

Technisch relevante amphiphile Blockcopolymere in Mikroemulsionen

Inaugural - Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Tchekountieu Mboumi, Laure Julie
aus Kamerun

Köln 2010

Berichterstatter: Prof. Dr. Reinhard Strey
Prof. Dr. Gerd Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 10. 2008

*Dans certaines circonstances de la vie
Rien ne pourra vous dispenser de faire
Preuve de courage: ni vos talents, ni votre fortune,
Ni votre position sociale. Le courage“ C’est
l’espoir qui se trouve au delà du désespoir“.*

Jean-Paul Sartre.

Abstract

Almost 10 years ago it has been found that the addition of small amounts of amphiphilic block copolymers to mixtures of water, oil and surfactant induces several highly interesting effects. The most important one is an enormous increase of surfactant efficiency, i.e. solubilization capacity. Efficiency increases by factors of 10-20 are easily achieved. The diblock copolymers used were monodisperse model structures of the type poly(ethylenepropylene)-co-poly(ethyleneoxide). However, having in mind the utilization of this effect in technical applications commercially available and reasonably priced amphiphilic block copolymers are needed. In this study, the effect of the easily producible diblock copolymers of the type poly(alkyleneoxide)-co-poly(ethyleneoxide) (PAOx-PEOy), as well as the commercially available and widely-used triblock copolymers Pluronic[®] on balanced microemulsions is examined systematically. It will be shown that the addition of all PAOx-PEOy copolymers studied increases the surfactant efficiency. Adding the polymer poly(butyleneoxide)-co-poly(ethyleneoxide) the strongest efficiency increase is found, while the presumably more amphiphilic polymer poly(octyleneoxide)-co-poly(ethyleneoxide) leads to a smaller increase of efficiency. Furthermore the PAOx-PEOy copolymers cause an unexpected trend of the phase inversion temperature. Using triblock copolymers Pluronic[®], the size and the sequence of the ethyleneoxide and propyleneoxide blocks determines whether a boosting or an anti-boosting of the solubilization efficiency is found. Systematic investigations of many microemulsion systems with variation of both, the polar and the nonpolar component as well as the surfactant provide evidence that the enormous increase in efficiency can be found in a large variety of pure and technical grade microemulsion systems and thus is based on a universal mechanism.

Kurzzusammenfassung

Vor 10 Jahren wurde entdeckt, dass die Zugabe kleiner Mengen amphiphiler Blockcopolymerer zu einer Mischung aus Wasser, Öl und Tensid verschiedene hochinteressante Effekte verursacht. Einer der Wichtigsten ist die enorme Steigerung der Effizienz des Tensids, d.h. dessen Solubilisierungsvermögens. So sind Effizienzsteigerungen um den Faktor 10 bis 20 leicht erreichbar. Die Blockcopolymerer, die dabei verwendet wurden, waren monodisperse Modellstrukturen des Typs Poly(ethylenpropylen)-co-Poly(ethylenoxid). Im Hinblick auf eine industrielle Anwendung des Effektes werden allerdings kostengünstige und kommerziell erhältliche Blockcopolymerer benötigt. Daher wurde in dieser Arbeit sowohl der Einfluss der leicht herstellbaren Diblockcopolymerer des Typs Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (PAOx-PEOy) als auch der Einfluss der kommerziell erhältlichen und weit verbreiteten Pluronic[®]-Triblockcopolymerer auf das Phasenverhalten von balancierten Mikroemulsionssystemen systematisch untersucht. Es zeigte sich, dass die Zugabe aller untersuchten (PAOx-PEOy)-Polymerer die Effizienz von Tensiden steigert. Die stärkste Effizienzsteigerung bewirkt die Zugabe des Polymeres Poly(butylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid), während das scheinbar amphiphilste Polymer Poly(oktylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) zu einem kleineren Anstieg der Effizienz führt. Zudem verursachen die (PAOx-PEOy)-Polymerer einen unerwarteten Verlauf der Phaseninversionstemperatur. Werden Pluronic[®]-Triblockcopolymerer verwendet, so bestimmt sowohl die Größe als auch das Verhältnis der Ethylenoxid- und Propylenoxid-Blöcke, ob eine Effizienzzu- oder -abnahme stattfindet. Systematische Untersuchungen von vielen Mikroemulsionssystemen unter Variation der polaren und unpolaren Komponente sowie des Tensids konnten nachweisen, dass die enorme Effizienzsteigerung in einer großen Vielzahl von reinen und technischen Mikroemulsionssystemen gefunden werden kann und daher auf einem universellen Mechanismus basiert.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	V
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Grundlagen	9
2.1 Konventionelle nichtionische Mikroemulsionen	9
2.1.1 Die binären Randsysteme	9
2.1.2 Das ternäre System	11
2.1.3 Der „Fisch“	12
2.1.4 Die lamellare Phase	16
2.1.5 Technische Mikroemulsionssysteme	17
2.1.6 Additive	19
2.2 Amphiphile Blockcopolymere	21
2.2.1 Verwendete Blockcopolymere und deren Synthese	22
2.2.2 Binäres System H ₂ O - Pluronic®	26
2.2.3 Binäres System nichtwäßriges polares Lösungsmittel - Pluronic®	29
2.2.4 Ternäres System Wasser - p-Xylol - Pluronic®	30
2.2.5 Blockcopolymer/Tensid-Mischungen in Wasser	32
2.3 Amphiphile Blockcopolymere in Mikroemulsionen: „ <i>efficiency Boosting</i> “	33
2.4 Eigenschaften des amphiphilen Film	35
2.4.1 Biegeelastizität des amphiphilen Films	38
2.4.2 Einfluss von Blockcopolymeren auf den amphiphilen Film	39
3 Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (PAO_x-PEO_y) Diblockcopolymere	45
3.1 Phasenverhalten	45
3.1.1 Variation des Polymeranteils δ	45
3.1.2 Polymervariation	47
3.1.3 Einfluss des hydrophoben Rests am hydrophilen PEO-Block	54
3.1.4 Einfluss der hydrophoben Komponente / des Öls	56
3.2 Diskussion	58
3.2.1 Flüssigkristalline Phasen	59
3.2.2 „ <i>Boosting</i> “-Faktor	62
3.2.3 Effizienzsteigerung im Sinne des „ <i>Helfrich</i> “-Ansatzes	63
4 Pluronic®-Triblockcopolymere des Typs PEO_mPPO_nPEO_m	69
4.1 Phasenverhalten	69
4.1.1 Größe der Polymerblöcke	69
4.1.2 Variation des Polymeranteils δ	73
4.1.3 Polymermischungen	78
4.1.4 Variation des Tensids	83
4.1.5 Variation der hydrophoben Komponente	86
4.1.6 Einfluss des polaren Solvens	88
4.1.7 Technische Mikroemulsionssysteme	93
4.2 Mikrostruktur	100
4.3 Diskussion	104
5 „Giants microemulsions“ mit Pluronic®-Polymeren	109
5.1 Reine Tenside	109

