4, 576-581.
- [Kar94] H. Karbstein: *Untersuchungen zum Herstellen und Stabilisieren von Öl-in-Wasser-Emulsionen*, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, Dissertationsdruck Darmstadt, 1994.
- [Kat85] A. Kato, T. Fujishige, N. Matsudomi, K. Kobayashi: *Determination of Emulsifying Properties of Some Proteins by Conductivity Measurements*, Journal of Food Science, 50 (1985) 1, 56-58.

- [Kaw97] T. Kawakatsu, Y. Kikuchi, M. Nakajima: *Regular-sized cell creation in microchannel emulsification by visual microprocessing method*, in: Journal of the American Oil Chemists' Society. 74 (1997) 317-321.
- [Kel01] CPKelco Produktinformation: Genu Pectin, 2001.
- [Kie75] P. Kiefer, A. Treiber: *Prall und Stoß als Zerkleinerungsmechanismen bei der Hochdruck-Homogenisation von O/W-Emulsionen*, Chemie Ingenieur Technik, 47 (1975) 13, 573.
- [Kim72] H. Kimizuka, L. G. Abood, T. Tahara, K. Kaibara: *Adsorption kinetics of surface active agent at an interface*, Journal of Colloid and Interface Science, 40 (1972) 1, 27-34.
- [Köh07] K. Köhler, F. Aguilar, A. Hensel, K. Schubert, H. Schubert, H. P. Schuchmann: *Design of a Microstructured System for Homogenization of Dairy Products with High Fat Content*, Chemical Engineering & Technology, 30 (2007) 11, 1590-1595.
- [Köh08] K. Köhler, F. A. Aguilar, H. Schubert, A. Hensel, K. Schubert, H. P. Schuchmann: *Design of a Microstructured System for the Homogenization of Dairy Products at High Fat Content Part II: Influence of Process Parameters*, Chem. Eng. Technol., 31 (2008) 12, 1863-1868.
- [Köh09] K. Köhler, F. A. Aguilar, A. Hensel, K. Schubert, H. Schubert, H. P. Schuchmann: *Design of a Micro-Structured System for the Homogenization of Dairy Products at High Fat Content Part III: Influence of Geometric Parameters*, Chemical Engineering & Technology, 32 (2009) 7, 1120-1126.
- [Köh10] K. Köhler, A. S. Santana, B. Braisch, R. Preis, H. P. Schuchmann: *High pressure emulsification with nano-particles as stabilizing agents*, Chemical Engineering Science, 65 (2010) 10, 2957-2964.
- [Kog81] B. Koglin, J. Pawlowski, H. Schnöring: *Kontinuierliches Emulgieren mit Rotor/Stator-Maschinen: Einfluß der volumenbezogenen Dispergierleistung und der Verweilzeit auf die Emulsionsfeinheit*, Chemie Ingenieur Technik, 53 (1981) 8, 641-647.

