

## Abstract

In this study the different nanostructures in water-in-oil-microemulsions, like spheres, cylinders or networks of branched cylinders, and their transitions were systematically characterised. These complex fluids provide compartmentalised environments with variable connectivity to study biologically relevant, chemical reactions on a single-molecule level. To solubilize biologically relevant macromolecules like DNA, microemulsion droplets with a radius of up to 50 nm are required. Thus, highly efficient water-in-oil microemulsions were prepared containing water, cyclohexane and the non-ionic surfactant C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>. Systematic small angle neutron scattering (SANS) experiments were conducted to determine the type and the size of the microstructure. The data was analysed with a newly derived scattering form factor for *Gaussian* shells with droplet-core scattering contribution, yielding droplet radii of up to 35 nm. In an alternative approach, highly efficient oil-rich microemulsions were formulated by adding small amounts of amphiphilic block copolymers of the type poly(ethylenepropylene)-co-poly(ethyleneoxide) to water – *n*-decane – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> microemulsions. To analyse the SANS-data from these systems, a form factor for core-shell particles with the polymer-chain scattering contribution was derived, yielding droplet radii of up to 30 nm. Moreover, the hydrophobic polymer blocks that surround the microemulsion droplets were shown to be stretched with increasing polymer surface density and/or decreasing droplet radius. Further temperature-dependent SANS-experiments have been conducted to follow the structural transitions, namely the droplet-to-network transition in water-in-oil-microemulsions. In order to describe the scattering from the cylindrical network, two novel form factors have been derived in collaboration with *Samuel Safran*: (i) for the surface scattering from a single network junction and (ii) for the scattering from a network junction to which three rods with spherical cross-section are attached. Using the second form factor (ii) it was demonstrated that with increasing water content of the microemulsion, both the radius of the cross-section and the length of the cylindrical network-branches increase.

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden systematische Untersuchungen der Strukturen und der Strukturumwandlungen in hocheffizienten, nanostrukturierten Wasser-in-Öl Mikroemulsionen vorgestellt. Wasser-in-Öl Mikroemulsionen zeichnen sich durch eine Vielzahl unterschiedlicher Mikrostrukturen wie Kugeln, Zylinder und Netzwerke verzweigter Zylinder aus. Sie liefern somit Reaktionsräume variabler Konnektivität auf der Längenskala von 1-100 nm, die zur Untersuchung biologisch relevanter, chemischer Reaktionen auf Einzelmolekülniveau genutzt werden können. Durch Veränderung externer Parameter wie der Temperatur lassen sich die unterschiedlichen Mikrostrukturen leicht ineinander umwandeln, wodurch eine schaltbare strukturelle Konnektivität gewährleistet wird. Hocheffiziente Wasser-in-Öl Mikroemulsionen wurden hergestellt und in Neutronen-Kleinwinkelstreuexperimenten daraufhin untersucht, wie sich durch geeignete Probenzusammensetzung Mikroemulsions-tröpfchen mit Radien bis zu 50 nm erzielen lassen, die erlauben, biologisch relevante Makromoleküle wie DNA zu solubilisieren. In dem Mikroemulsionssystem aus Wasser, Cyclohexan und dem nichtionischen Tensid  $C_{12}E_6$  konnten dabei Tröpfchenradien von 35 nm nachgewiesen werden. Zur Auswertung der Neutronenstreudaten wurde ein Formfaktor für die Streuung einer Kugelschale mit *Gauß*-förmigem Dichteprofil und Streubeitrag des Tropfenkerns abgeleitet. Durch Zugabe kleiner Mengen amphiphiler Blockcopolymerer des Typs Poly(ethylenpropylen)-co-poly(ethylenoxid) zu ölreichen Mikroemulsionen aus Wasser, *n*-Decan und dem Tensid  $C_{10}E_4$  wurden Tröpfchenradien von bis zu 30 nm erreicht. Die Neutronenstreudaten wurden mit einem Formfaktor für Kern-Schale-Teilchen mit Polymer-Streubeitrag ausgewertet. Diese Auswertung lieferte auch Informationen über die Streckung der hydrophoben Polymerblöcke, welche die Mikroemulsionströpfchen umgeben. Weitere Neutronenstremessungen wurden zur Untersuchung des Kugel-Netzwerk-Übergangs in Wasser-in-Öl Mikroemulsionen durchgeführt. Um die strukturellen Eigenschaften des Zylindernetzwerks zu ermitteln, wurden in Kooperation mit *Samuel Safran* neuartige Formfaktoren für die Streuung der Grenzfläche einer Netzwerk-Verzweigung sowie die Streuung einer Netzwerk-Verzweigung aus drei Stäben mit sphärischem Querschnitt abgeleitet. Die experimentellen Daten wurden mit dem zweiten Form-Faktor ausgewertet. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Querschnittsradius und die Länge der Zylinder des Netzwerks mit wachsendem Wassergehalt der Mikroemulsion zunehmen.