5.1.1	Formulierungen mit PPO ₇₃ PPO ₂₈ PEO ₇₃	109
5.1.2	Formulierungen mit PPO ₁₀₃ PPO ₃₉ PEO ₁₀₃	113
5.1.3	Formulierungen mit PO ₁₁₈ PPO ₄₅ PEO ₁₁₈	115
5.2	Technische Tenside Lutensol [®] XL	117
5.2.1	Glycerin- und Ölvariation	117
5.2.2	Vorsättigung der Exzess-Phasen	119
5.2.3	Effizienzsteigerung	120
6	Tropfen Mikroemulsionen	123
7	Zusammenfassung	129
8	Anhang	133
8.1	Ergänzende Ergebnisse	133
8.1.1	Phasendiagramme der Pluronic [®] -Triblockcopolymere	133
8.2	Charakterisierung der technischen Tenside: Walloxen(TR, NO)	139
8.2.1	Walloxen TR-Tenside	140
8.2.2	Walloxen NO-Tenside	144
8.3	Experimentelle Methoden	146
8.3.1	Bestimmung des Phasenverhaltens	146
8.3.2	Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS)	148
8.4	Tabellenanhang	153
8.4.1	Molmassen und Dichten der verwendeten Substanzen.	153
8.4.2	Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid)-Polymeren.	154
8.4.3	Pluronic [®] -Triblockcopolymere	158
9	Literatur	159
	Danksagung	165
	Erklärung	166

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

1	einphasige Mikroemulsion
$\underline{2}$	zweiphasig (Mikroemulsion: untere Phase)
$\overline{2}$	zweiphasig (Mikroemulsion: obere Phase)
3	dreiphasig (Mikroemulsion: Mittelphase)
a	Vorfaktor in Gl. 3-14 (zur: Strukturgröße aus <i>random models</i>)
a	wässrige Phase
A	polare Komponente
A	Vorfaktor in Gl. 4-13 (zur: polymerinduzierten Temperaturänderung)
a_C	Kopfgruppenfläche des Tensids
\bar{a}_c	Kopfgruppenfläche des Tensids (ber. aus Gl. 3-15)
b	ölreiche Phase
B	unpolare Komponente
b_i	kohärente Streulänge des Atoms i
c	tensidreiche Phase
c	Temperaturkoeffizient der Krümmung
C	Tensidkomponente
C'	Cotensidkomponente
c_0	spontane Krümmung
c_1, c_2	Hauptkrümmungen
C_iE_j	Alkylpolyglykolether
d	Zelldicke
D	Polymerkomponente
d_{TS}	Periodizität der Mikrostrukturen
f_a	Amphiphilie-Faktor
f_B	<i>Boost</i> faktor
H	mittlere Krümmung
HLB	Hydrophile-Lipophile-Balance (<i>hydrophilic-lipophilic-balance</i>)
i	Index für interne Grenzfläche
$I(q)$	Streuintensität als Funktion des Wellenvektors
k	Boltzmannkonstante
k	$2\pi/d_{TS}$
k	Alkankettenlänge
K	GAUß'sche Krümmung
L_α	lamellare Phase
m	Masse
M_w	Molekulargewicht
n	Brechungsindex
N	Gesamt-Teilchenzahl, Teilchenzahldichte
N_A	Avogadro-Konstante
o/w	Öl-in-Wasser (Mikro-)Emulsion
p	Polydispersität
$P(q)$	Formfaktor
PIT	Phaseninversionstemperatur
q	Wellenvektor
Q	Invariante
r_0	Tröpfchenradius