- [Kol00] G. Kolb, H. Stein, K. Viardot: *Process and apparatus for mixing or dispersing liquids*, F. Hoffmann-La Roche AG, Europäisches Patent, Nr. 1 008 380 A2. Patentanmeldung 14.6.2000.
- [Kol01a] G. Kolb, G. Wagner, K. Viardot, J. Ulrich: *Zur Herstellung von Feinemulsionen mittels Hochdruckdispergiereinheiten*, Chemie Ingenieur Technik, 73 (2001) 1-2, 84-87.
- [Kol01b] G. Kolb, G. Wagner, J. Ulrich: *Untersuchungen zum Aufbruch von Einzeltröpfen in Dispergiereinheiten zur Emulsionsherstellung*, Chemie Ingenieur Technik, 73 (2001) 1-2, 80-83.
- [Kol01c] G. Kolb: *Zur Emulsionsherstellung in Blendensystemen*, Dissertation, Universität Bremen, Shaker Verlag, Aachen, 2001.
- [Kos00] E. Kostansek: *Emulsions*, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [Krü96] Krüss: *Benutzerhandbuch Digital Tensiometer K10T*, Krüss GmbH, Hamburg, 1996.
- [Kru04] Krüss: Technical Note #308e, *Rings are for Fingers – Plates are for Surface Tension*, 2004.
- [Kur77] H.-A. Kurzhals: *Untersuchungen über die physikalisch-technischen Vorgänge beim Homogenisieren von Milch in Hochdruck-Homogenisiermaschinen*, Dissertation, Technische Universität Hannover, 1977.
- [Kur00] O. Kurt: *Experimentelle Untersuchungen zum Aufbruch von Einzeltröpfen in Homogenisierdüsen*, Studienarbeit, Universität Bremen, 2000.
- [Lan74] H. Lange, C. P. Kurzendörfer: *Zum Mechanismus der Stabilisierung von Emulsionen*, Aus den Laboratorien der Henkel & Cie GmbH, 1974, 120-126.
- [Lau76] J. Lauridsen: *Food emulsifiers: Surface activity, edibility, manufacture, composition, and application*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 53 (1976) 6, 400-407.

- [Les06] M. E. Leser, L. Sagalowicz, M. Michel, H. J. Watzke: *Self-assembly of polar food lipids*, Advances in Colloid and Interface Science, Special Issue in Honor of Dr. K. L. Mittal, 123-126 (2006), 125-136.
- [Li78a] M. K. Li, H. S. Fogler: *Acoustic emulsification. Part 1. The instability of the oil-water interface to form the initial droplets*, Journal of Fluid Mechanics, 88 (1978) 03, 499-511.
- [Li78b] M. K. Li, H. S. Fogler: *Acoustic emulsification. Part 2. Breakup of the large primary oil droplets in a water medium*, Journal of Fluid Mechanics, 88 (1978) 03, 513-528.
- [Liu06] J. Liu, Y. Zhang: *Diffusion-controlled adsorption kinetics of aqueous submicellar and micellar solution at air/solution interface in the limit of short time*, in: Korean Journal of Chemical Engineering. 23 (2006) 699-703.
- [Mal00] Malvern: *MasterSizer2000 Benutzerhandbuch*, MAN0247G, 2. Okt. 2000.
- [Mas99] T. G. Mason: *New fundamental concepts in emulsion rheology*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 4 (1999) 3, 231-238.
- [Max91] I. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper, R. G. Gilbert: *Entry of free radicals into latex particles in emulsion polymerization*, Macromolecules, 24 (1991) 7, 1629-1640.
- [Mie08] G. Mie: *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Annalen der Physik, 330 (1908) 3, 377-445.
- [Moh87a] K.-H. Mohr: *High-pressure homogenization. Part I. Liquid-liquid dispersion in turbulence fields of high energy density*, Journal of Food Engineering, 6 (1987) 3, 177-186.
- [Moh87b] K.-H. Mohr: *High-pressure homogenization. Part II. The influence of cavitation on liquid-liquid dispersion in turbulence fields of high energy density*, Journal of Food Engineering, 6 (1987) 4, 311-324.

