

Emulze: Příprava a stabilizace - [E]

(Matěj Novák, Petra Šalamúnová)

1. Úvod

Emulze je termodynamicky nestabilní dvoufázový systém tvořený alespoň dvěma nemísitelnými nebo omezeně mísitelnými kapalinami (hydrofobní/hydrofilní látka), z nichž jedna je ve formě kapek rozptýlená v druhé. V takovémto disperzním systému bývají přítomny i látky (emulgační činidla), které brání rozpadu daného systému. Dispergovaná kapalina bývá označována jako vnitřní nebo diskontinuální fáze, zatímco disperzní médium nese označení externí nebo kontinuální fáze.

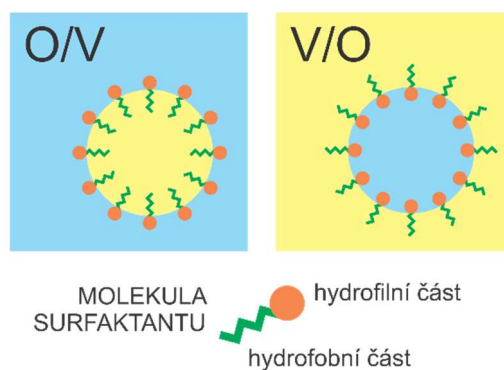
2. Teorie

Emulze se rozdělují podle polaritý disperzního prostředí a dispergované látky na emulze typu *“olej ve vodě”* (o/v) a *“voda v oleji”* (v/o). Mohou vznikat i emulze smíšené, a to *“voda v oleji ve vodě”* (v/o/v) a *“olej ve vodě v oleji”* (o/v/o). Přímo emulzi o/v (emulzi prvního druhu) tvoří organická nepolární látka (olej) rozptýlená v polárním rozpouštědle (obvykle ve vodě nebo vodném roztoku). Obrácenou emulzi v/o (emulzi druhého druhu) představují kapičky vodné fáze rozptýlené v organické fázi (více polární kapalina v kapalině méně polární).

Podle koncentrace disperzního podílu rozdělujeme emulze na zředěné, koncentrované a gelovité. U zředěných emulzí disperzní podíl zaujímá maximálně 2 % celkového objemu a průměr kapiček je blízký rozměru koloidních částic (řádově 10^{-7} m). V koncentrovaných monodisperzních emulzích může koncentrace disperzního podílu dosáhnout max. 74 obj.% (což odpovídá nejtěsnějšímu geometrickému uspořádání kulovitých nedeformovaných částic). Polydisperzní emulze, kde malé kapky mohou vyplnit prostory mezi velkými, lze připravit i koncentrovanější. U vysoce koncentrovaných emulzí (gelovité emulze) jsou kapky disperzního podílu deformovány a odděleny od sebe tenkými vrstvami disperzního prostředí a emulgátoru.

Emulze jsou systémy nestálé. Jejich vznik je spojen se zvětšením plochy fázového rozhraní a je tedy provázen vrůstem Gibbsovy energie systému. K zajištění dostatečné životnosti emulze je potřeba ji stabilizovat, např. přidáním emulgátorů, neboli emulgačních činidel. Emulgátory umožňují vznik emulze tím, že svými chemickými a fyzikálními vlastnostmi mají schopnost snižovat povrchové napětí mezi olejovou a vodnou fází. Zabraňují nebo zpomalují zánik kapek dispergované fáze tím, že na fázovém rozhraní vytváří film nebo bariéru, která brání kapkám ve flokulaci a koalescenci. Emulgátory se hromadí na mezifázovém rozhraní kapek a kontinuální fáze a vytváří na tomto rozhraní soudržný elastický film, který však nejeví adhezi k filmům okolních kapek. Některá činidla navíc zvyšují stabilitu emulze dodáním náboje na povrch kapky, čímž se sníží kontakt mezi kapkami.