r_1, r_2	Hauptkrümmungsradien
R_w, R_o	“end-to-end”-Abstand des hydrophilen bzw. hydrophoben Polymerblocks
$S(q)$	Strukturfaktor
S/V	spezifische interne Grenzfläche
SANS	Kleinwinkelneutronenstreuung (<i>small angle neutron scattering</i>)
t	Unschärfe des Grenzflächenfilms
T	Temperatur
\tilde{T}	Temperatur am X-Punkt
T_l	untere kritische Temperatur des Dreiphasenkörpers
T_m	mittlere Temperatur ($^{1/2}(T_u+T_l)$)
T_u	obere kritische Temperatur des Dreiphasenkörpers
V	Volumen
v_C	Volumen eines Tensidmoleküls
w/o	Wasser-in-Öl (Mikro-)Emulsion
w_i	Massenbruch der Komponente i
α	Massenbruch $m_B / (m_A + m_B)$
δ	Massenbruch $m_D / (m_C + m_D)$
γ	Massenbruch $(m_c + m_D) / (m_A + m_B + m_C + m_D)$
$\tilde{\gamma}$	Amphiphilmassenbruch am X-Punkt
γ_0	minimaler Amphiphilmassenbruch zur Ausbildung eines Dreiphasenkörpers
ϕ	Volumenbruch $V_B / (V_A + V_B)$
$\phi_{C,i}$	Volumenbruch des Tensids in der internen Grenzfläche
ρ	Dichte bzw. Streulängendichte
σ	Anzahldichte der Polymermoleküle auf der Grenzfläche
σ_{ab}	Wasser-Öl-Grenzflächenspannung
ϕ_i	Volumenbruch der Komponente i
κ	Biegesteifigkeit
$\bar{\kappa}$	GAUß'scher Modul
$\kappa(\xi)$	renormierte Biegesteifigkeit
$\bar{\kappa}(\xi)$	renormierter GAUß'scher Modul
κ_{eff}	effektive Biegesteifigkeit
$\bar{\kappa}_{\text{eff}}$	effektiver GAUß'scher Modul
$\kappa_{\text{eff}}(\xi)$	effektive renormierte Biegesteifigkeit
$\bar{\kappa}_{\text{eff}}(\xi)$	effektiver renormierter GAUß'scher Modul
κ_{exp}	aus SANS ermittelte Biegesteifigkeit
ξ	charakteristische Mikrostrukturgröße
ξ_{TS}	Korrelationslänge
ξ_{κ}	Persistenzlänge

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Eine der zentralen Fragestellungen, die Kolloidchemiker und industrielle Anwender in den letzten Jahren beschäftigt hat, lautet: „Wie können zwei nicht mischbare Komponenten wie Wasser und Öl solubilisiert werden?“ So besteht in fast allen Lebensbereichen wie z.B. im Lebensmittelbereich, im Reinigungsprozess, in der Pharmazie, bei der tertiären Erdölforderung der Wunsch beide Komponenten zu vermischen. Zur Lösung dieser Fragestellung bietet sich der Einsatz von grenzflächenaktiven Molekülen, wie z.B. Tensiden an. Diese Tenside zeichnen sich durch ihren amphiphilen Charakter aus. Das Wort „*Amphiphil*“ kommt aus dem Griechischen und bedeutet „beides liebend“ d.h., dass solche Substanzen aus einem hydrophilen (wasserliebenden) „*Kopf*“ und einem lipophilen (fettliebenden) „*Schwanz*“ bestehen. Werden Tensidmoleküle nun den beiden sonst unmischbaren Komponenten Wasser und Öl gleichzeitig angeboten, so adsorbieren sie an der Grenzfläche und bilden einen ausgedehnten amphiphilen Film. Dies führt zu einer starken Erniedrigung der Wasser-Öl-Grenzflächenspannung¹. Wird genug Tensid zur Wasser-Öl-Mischung hinzugegeben, so bildet sich eine makroskopisch homogene aber auf Nanoskala strukturierte, thermodynamisch stabile Mischung aus. Diese Mischungen werden als Mikroemulsionen bezeichnet und bestehen aus mindestens drei Komponenten: einer polaren Komponente (A, z.B. Wasser), einer unpolaren Komponente (B, z.B. Öl), und einer amphiphilen Komponente (C, z.B. Tensid).

Die erste grundlegende Arbeit über Mikroemulsion wurde 1943 von *Schulman* veröffentlicht². Darin berichtete er über makroskopisch homogene, bläulich schimmernde Mischungen aus Wasser, Benzol, Kaliumoleat und *n*-Hexanol, die er 1959 als „*Mikroemulsion*“ bezeichnete³. Später folgten die Arbeiten von *Winsor*⁴ und *Prince*⁵. In diesen Arbeiten wurde z.B. den für Mikroemulsionen typischen Dreiphasenzustand durch Variation des Alkohol- bzw. Elektrolytgehalts in 5-Komponentenmischungen eingestellt. Die ersten

¹ .Schulman, Stoeckenius et al., 1959; Prince, 1977.

² T. P. Hoar, 1943.

³ Schulman, Stoeckenius et al., 1959.

⁴ Winsor, 1954.

⁵ Prince, 1977.

Berichte über Dreiphasengebiete in Dreikomponentensystemen mit nichtionischen Tensiden finden sich bei *Shinoda* und *Saito*⁶. Erst 1982 zeigte *Kahlweit*⁷ durch systematische Untersuchungen, dass man bei einfachen ternären Systemen, bestehend aus Wasser, *n*-Alkan und einem kurzkettigen nichtionischen Alkylpolyglykolether (C_iE_j) alle wesentlichen Eigenschaften des Phasenverhaltens der langkettigen Tenside auftreten. 1985 fassten *Kahlweit* und *Strey* die grundlegenden Eigenschaften des Phasenverhaltens dieser Mikroemulsionssysteme in einem Übersichtsartikel zusammen⁸. 1996 gelang es *Sottmann*, *Strey et al.* nicht nur das Phasenverhalten sondern auch die Grenzflächenspannungen von nichtionischen Mikroemulsionssystemen durch Skalengesetze einheitlich zu beschreiben⁹.

Die interessanteste Eigenschaft von Mikroemulsionen ist aus heutiger Sicht die Vielfalt der Mikrostruktur. So treten abhängig von verschiedenen Faktoren, wie Temperatur, Druck, Konzentration und Art des Tensids, sowie Konzentration und Art des Öls unterschiedliche Mikrostrukturen in Größenordnungen zwischen 1 und 100 nm auf. Dabei kann man zwischen Kugel-, Stäbchen-, und ausgedehnten bikontinuierlichen Netzwerk- oder Schwammstrukturen unterscheiden. Je nach System treten auch häufig flüssigkristalline Phasen, wie lamellare (L_α), hexagonale (H₁) oder kubische Phasen (V₁)¹⁰ auf.