- [Moh88] B. Mohanty, D. M. Mulvihill, P. F. Fox: *Emulsifying and foaming properties of acidic caseins and sodium caseinate*, Food Chemistry, 28 (1988) 1, 17-30.
- [Mol65] G. E. Molau: *Heterogeneous polymer systems. I. Polymeric oil-in-oil emulsions*, Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 3 (1965) 4, 1267-1278.
- [Mol00] H. Mollet, A. Grubenmann: *Emulsionen - Eigenschaften und Herstellung*, in Formulierungstechnik, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000, 59-106.
- [Mye06a] D. Myers: *Emulsions*, in Surfactant Science and Technology, edited by Myers, D., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006, 280-322.
- [Mye06b] D. Myers: *Surfactants in Solution: Monolayers and Micelles*, in Surfactant Science and Technology, edited by Myers, D., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006, 107-159.
- [Nak92] T. Nakashima, M. Shimizu, M. Kukizaki: *Membrane Emulsification by microporous glass*, Key Engineering Materials, 61-62 (1992) 513-516.
- [Nak00] T. Nakashima, M. Shimizu, M. Kukizaki: *Particle control of emulsion by membrane emulsification and its applications*, Advanced Drug Delivery Reviews, Emulsions for Drug Delivery, 45 (2000) 1, 47-56.
- [Noü19] P. L. du Noüy: *A New Apparatus for Measuring Surface Tension*, The Journal of General Physiology, 1 (1919) 5, 521-524.
- [Noü25] P. L. du Noüy: *An Interfacial Tensiometer for Universal Use*, The Journal of General Physiology, 7 (1925) 5, 625-631.
- [NRF09] Neues Rezeptur-Formularium: *Rezepturhinweise: Konservierung wasserhaltiger Rezepturen*, Pharmazeutisches Laboratorium, Govi-Verlag Pharmazeutischer Verlag GmbH, 2009.
- [Ogi81] K. Ogino, H. Yamauchi, Y. Ueno: *Studies on the Behavior of Natural Surfactant at the Oil-Water Interface. II. Behavior of Natural Surfactant at the Oil-Water Interface*, Bull. Chem. Soc. Jpn, 54 (1981) 12, 3846-3849.

- [Pau97] B. K. Paul, S. P. Moulik: *Microemulsions: An Overview*, Journal of Dispersion Science and Technology, 18 (1997) 4, 301-367.
- [Pen98] S. Peng, R. A. Williams: *Controlled Production of Emulsions Using a Crossflow Membrane*, Part. Part. Syst. Charact., 15 (1998) 21-25.
- [Pet11] S. Petersen, J. Ulrich: *Effectiveness of Polyoxyethylene Nonionic Emulsifiers in Emulsification Processes Using Disc Systems*, Chemical Engineering & Technology, 34 (2011) 11, 1869-1875.
- [Phi71] L. W. Phipps: *Mechanism of Oil Droplet Fragmentation in High Pressure Homogenizers*, J. Phys. D: Appl. Phys., 233 (1971) 5322, 617-619.
- [Reg05] M. Regier, S. Tesch, H. Schuchmann: *Emulgieren mit Rotor-Stator-Maschinen*, in Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen, edited by Schubert, H., B. Behr's Verlag GmbH & Co. KG, Hamburg, 2005, 275-298.
- [Ros04] M. J. Rosen: *Micelle Formation by Surfactants*, in Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2004, 105-177.
- [Rui07] H. G. M. Ruis: *Structure-rheology relations in sodium caseinate containing systems*, Dissertation, Wageningen Universität, 2007.
- [Sag06] L. Sagalowicz, M. E. Leser, H. J. Watzke, M. Michel: *Monoglyceride self-assembly structures as delivery vehicles*, Trends in Food Science and Technology, 17 (2006) 5, 204-214.
- [Sch98] H. Schubert: *Hochschulkurs Emulgiertechnik* am Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik. 2. – 4. März, Universität Karlsruhe, 1998.
- [Sch99] V. Schröder, H. Schubert: *Production of emulsions using microporous, ceramic membranes*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 152 (1999) 1-2, 103-109.