Molekuly emulgačních činidel (surfaktantů) mají amfifilní strukturu, mají tedy jak hydrofilní, tak lipofilní část (Obr. 1). V emulzích se tyto molekuly orientují na rozhraní mezi nepolární fází (olej) a fází polární (voda) tak, že hydrofobní konce molekul tvořené převážně řetězcí mastných kyselin směřují do fáze organické, zatímco hydrofilní (polární) části molekul směřují do vodné fáze. Molekuly tak vytvoří mezi fázemi orientovaný monomolekulární nebo vícemolekulární film (stabilizační vrstvu), který usnadňuje emulgaci a stabilizuje emulzi.



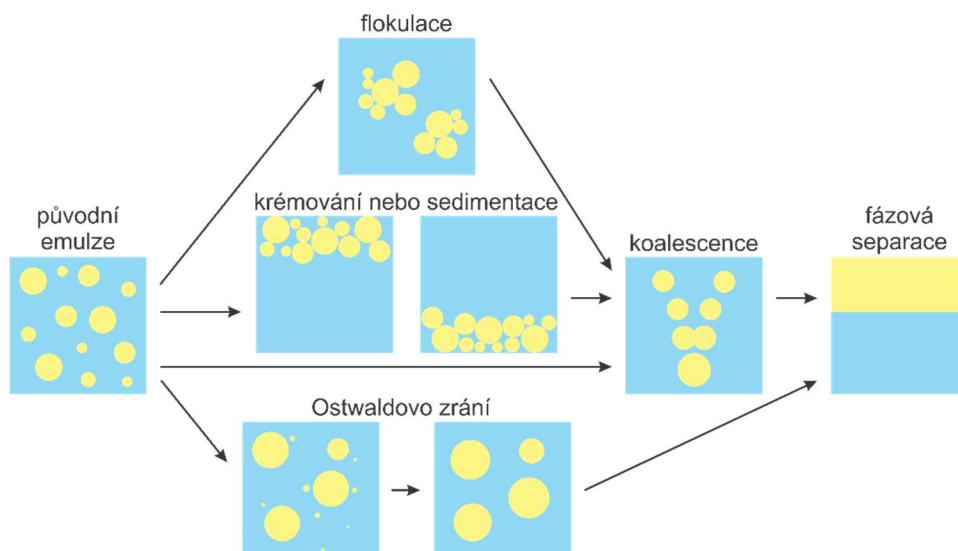
Obr. 1: Stabilizace kapek v emulzi pomocí emulgátoru

Emulgační čindila mohou být dělena podle různých kritérií.

- Podle původu je dělíme na syntetická a přírodní.
- Podle schopnosti tvořit ionty rozlišujeme emulgátory kationické, anionické a neionické.

Emulgátory by měly být látky chemicky stabilní a inertní, neměly by chemicky reagovat se složkami emulze.

Jednou z nejdůležitějších vlastností emulzí je jejich stabilita, kterou lze chápat jako odolnost proti změnám vlastností v závislosti na čase. Nestabilita (fyzikální) se projevuje nejčastěji krémováním, flokulací, koalescencí popř. fázovou inverzí. Tyto děje zodpovědné za porušení stability se liší mechanismem (Obr. 2). Krémování a sedimentace jsou založeny na gravitační separaci. Krémování je popisováno jako pohyb složek emulgované fáze směrem nahoru v důsledku její nižší hustoty, zatímco sedimentace je děj opačný. V obou případech lze okem pozorovat postupné dělení fází. Flokulace a koalescence jsou založeny na agregaci dispergovaných kapek. K flokulaci dochází tehdy, když dvě nebo více dispergovaných kapek agreguje, aniž dojde k likvidaci jejich individuální integrity, zatímco při koalescenci dochází při agregaci k zániku jednotlivých částic za současné tvorby menšího počtu větších částic. Dalším typem rozpadu emulze je Ostwaldovo zrání, které je způsobeno difúzí dispergované fáze skrz fázi kontinuální, kdy dochází ke zvětšení průměru částic, při současném snižování počtu těchto částic. Dalším jevem destabilizace emulzí může být fázová inverze, kdy se může emulze v/o přeměnit na emulzi o/v (a naopak).