In nichtionischen Mikroemulsionen beobachtet man bei tiefen Temperaturen mit Öl geschwollene mizellare Strukturen (o/w-Mizellen), die mit steigender Temperatur in elongierte Aggregate und dann über netzwerkartige in bikontinuierliche und bei höheren Tensimassenbrüchen in eine lamellare Phase übergehen. Wenn die Temperatur weiter erhöht wird, findet man inverse, d.h. mit Wasser geschwollene Mizellen (w/o-Mizellen). Die Größe der Strukturen hängt sowohl von der Temperatur als auch von der Tensidkonzentration ab, so dass bei höheren Konzentrationen nur kleinere Strukturen zu beobachten sind. Zur Untersuchung dieser Strukturen werden in der Regel abbildende Methoden wie die Elektronenmikroskopie¹¹ oder indirekte Techniken wie die der Kleinwinkelröntgen-¹², und die Kleinwinkelneutronenstreuung¹³, die dynamische¹⁴- und statische

⁶ Saito and Shinoda, 1967. Shinoda and Saito, 1968.

⁷ Kahlweit, 1982.

⁸ Kahlweit and Strey, 1985.

⁹ Sottmann and Strey, 1996; Sottmann and Strey, 1996.

¹⁰ Olsson, Wurz et al., 1993.

¹¹ Jahn and Strey, 1988.

¹² Glatter and Kratky, 1982.

¹³ Strey, 1992.

¹⁴ Berne and Percora, 1976; Hellweg, Brulet et al., 2000.

Lichtstreuung¹⁵ sowie NMR-Selbstdiffusionsmessungen¹⁶ verwendet.

Zur Beschreibung der Eigenschaften von Mikroemulsionen wurden im Wesentlichen drei verschiedene Modelle entwickelt: Mikroskopische Modelle, die *Landau* Theorie und Membran Modelle. Letzterer beruht auf der von *Helfrich* eingeführten Biegeenergie¹⁷. In diesem Ansatz wird der amphiphile Film als eine dünne Platte betrachtet, der im Wesentlichen durch seine spontane Krümmung c_0 , und die biegeelastischen Konstanten κ (*bending modulus*) sowie $\bar{\kappa}$ (*saddle play modulus*) charakterisiert ist. Die Variation dieser Parameter z.B. als Funktion der Temperatur oder der Tensidstruktur wurde in den letzten Jahren eingehend untersucht¹⁸. So lieferte der kürzlich erschiene Buchartikel von *Sottmann* und *Strey* ein ausführliches Bild über die Eigenschaften von Mikroemulsionen¹⁹.

Der Einsatz thermodynamisch stabiler Mikroemulsionen in der Technik scheiterte bisher im Wesentlichen an dem relativ großen Tensidbedarf. Dieser treibt nicht nur die Kosten in die Höhe sondern ist auch unter Umweltgesichtspunkten nicht tragbar. Ein Ziel in der Mikroemulsionsforschung ist es daher effiziente Mikroemulsionen zu formulieren. Seit Ende der 70er Jahre wurde dank des Einsatzes von Mikroemulsionen in der tertiären Erdölforderung intensiv in diese Richtung geforscht. So gelang es *Abe et al.*²⁰ mit ionischen Tensiden unter Salzeinsatz Mikroemulsionen zu erzeugen, die mit nur 3 Gew. % Tensid gleiche Teile Wasser und Öl ineinander solubilisieren. Auch *Shinoda* gelang mit ionischen doppelschwänzigen Tensiden eine dramatische Reduzierung des Tensidbedarfs und der Grenzflächenspannung ($\sigma < 0.0001$ nN/m)²¹. Der Einsatz von ionischen Tensiden bedingt allerdings die Verwendung genau definierter Mengen an Salz und Cotensiden wie z.B. Alkoholen. Dabei beeinflussen bereits geringe Unterschiede im Salzgehalt das Phasenverhalten ionischer Mikroemulsionssysteme erheblich.

Auch langkettige nichtionische Tenside bieten die Möglichkeit effiziente Mikroemulsionen mit gleichen Volumina an Wasser und Öl und einem Tensidmassenbruch von $\gamma = 0.03$ zu formulieren²². Jedoch nimmt mit der Effizienz Zunahme auch die Tendenz zur Bildung von

¹⁵ Berne and Percora, 1976.

¹⁶ Lindman and Olsson, 1996.

¹⁷ Helfrich, 1973.

¹⁸ Safran, Roux et al., 1986; Andelman, Cates et al., 1987; Cates, Andelman et al., 1988; Cates, Roux et al., 1988; Milner, Safran et al., 1988; Strey, 1994; Sottmann and Strey, 1996; Sottmann, Strey et al., 1997; Burauer, 2001.

¹⁹ Sottmann T., 2005.

²⁰ Abe, Schechter et al., 1986.

²¹ Shinoda and Shibata, 1986.