- [Sch02] S. Schultz, G. Wagner, J. Ulrich: *Zum Einfluss von Geometrieparametern der Kombi-Blende auf das Dispergierergebnis beim Hochdruckhomogenisieren*, Chemie Ingenieur Technik, 74 (2002) 3, 355-359.
- [Sch03] S. Schultz: *Zur Optimierung des Dispergierergebnisses und zum Scale-up beim Emulgieren in Blendensystemen*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Shaker Verlag, Aachen, 2003.
- [Sch04a] S. Schultz, G. Wagner, K. Urban, J. Ulrich: *High-Pressure Homogenization as a Process for Emulsion Formation*, Chem. Eng. Technol., 27 (2004) 4, 361-368.
- [Sch04b] S. G. Schulz, H. Hubert Kuhn, G. Schmid, C. Mund, J. Venzmer: *Phase behavior of amphiphilic polymers: A dissipative particles dynamics study*, Colloid Polym. Sci., 283 (2004) 3, 284-290.
- [Sch05] H. Schuchmann: *Tropfenaufruch und Energiedichtekonzept beim mechanischen Emulgieren*, in *Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*, edited by Schubert, Helmar, B. Behr's Verlag GmbH & Co. KG, Hamburg, 2005, 171-206.
- [Sha96] R. Sharma: *Small-Molecule Surfactant Adsorption, Polymer Surfactant Adsorption, and Surface Solubilization: An Overview*, in *Surfactant Adsorption and Surface Solubilization*, edited by Sharma, R., American Chemical Society, 1996, 1-20.
- [Shi64] K. Shinoda, H. Arai: *The Correlation between Phase Inversion Temperature in Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier*, Journal of Physical Chemistry, 68 (1964) 12, 3485-3490.
- [Sol05] C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M.J Garcia-Celma: *Nano-emulsions*, Colloid and Interface Science, 10 (2005) 3-4, 102-110.
- [Sta98] M. Stang: *Zerkleinern und Stabilisieren von Tropfen beim mechanischen Emulgieren*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1998.
- [Sta01] M. Stang, H. Schuchmann, H. Schubert: *Emulsification in High-Pressure Homogenizers*, Engineering in Life Sciences, 1 (2001) 4, 151-157.

- [Suz96] K. Suzuki, I. Shuto, Y. Hagura: *Characteristics of the Membrane Emulsification Method Combined with Preliminary Emulsification for Preparing Corn Oil-in-Water Emulsions*, Food Science and Technology International, Tokyo, 2 (1996) 1, 43-47.
- [Tad83] T. Tadros, B. Vincent: *Liquid/Liquid Interfaces*, in Encyclopedia of emulsion technology, edited by Becher, P., Marcel Dekker, Inc., New York, 1983, 1-56.
- [Tad84] T. F. Tadros: *Surfactants*, Academic Press Inc., London, 1984.
- [Tad04] T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, C. Solans: *Formation and stability of nano-emulsions*, Advances in Colloid and Interface Science, 108-109 (2004), 303-318.
- [Tan74] C. Tanford: *Theory of micelle formation in aqueous solutions*, The Journal of Physical Chemistry, 78 (1974) 24, 2469-2479.
- [Tay98] P. Taylor: *Ostwald ripening in emulsions*, Advances in Colloid and Interface Science, 75 (1998) 2, 107-163.
- [Tei00] U. Teipel, N. Aksel: *Adsorption und Grenzflächenbesetzungskinetik von nicht-ionischen Tensiden an fluiden Phasengrenzflächen*, Chemie Ingenieur Technik, 72 (2000) 8, 826-832.
- [Tes02] S. Tesch: *Charakterisieren mechanischer Emulgiervverfahren: Herstellen und Stabilisieren von Tropfen als Teilschritte beim Formulieren von Emulsionen*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2002.
- [Trü08] I. Trümper: *Systematik der Herstellung nachverdünnter nano- und mikroskaliger Emulsionskonzentrate*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Shaker Verlag, Aachen, 2008.
- [Urb06a] K. Urban, G. Wagner, D. Schaffner, D. Röglin, J. Ulrich: *Rotor-Stator and Disc Systems for Emulsification Processes*, Chem. Eng. Technol., 29 (2006) 1, 24-31.
- [Urb06b] K. Urban: *Zum Emulgieren mit Dispergierscheiben, Rotor-Stator und Hochdruck-Systemen*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Shaker Verlag, Aachen, 2006.