Obr. 2: Destabilizace emulzí

Emulze lze připravovat různými způsoby, např. homogenizací za vysokého tlaku, membránovou emulzifikací, nebo pomocí mikrokanálek. Obecně platí, že při emulzifikaci je potřeba dodat systému práci, která rozdělí vnitřní fázi na menší kapky a rozdisperguje je ve fázi vnější. Nejenže přidavek emulgačního činidla sníží požadavky na tuto práci, ale také výslednou emulzi stabilizuje. Základními postupy příprav emulzí jsou:

- *Přidání vnitřní fáze do fáze vnější.* Tento často využívaný postup je výhodný v tom, že vnější fáze zůstává v přebytku a docílíme tak snáze požadovaného typu emulze. Pokud jde o emulzi o/v, organickou fázi přidáváme do vodné po částech a postupně mícháme. U emulze o/v naopak.
- *Přidávání vnější fáze k vnitřní.* Při přípravě emulze typu o/v přidáváme postupně vodu k oleji, čímž z převahy olejnaté fáze nejprve vzniká emulze v/o. Postupným přidáváním vodné fáze dochází pomocí fázové inverze ke vzniku požadované emulze o/v.
- *Smíchání obou fází po zahřátí.* Ohřejeme obě fáze nad teplotu tání organické fáze, potom je mícháme a necháme chladnout. Tato metoda je využívána, pokud emulzifikujeme vosky či jiné látky vyžadující nejprve roztátí. Využívá se např. při přípravě krémů nebo mastí.
- *Střídavé přidávání obou fází k emulgačnímu činidlu.* Při přípravě emulze o/v přidáme nejprve část olejnaté fáze k emulgačním činidlům rozpustným v olejnaté fázi a zamícháme. Potom přidáme stejné množství vodné fáze obsahující ve vodě rozpustné emulgátory a zamícháme, čímž se vytvoří prvotní emulze. Potom jsou střídavě přidávány organická a vodná fáze, dokud nedocílíme požadovaného produktu. Tato metoda se využívá např. při výrobě mýdla.

Výběr vhodného emulgačního činidla (nebo kombinace emulgačních činidel) k získání stabilní emulze závisí na hodnotě hydrofilně-lipofilní rovnováhy (HLB), což je poměr hydrofilní a hydrofobní části molekuly emulgátoru. Hodnota HLB vypovídá o celkové afinitě emulgátoru k olejové nebo vodné fázi a na jejím základě lze určit, jakého typu bude výsledná emulze. Každému emulgátoru je přiřazena hodnota HLB podle jeho chemické struktury. Molekuly s vysokým podílem hydrofilních skupin ku skupinám lipofilním mají vysokou hodnotu HLB

(HLB = 8-18), přednostně se rozpoští ve vodě a stabilizují emulze typu o/v. Naopak molekuly s nízkou hodnotou HLB (HLB = 4-6) jsou převážně hydrofobní a stabilizují emulze typu v/o. Emulgátor se střední hodnotou HLB (HLB = 6-8) nemá žádnou zvláštní přednost pro olej nebo vodu. Neionické molekuly s HLB hodnotami pod 4 a nad 18 jsou méně povrchově aktivní, a proto je méně pravděpodobné, že se přednostně hromadí na rozhraní olej-voda.

Kombinací více emulgátorů můžeme docílit vyšší stability emulze než při použití jednoho druhu emulgačního činidla. Výsledná hodnota kombinace emulgátorů se určí následovně:

$$HLB = \sum x_i HLB_i,$$

kde x_i je hmotnostní zlomek emulgátoru i a HLB_i je HLB hodnota emulgátoru i .

Při výběru vhodného emulgátoru se také můžeme řídit Bancroftovým pravidlem, které říká, že fáze, v níž je emulgátor rozpustný, tvoří kontinuální fázi dané emulze. Proto emulgátor rozpustný ve vodě stabilizuje emulze typu o/v, zatímco emulgátor rozpustný v oleji stabilizuje emulze typu v/o.

V praxi nachází využití všechny uvedené typy emulzí. Můžeme je najít jak v potravinářském průmyslu (mléko – emulze tuku, bílkovin a vody; majonézy – o/v emulze stabilizované lecithinem z vaječného žloutku), ve farmaceutickém průmyslu (masti a krémy) nebo také ve stavebnictví (asfaltové emulze umožňující zpracovávat asfalt studenou cestou).