²² Shinoda and Ogawa, 1967; Kahlweit, Lessner et al., 1984; Kahlweit, Strey et al., 1986.

lyotropen Mesophasen zu, die in hocheffizienten Systemen große Teile des Phasenraums einnehmen²³. Einen Ausweg bietet der Einsatz von Blockcopolymeren, die schon 1977 von *Riess et al.* als Emulgatoren eingesetzt und als effizientes Cotensid in Mikroemulsionen verwendet wurden²⁴. 1999 fanden *Jakobs et al.*, dass der Einsatz kleiner Mengen an amphiphilen Blockcopolymeren des Typs Poly(ethylenpropylen)-co-Poly(ethylenoxid) (PEP_x-PEO_y)²⁵, die Effizienz eines Tensidssystems erheblich steigern kann. Dieser Effekt beruht auf der Adsorption der Polymere in der Grenzfläche. So wurde anhand Kleinwinkelneutronenstreu- (SANS) -Messungen gefunden, dass sich die Polymere tatsächlich in der amphiphilen Grenzfläche befinden und die einzelnen Polymerblöcke in den Subdomänen sogenannte „*mushroom*“-Konfiguration ausbilden²⁶. Eine theoretische Beschreibung dieses Effektes lässt sich durch die Kombination der Theorien von *Hiergeist* und *Lipowsky*²⁷ sowie von *Morse*²⁸, *Golubovic*²⁹ und *Gompper*³⁰ erreichen. Diesen Effekt optimal ausnutzend gelang es *Müller*³¹. Mikroemulsionen mit weniger als 1 Gew. % Tensid und Polymer sowie mit Domänengrößen von mehreren hundert Nanometern zu formulieren. Gleichzeitig zeigten erste Untersuchungen³², dass man durch Einstellen einiger Parameter wie Polymergröße, Polymerkonzentration und Polymersymmetrie das Auftreten von flüssigkristallinen Phasen steuern kann.

²³ Strey, 1992.

²⁴ Riess, Nervo et al., 1977.

²⁵ Allgaier, Poppe et al., 1997; Jakobs, Sottmann et al., 1999; Jakobs, 2001.

²⁶ Endo, Allgaier et al., 2000; Gompper, Endo et al., 2001.

²⁷ Hiergeist and Lipowsky, 1996.

²⁸ Morse, 1994.

²⁹ Golubovic, 1994.

³⁰ G. Gomper, 1998.

³¹ Müller, 2003.

³² Jakobs, Sottmann et al., 1999; Endo, Allgaier et al., 2000; Endo, Mihailescu et al., 2001; Jakobs, 2001.

Aufgabenstellung

Mit der vorliegenden Arbeit soll der kürzlich gefundene „*efficiency Boosting*“-Effekt³³ im Hinblick auf mögliche industrielle Anwendungen optimiert werden. Tatsächlich sind die Diblockcopolymere des Typs Poly(ethylenpropylen)-co-Poly(ethylenoxid) (PEP_x-PEO_y) mit denen dieser Effekt gefunden worden ist, technisch schwierig herzustellen und sehr teuer. Daher sollten in dieser Arbeit alternative Blockcopolymere, deren Herstellungsprozess weniger aufwendig ist, auf ihren Einfluss in Mikroemulsionssystemen hin untersucht werden.

Erste Kandidaten waren Diblockcopolymere des Typs Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (PAO_x-PEO_y). Diese wurden vom Forschungszentrum Jülich synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Ausgehend vom Basissystem H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄ sollte durch teilweise Ersetzen des Tensids mit dem Blockcopolymer deren Einfluss auf das Phasenverhalten untersucht werden. Dabei war von besonderem Interesse, inwieweit sich die Kettenlänge des hydrophoben Alkylenoxid-Monomers auf die Effizienzsteigerung der Ausgangsmikroemulsion auswirkt. Anschließend sollte die Frage geklärt werden, welchen Einfluss die Kettenlänge des Öls auf die amphiphilen Eigenschaften des Polymers hat. Anhand der ausgewerteten Ergebnisse sollte geprüft werden, inwieweit die theoretischen Beschreibungen³⁴ die die Abhängigkeit der Effizienzsteigerung und der Krümmung des amphiphilen Films von der Polymerbedeckung vorhersagen, gültig sind.

Andere Kandidaten, die dem Verfahren der Effizienzsteigerung durch Polymere zum Durchbruch verhelfen könnten, sind die in vielen Anwendungen eingesetzten Pluronic[®]-Triblockcopolymere des Typs Poly(ethylenoxid)-co-Poly(propylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (PEO_mPPO_nPEO_m). Diese Polymere sind im Gegensatz zu den PAO_x-PEO_y-Polymeren kostengünstig und kommerziell erhältlich. Die Aufgabe war es, auch deren Einfluss auf das Phasenverhalten des Basissystems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄ zu untersuchen. Es sollte geklärt werden, welche Mechanismen und Parameter für die Effizienzzu- bzw. -abnahme, sowie für die Ausbildung und Unterdrückung der lamellaren Phasen verantwortlich sind. Ein Teil dieser Fragen sollte sich zum einen durch die Bestimmung des Phasenverhaltens und zum anderen durch die Untersuchung der Mikrostruktur beantworten

³³ Jakobs, 2001.

³⁴ Eisenriegler, Hanke et al., 1996; Hiergeist and Lipowsky, 1996; Marques and Fournier, 1996; Lipowsky, 1997; Gompper, Richter et al., 2001.

lassen. Als Schritt in die Richtung „*Giants Microemulsions*“ sollte anschließend ein Versuch unternommen werden, hocheffiziente Mikroemulsionen mit den kommerziell erhältlichen Pluronic[®]-Triblockcopolymeren zu formulieren.