- [Urb06c] K. Urban, G. Wagner, D. Schaffner, J. Ulrich: *Dispergierscheiben, die bessere Alternative zum Hochdruck beim Emulgieren?*, Chemie Ingenieur Technik, 78 (2006) 8, 1069-1077.
- [Val66] K. J. Valentas, N. R. Amundson: *Breakage and Coalescence in Dispersed Phase Systems*, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 5 (1966) 4, 533-542.
- [Voi06] R. Voigt: *Pharmazeutische Technologie*, 10, Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart, 2006.
- [Wal83] P. Walstra: *Formation of Emulsions*, in Encyclopedia of Emulsion Technology, edited by Becher, P., Marcel Dekker, Inc., New York, 1983, 57-128.
- [Wal98] P. Walstra, P. E. A. Smulders: *Emulsion Formation*, in Modern Aspects of Emulsion Science, edited by Binks, B. P., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998, 56-99.
- [Wei00] J. Weiss, C. Cancelliere, D. J. McClements: *Mass Transport Phenomena in Oil-in-Water Emulsions Containing Surfactant Micelles: Ostwald Ripening*, Langmuir, 16 (2000) 17, 6833-6838.
- [Wie75] W. M. Wiedmann: *Wirkungsweise von Rotor-Stator-Dispergiermaschinen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1975.
- [WTW94] WTW: *Bedienungsanleitung Mikroprozessor Konduktometer LF 537*, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim, 1994.
- [Xia03] H. Xia, Q. Wang, G. Qiu: *Polymer-Encapsulated Carbon Nanotubes Prepared through Ultrasonically Initiated In Situ Emulsion Polymerization*, Chemistry of Materials, 15 (2003) 20, 3879-3886.
- [Zho10] H. Zhou, Y. Yue, G. Liu, Y. Li, J. Zhang, Q. Gong, Z. Yan, M. Duan: *Preparation and Characterization of a Lecithin Nanoemulsion as a Topical Delivery System*, Nanoscale Research Letters, 5 (2010) 1, 224-230.

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Benutzung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht und werden in der Arbeit aufgeführt.

Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Halle (Saale), 07.02.2012

Unterschrift

Angaben zur Person

Familienname	Petersen
Vorname	Sandra
Geburtsdatum	16. April 1984
Geburtsort	Halle/Saale
Geschlecht	weiblich
Wohnsitz	Breite Straße 3 06108, Halle/Saale
Korrespondenzanschrift	Breite Straße 3 06108, Halle/Saale
Staatsangehörigkeit	deutsch
Fachgebiet der Promotion	Ingenieurwissenschaften

schulischer und beruflicher Werdegang

seit September 2011	Betreuung des Projektes „in-situ coating“ am Institut „Thermische Verfahrenstechnik“ als wissenschaftliche Mitarbeiterin
seit Dezember 2008 –	wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Promotion: Zentrum für Ingenieurwissenschaften)
November 2008	3. Staatsexamen
Mai 2008 – Oktober 2008	pharmazeutisches Praktikum, Max-Liebermann-Apotheke, Leipzig
November 2007 – April 2008	pharmazeutisches Praktikum, Fresenius Medical Care AG
Herbst 2007	Zweites Staatsexamen
Frühjahr 2006	Erstes Staatsexamen
2003 bis 2007	Studium der Pharmazie, MLU Halle-Wittenberg
1994 bis 2003	„Frieden-Gymnasium“, Halle

Publikationen

- S. Petersen, J. Ulrich: *Chemical Engineering & Technology*, 34, 1869 (2011).
- J. Iqbal, S. Petersen, J. Ulrich, *Chemical Engineering & Technology* 34, 530 (2011).
- D. Pertig, R. Buchfink, S. Petersen, T. Stelzer, J. Ulrich, *Chemical Engineering & Technology* 34, 639 (2011).
- A. Schuster, T. Stelzer, S. Petersen, J. Ulrich, *Chemical Engineering & Technology* 33, 787 (2010).