Tab. 1: Hodnoty HLB vybraných emulgátorů používaných ve farmaceutickém průmyslu

ČINIDLO	HLB	TŘÍDA
kyselina olejová	1	anionický
ethylenglykol distearát	1,5	neionický
sorbitan tristearát (Span 65)	2,1	neionický
glyceryl monooleát	3,3	neionický
propylenglykol monostearát	3,4	neionický
glyceryl monostearát	3,8	neionický
sorbitan monooleát (Span 80)	4,3	neionický
sorbitan monostearát (Span 60)	4,7	neionický
diethylenglykol monolaureát	6,1	neionický
sorbitan monopalmitát (Span 40)	6,7	neionický
polyoxyethylen laurylether (Brij 30)	9,7	neionický
polyoxyethylen monostearát (Myrj45)	11,1	neionický
triethanolamin oleát	12	anionický
polyoxyethylen sorbitan monostearát (Tween 60)	14,9	neionický
polyoxyethylen sorbitan monooleát (Tween 80)	15	neionický
polyoxyethylen sorbitan monolaureát (Tween 20)	16,7	neionický
Pluronic F 68	17	neionický
oleát sodný	18	anionický
oleát draselný	20	neionický
cetrimonium bromid	23,3	kationický
cetylpyridinium chlorid	26	kationický
Poloxamer 188	29	neionický
laurylsulfát sodný	40	anionický

3. Cíl práce

Tato laboratorní práce zahrnuje dvě úlohy. V první části se seznámíme se základními vlastnostmi emulze (složení a typ emulze, vliv surfaktantu a obsahu olejné fáze na makroskopický i mikroskopický vzhled) a ve druhé části využijeme poznatky o emulzích v praxi a to při přípravě kosmetického hydratačního krému.

4. Popis zařízení

Ve druhé části práce bude využit k přípravě krému multifunkční laboratorní přístroj IKA® magic LAB (Obr. 3), který slouží k míchání, tvorbě emulzí, dispergaci prášků do kapaliny a mokrému mletí. Je vhodný pro kontinuální i vsádkové procesy. Pro práci bude využit jednostupňový dispergátor - modul ULTRA-TURRAX® (UTL).



Obr. 3: IKA® magic LAB



Obr. 4: Modul UTL pro cirkulující procesy dispergace (litová plášťová nádoba, cirkulační potrubí, třícestný kulový ventil)

5. Postup práce

A) Základní vlastnosti emulze

V této části práce si ověříme základní vlastnosti emulze, vliv surfaktantu a obsahu olejné fáze na jejich makroskopický i mikroskopický vzhled.

Potřebné nádobí:

Odměrný válec

Kádinky

Magnetická míchadla

Pipeta

Potřebné chemikálie:

Olejná fáze (Kerosin nebo klasický stolní olej)

Surfaktant (Polysorbát 80)

Voda

A1) Proměnný obsah olejné fáze:

1. Připravte si 3 kádinky a namíchejte do nich vždy 20 ml směsi olejné fáze, vodné fáze a surfaktantu podle Tab. 2, přičemž proměnnou bude obsah olejné fáze v emulzi.

2. Kádinky s míchadly vložte postupně na magnetickou míchačku, nastavte míchání na cca 1000 rpm a nechte míchat vždy cca 5 minut. Následně odeberte z kádinky malou kapku (20 μ l), vložte na podložní sklíčko, zlehka přikryjte krycím sklíčkem a pozorujte mikroskopickou strukturu emulze pod mikroskopem (objektiv se zvětšením 20x). Pořídte fotografii každého ze vzorků, přitom změřte a do záznamového archu запиšte střední velikost kapek emulze stanovenou z deseti naměřených hodnot.

Tab. 2: Složení vzorků pro experiment A1

VZOREK Č.	OBSAH OLEJNÉ FÁZE (% v/v)	OLEJNÁ FÁZE (ml)	VODNÁ FÁZE (ml)	OBSAH SURFAKTANTU (% v/v)
1	50	10	10	5
2	25	5	15	5
3	10	2	18	5

A2) Proměnný obsah surfaktantu:

1. Připravte si 3 kádinky a namíchejte do nich směsi olejné fáze, vodné fáze a surfaktantu podle Tab. 3, přičemž proměnnou bude obsah surfaktantu v emulzi.