Die Arbeit gliedert sich im weiteren Verlauf wie folgt: In Kapitel 2 werden die zum Verständnis dieser Arbeit benötigten Grundlagen zu Komplexen Fluiden und amphiphilen Blockcopolymeren zusammengefasst sowie die theoretischen Ansätze zur Beschreibung des amphiphilen Films vorgestellt. In dem sich daran anschließenden Ergebnisteilen werden in Kapitel 3 das Phasenverhalten der Mikroemulsionen mit den Diblockcopolymeren des Typs Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (PAO_x-PEO_y) dargestellt. Dem Einfluss der Pluronic[®]-Triblockcopolymeren des Typs Poly(ethylenoxid)-co-Poly(propylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionen widmet sich Kapitel 4. Inwieweit sich unter der Verwendung von Pluronic[®]-Triblockcopolymeren „*Giants Microemulsions*“ formulieren lassen ist in Kapitel 5 dargestellt. Dem Einfluss der Pluronic[®]-Triblockcopolymeren auf Tröpfchen-Mikroemulsionen widmet sich Kapitel 6. Abschließend werden in Kapitel 7 die Ergebnisse zusammengefasst. Der Anhang (Kapitel 8) dient in dieser Arbeit zum einem der Erläuterung von Messmethoden und der tabellarischen Aufstellung der Messergebnisse, zum anderen werden ergänzende Ergebnisse dargestellt.

2 Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen des Phasenverhaltens nichtionischer Mikroemulsionen beschrieben, die zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Die wichtigsten Eigenschaften dieser komplexen Mischungen lassen sich bereits anhand einfacher ternärer Mikroemulsionen erklären. In Abschnitt 2.1.1 wird zunächst das temperaturabhängige Phasenverhalten der binären Randsysteme diskutiert. Wie sich aus der Kombination der binären Randsysteme das Phasenverhalten ternärer Systeme ergibt, ist in Form eines Phasenprismas in Abschnitt 2.1.2 beschrieben. Durch den Zusatz von Additiven lässt sich das Phasenverhalten in wohl definierter Weise beeinflussen. Art und Effekt solcher Additive werden in Abschnitt 2.1.6 beschrieben. Eine besondere Bedeutung kommt amphiphilen Blockcopolymeren zu. Setzt man diese Polymermoleküle in kleinen Mengen ein, so führt dies zu einer enormen Effizienzsteigerung der Tenside in der Mikroemulsion¹. In Abschnitt 2.2 werden zunächst die wichtigsten Eigenschaften von amphiphilen Blockcopolymeren näher beschrieben. Dieser Effekt der Effizienzsteigerung durch die Blockcopolymere ist der zentrale Punkt dieser Arbeit und wird deshalb in den Abschnitten 2.3 und 2.4 als Abschluss des Grundlagenkapitels dargestellt.

2.1 Konventionelle nichtionische Mikroemulsionen

Wie *Kahlweit et al.* gezeigt haben, ist das Phasenverhalten ternärer, nichtionischer Mikroemulsionen eng mit dem Phasenverhalten der drei binären Randsysteme Wasser (A) - Öl (B), Öl (B) - Tensid (C), Wasser (A) - Tensid (C) verknüpft².

2.1.1 Die binären Randsysteme

Das Phasenverhalten dieser drei binären Randsysteme ist in Abb. 2.1 schematisch in einem aufgefalteten Phasenprisma mit der Temperatur als Ordinate und dem *Gibbs*'schen Dreieck als Basis dargestellt.

¹ Jakobs, Sottmann et al., 1999; Jakobs, 2001.

² Kahlweit, 1989.

als Trübungspunkt oder „*cloud point*“ bezeichnet. Die kritische Temperatur T_β kann, wie *Schubert et al.* gezeigt hat, zur Überprüfung der Reinheit des verwendeten Tensids verwendet werden⁶.

2.1.2 Das ternäre System

Das Phasenverhalten eines ternären Systems lässt sich bei konstantem Druck in einem Phasenprisma darstellen, das aus einem *Gibbs*'schen Dreieck als Basis und einer darauf senkrecht stehenden Temperaturachse besteht. An den Ecken des Prismas befinden sich die reinen Komponenten Wasser (A), Öl (B) und nichtionisches Tensid (C).

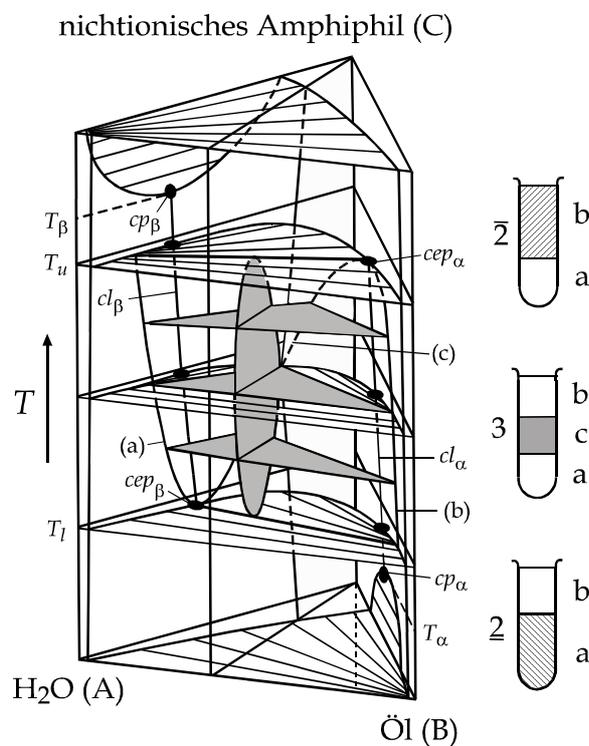


Abb. 2.2: Dargestellt ist die Temperaturabhängigkeit des Phasenverhaltens eines ternären Systems des Typs Wasser - Öl - nichtionisches Tensid in Form eines Phasenprimas aus⁷. Grau eingezeichnet ist der Dreiphasenkörper zwischen T_l und T_u . Die Reagenzgläser rechts zeigen die Anzahl der koexistierenden Phasen.

Bei tieferen Temperaturen ($T < T_l$) ist das Tensid vorwiegend in der wasserreichen Phase (a) gelöst, die mit einer Öl-Exzess-Phase (b) koexistiert. Dieser Zustand wird als $\underline{2}$ bezeichnet. Die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen sind durch die, in den Mischungslücken eingezeichneten Konnoden gegeben. Mit steigender Temperatur nimmt die

⁶ Schubert, Strey et al., 1991.

⁷ Sottmann, 1997.

Löslichkeit des Tensids im Wasser ab. Bei Erreichen der unteren kritischen Temperatur T_l (lower) wird eine der Konnoden kritisch (in Abb. 2.2 mit einer dickeren Strichstärke dargestellt). Die Phase (a) zerfällt bei cep_β in zwei Phasen (a) und (c) zunächst gleicher Zusammensetzung, die aber mit steigender Temperatur unterschiedlich wird. Der Endpunkt cep_β , der gleichzeitig auch Endpunkt der kritischen Linie cl_β ist, liegt auf der wasserreichen Seite. Der damit entstehende Dreiphasenzustand besteht aus einer mittleren bikontinuierlich strukturierte Mikroemulsionsphase (c), die mit einer unteren wasserreichen Phase (a) und einer oberen ölreichen Phase (b) koexistiert. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird das Tensid zunehmend lipophiler, d.h. das Tensid löst sich immer weniger in Wasser, während die Löslichkeit im Öl immer besser wird. Die Zusammensetzungen der mittleren Phase (c) und der ölreichen Phase (b) bewegen sich also mit steigender Temperatur aufeinander zu. Bei der oberen kritischen Temperatur T_u vereinigen sich beide Phasen am kritischen Endpunkt cep_α der oberen kritischen Konnode auf der ölreichen Seite. Oberhalb von T_u liegt das Tensid in der ölreichen Phase (b) gelöst vor, die mit einer Wasser-Exzess-Phase (a) koexistiert. Dieser Zustand wird als $\bar{2}$ bezeichnet. Die Reagenzgläser in Abb. 2.2 neben dem Prisma veranschaulichen diese Zustände. Die dazu verwendete Nomenklatur $\underline{2}$ („zwei unten“), $3, \bar{2}$ („zwei oben“) ist daneben ebenfalls angegeben. Der Balken über und unter der 2 gibt an, welche Phase (die obere ($\bar{2}$) oder die untere ($\underline{2}$)), die tensidreiche Phase ist.

2.1.3 Der „Fisch“

Aufgrund der Komplexität des temperaturabhängigen Phasenverhaltens von Mikroemulsionssystemen, hat es sich als sinnvoll erwiesen die auftretenden Phasen in senkrechten Schnitten durch das Phasenprisma als Funktion der Temperatur⁸ zu bestimmen. In dem, in dieser Arbeit vorwiegend verwendeten $T(\gamma)$ -Schnitt wird der Massen- (α) bzw. Volumenbruch (ϕ) des Öls bezogen auf die Mischung aus Wasser und Öl

$$\alpha = \frac{m_{\text{Öl}}}{m_{\text{Wasser}} + m_{\text{Öl}}}, \quad (\text{Gl. 2.1})$$

$$\phi = \frac{V_{\text{Öl}}}{V_{\text{Wasser}} + V_{\text{Öl}}}, \quad (\text{Gl. 2.2})$$

konstant gehalten und das Massenverhältnis γ des Tensids zur gesamten Mischung

⁸ Sottmann and Strey, 1996; Burauer, Sachert et al., 1999.

$$\gamma = \frac{m_{Tensid}}{\sum_i m_i} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

in Abhängigkeit der Temperatur variiert.

In ternären nichtionischen Mikroemulsionen zeigt dieser $T(\gamma)$ -Schnitt alle wesentlichen Eigenschaften des Phasenverhaltens. So findet man bei mittleren Tensidmassenbrüchen als Funktion der Temperatur die erwähnte Phasenabfolge (2), 3, ($\bar{2}$) während bei größeren Werten von γ die Phasenabfolge (2), 1, ($\bar{2}$) zu finden ist.

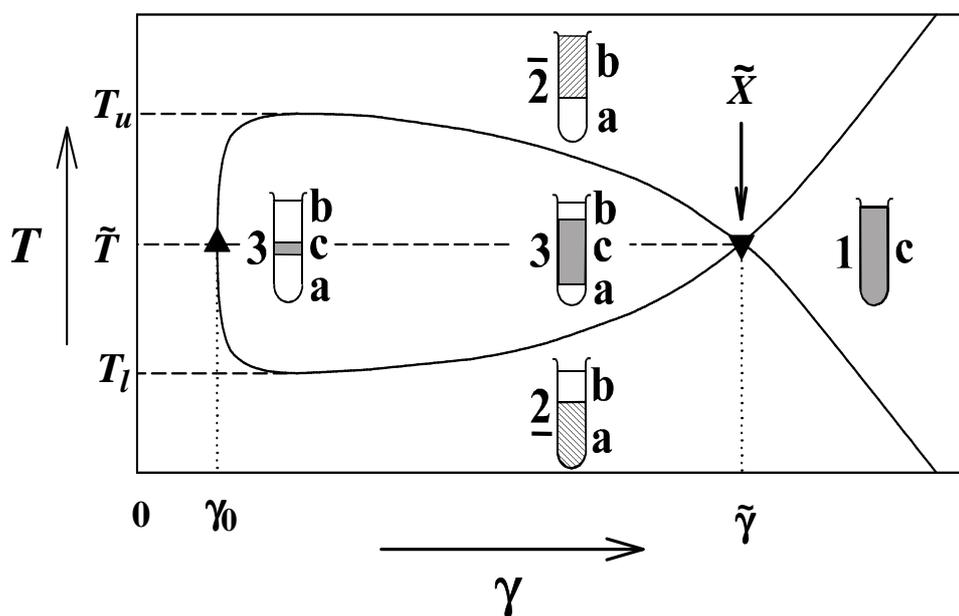


Abb. 2.3: Schematische Darstellung eines $T(\gamma)$ -Schnitts, aus⁹. Eingezeichnet sind die Temperaturen T_u und T_l , die das Dreiphasengebiet begrenzen, der \tilde{X} -Punkt (\tilde{T} , $\tilde{\gamma}$) und der Tensidmassenbruch γ_0 . Anzahl und Art der koexistierenden Phasen werden durch die Reagenzgläser wiedergegeben