2. Kádinky s míchadly vložte postupně na magnetickou míchačku, nastavte míchání na cca 1000 rpm a nechte míchat vždy cca 5 minut. Následně odeberte z kádinky malou kapku (20 μ l), vložte na podložní sklíčko, zlehka přikryjte krycím sklíčkem a pozorujte mikroskopickou strukturu emulze pod mikroskopem (objektiv se zvětšením 20x). Pořídte fotografii každého ze vzorků, přitom změřte a do záznamového archu запиšte střední velikost kapek emulze stanovenou z deseti naměřených hodnot.

Tab. 3: Složení vzorků pro experiment A2

VZOREK Č.	OBSAH SURFAKTANTU (% v/v)	OLEJNÁ FÁZE (ml)	VODNÁ FÁZE (ml)
4	0	5	15
5	1	5	15
6	5	5	15

B) Příprava hydratačního kosmetického krému

Příprava krému zahrnuje dvě části. V první části je potřeba navážit potřebné chemikálie, odděleně zahřát na vodní lázni složky olejné a vodné fáze a potom je smíchat. Druhá část zahrnuje vysokorychlostní homogenizaci vzniklé směsi v přístroji IKA® magic LAB.

Potřebné nádobí:

Kovová miska s třenkou

Vodní lázeň

Odměrný válec

Kádinky

Potřebné zařízení:

Předvážky

Přístroj IKA Magic Lab s modulem ULTRA-TURRAX UTL

Potřebné chemikálie (viz Tab. 4):

Alcohol cetylicus

Polysorbat 80

Parafin

Vaselinum album

Propylenglycol

Voda

Heřmánková sílice

Postup:

1. Připravte si vodní lázeň a nastavte zahřívání na maximum.
2. Navažte 30 g cetylalkoholu do kovové misky a tu následně vložte do vodní lázně tak, aby byla spodní částí do vodní lázně ponořena (pozor na případný vznik vzduchové kapsy pod miskou). Poté pokračujte v navažkách dalších složek krému - většina složek má vysokou viskozitu, proto je navažujte pomalu na předvážkách a po částech, aby nedošlo ke zbytečným ztrátám! Navažte a poté přidejte do kovové misky postupně 50 g bílé vazelíny, 10 g polysorbátu 80 a 10 g tekutého parafínu. Do dvou kádinek si přichystejte k pozdějšímu použití zvláště 25 g propylenglykolu a 125 ml vody.
3. Dle pokynů asistenta zprovozněte a připravte k pozdějšímu použití laboratorní homogenizér IKA® magic LAB s modulem ULTRA-TURRAX UTL.
4. Poté, co většina cetylalkoholu přejde do tekutého stavu, kovovou misku se všemi složkami olejné fáze držte připravenými kleštěmi ve vodní lázni a její obsah promíchejte. Vše zahřívejte a míchejte asi 5 minut, dokud nevznikne homogenní směs.
5. Pod tekoucí horkou vodou z vodovodu lehce zahřejte vodu a propylenglycol. Po zahřátí přidejte do směsi v kovové misce nejdříve propylenglycol a následně po částech přilévejte zahřátou vodu a směs řádně míchejte, čímž se začne formovat emulze. Za neustálého míchání zahřívejte na lázni ještě alespoň 5 minut.
6. Nejprve zkontrolujte správné uzavření/otevření ventilů na přístroji. Zahřátou emulzi z kovové misky poté přelejte do homogenizéru, nastavte otáčky na 15 000 rpm a spusťte míchání. Směs homogenizujte asi 5 minut. Během celého procesu sledujte teplotu směsi. Je důležité, aby zůstala v zahřátém stavu a nedošlo k zatuhnutí. Po pěti minutách (nebo jakmile teplota začne klesat pod 40°C), ukončete celý proces dle bodu 7. Během procesu sledujte také hodnotu točivého momentu, který by neměl přesahovat hodnotu 0,06 Nm.

7. Na závěr odpusťte otevřením příslušného ventilu směs z homogenizéru do kádinky. Motor homogenizéru nesmí běžet nasucho, jinak hrozí jeho zadření. Pro snadnější odpouštění směsi však nechte motor homogenizéru běžet chvíli i po otevření ventilu a vytékání směsi z homogenizéru, čímž dojde k rychlejšímu vytlačení směsi. Sledujte ubývání směsi z nádrže. Těsně před tím, než je směs téměř vypuštěná, vypněte míchání a zbytek krému nechte vytéct samovolně. Poté ihned začněte s čištěním (viz. bod 8), aby nedošlo k zatuhnutí zbytků směsi.

8. Pročistěte homogenizátor směsí jaru a vody (cca 200 ml) po dobu několika minut při 10 000 rpm, vypněte míchání, odpusťte směs a zopakujte to samé pro čistou destilovanou vodu. Na závěr zásobní nádrž vytřete dosucha.

9. Do krému můžete nyní přidat pár kapek vonné silice, pro dosažení větší stability krém míchejte až do jeho zatuhnutí (trvá 2-4 minuty). V případě časové tísně místo toho krém v kádince vložte pod studenou tekoucí vodu a chlaďte několik minut, dokud nedojde k jeho ztuhnutí. Hotový krém si uschovejte pro navazující práci „Reologické chování tekutin - stanovení reogramů“.

Tab. 4: Vlastnosti chemikálií použitých k přípravě krému

	název	vlastnosti
olejná fáze	cetylalkohol (1-hexadekanol, <i>Alcohol cetylicus</i>)	• voskovitá hmota • emulgátor při výrobě krémů • teplota tání cca 46-52 °C • nerozpustný ve vodě
	bílá vazelína (<i>Vaselineum album</i>)	• masťový základ, podobné vlastnosti jako sádlo • teplota tání cca 56 °C • nerozpustná ve vodě
	polysorbát 80 (Tween 80)	• viskózní ve vodě rozpustná žlutá kapalina • emulgátor, stabilizátor, odpěňovač • neionický surfaktant
	tekutý parafín (<i>Paraffinum liquidum</i>)	• minerální olej používaný v kosmetice a pro lékařské účely
vodná fáze	propylenglykol (propan-1,2-diol)	• viskózní kapalina bez barvy a zápachu, mísitelná s vodou • viskozitu snižující činidlo
	voda	

6. Zpracování výsledků

Část A)

Do protokolu přiložte tabulku se složením vzorků, střední velikostí kapének emulze a fotografiemi jednotlivých vzorků. Slovně popište vliv obsahu olejné fáze a surfaktantu na makroskopický i mikroskopický vliv emulze.

Část B)

Svémi slovy popište přípravu krému. Na základě použitého surfaktantu, obsahu vody a literární rešerže určete, jaký typ krému jste připravili (hydrofilní/hydrofobní). Proč se v praxi využívají

k přípravě emulzí/krému vysokorychlostní mixéry? (Popište z hlediska fyzikální chemie, co se při vzniku emulze děje). Do protokolu přiložte fotografii připraveného krému.

7. Bezpečnostní pokyny

Během práce dodržujeme pravidla bezpečnosti práce v laboratoři, nosíme laboratorní plášť a používáme ochranné pomůcky. Při práci s dispergátorem se řídíme přiloženým návodem a pokyny asistenta.

8. Kontrolní otázky

1. Co to je emulze a jaké typy emulzí znáte?
2. Jaké jsou používané strategie pro zvýšení stability emulzí?
3. Jakou funkci hrají při přípravě emulzí povrchově aktivní látky (surfaktanty)? Jakou mají strukturu a jak se dají charakterizovat?
4. Jaké je využití emulzí v praxi?
5. Co v praxi znamená hodnota HLB? Seřadte následující látky podle rostoucího HLB: kyselina octová, kyselina máselná, kyselina mravenčí (konkrétní hodnoty není třeba hledat v literatuře)

Symboly a zkratky

o/v	emulze typu olej ve vodě
v/o	emulze typu voda v oleji
o/v/o	emulze typu olej ve vodě v oleji
v/o/v	emulze typu voda v oleji ve vodě
HLB	<i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i> (hydrofilně-lipofilní rovnováha)