Die Bezeichnung „Fisch“, ergibt sich aus der Form der Koexistenzkurven, wie man in Abb. 2.3 sieht. Da diese Art der Auftragung und Charakterisierung von *Kahlweit* als einem der ersten vorgeschlagen wurde, wird sie auch als „Kahlweit-Fisch“ bezeichnet. Das Dreiphasengebiet, das zwischen T_l und T_u liegt, formt den „Fischkörper“, während das bei höheren γ liegende Einphasengebiet den sogenannten „Fischschwanz“ bildet. Bei sehr kleinen Tensidmassenbrüchen ist das Tensid jeweils monomer in der Wasser- bzw. Ölphase gelöst und die Konzentration reicht nicht aus, um eine Mikroemulsionsphase zu bilden. Das Sys-

⁹ Lade, 2001.

tem ist über den gesamten Temperaturbereich zweiphasig. Erhöht man die Tensidkonzentration, so erreicht man bei der mittleren Temperatur T_m , die auch Phaseninversionstemperatur (PIT) genannt wird, den sogenannten „Fischkopfpunkt“ beim Tensidmassenbruch γ_0 . Dieser Punkt ist ein Maß für die monomere Löslichkeit des Tensids. Hier ist die minimale Konzentration erreicht, um die Mikroemulsionsphase auszubilden¹⁰, d.h. die Grenzfläche sowie die Exzess-Phase sind mit monomer gelöstem Tensid abgesättigt. Weiter hinzugegebene Tensidmoleküle bilden die bikontinuierlich strukturierte Mikroemulsionsphase aus, in der eine aus Tensidmolekülen bestehende, interne Grenzfläche Wasser und Öl auf mikroskopischer Ebene voneinander trennt. Bei tieferen Temperaturen unterhalb von T_l koexistiert dann eine Öl-in-Wasser-Mikroemulsion mit einer Öl-Exzess-Phase ($\underline{2}$). Bei Temperaturen oberhalb T_u koexistiert eine Wasser-in-Öl-Mikroemulsion mit einer Wasser-Exzess-Phase ($\bar{2}$). Erhöht man bei der mittleren Temperatur T_m den Tensidmassenbruch γ weiter, so bildet sich mehr interne Grenzfläche wodurch in der Mikroemulsionsphase immer mehr Wasser und Öl solubilisiert werden kann. Als Konsequenz daraus wird makroskopisch ein zunehmendes Volumen der Mikroemulsionsphase beobachtet. Der \tilde{X} -Punkt oder "Fischschwanzpunkt" bezeichnet den Kreuzungspunkt, bei dem das Dreiphasen- auf das Einphasengebiet trifft. An diesem Punkt reicht die Menge an Tensid gerade aus, um Wasser und Öl in eine homogene Phase zu bringen. Dieser Punkt ist also ein Maß für die Effizienz eines Tensidssystems. Wenn man den Tensidmassenbruch weiter erhöht, so spannt sich ein Einphasengebiet auf, in dem insbesondere bei langkettigen Tensiden verschiedene flüssigkristalline Phasen auftreten können¹¹, wie z.B. die leicht viskose lamellare Phase L_α , die hexagonalen Phasen H_1 sowie H_2 oder die hochviskosen kubischen Phasen V_1 sowie V_2 . Mit steigender Effizienz des verwendeten Tensids nimmt die Ausdehnung der flüssigkristallinen Phase zu und verschiebt sich stärker als der \tilde{X} -Punkt zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen¹².

Wie oben beschrieben, gibt der \tilde{X} -Punkt die Effizienz eines Tensids an (Wasser und das vorgegebene Öl ineinander zu solubilisieren). Der Einfluss des verwendeten Tensids auf die Effizienz wird im Folgenden anhand der Polyethylenglykol (C_iE_j)-Tenside diskutiert. Bei diesen Tensiden ist es möglich die Länge der hydrophoben Alkylkette i und der hydrophilen Ethylenoxid Kopfgruppe j des Tensids und damit die Hydrophilie bzw. die Hydro-

¹⁰ Burauer, Sachert et al., 1999.

¹¹ Strey, 1994.

¹² Kahlweit, Strey et al., 1986.

phobie des Tensids gezielt einzustellen. Abb. 2.4. stellt eine Serie von \tilde{X} -Punkten im System H_2O - n -Alkan ($\text{C}_k\text{H}_{2k+2}$) - C_iE_j dar¹³. Dabei gibt die erste Zahl in der Klammer die Länge der n - Alkylkette (i) und die zweite die Anzahl der Ethoxygruppen (j) an.

Betrachten wir zunächst die Variation bei konstantem i : Die Lage des \tilde{X} -Punktes verschiebt sich mit steigendem Ethoxygruppenanzahl j zu höheren Temperaturen und leicht zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen. Das Tensid wird also mit steigender Ethoxygruppenanzahl hydrophiler und leicht ineffizienter. Hält man aber j konstant und variiert die C-Kettenlänge i , wird das Tensid mit steigender Alkylkettenlänge hydrophober, der \tilde{X} -Punkt verschiebt sich zu tieferen Temperaturen und die Effizienz des Systems nimmt stark zu. Das verwendete Öl ist hierbei jeweils n -Oktan.

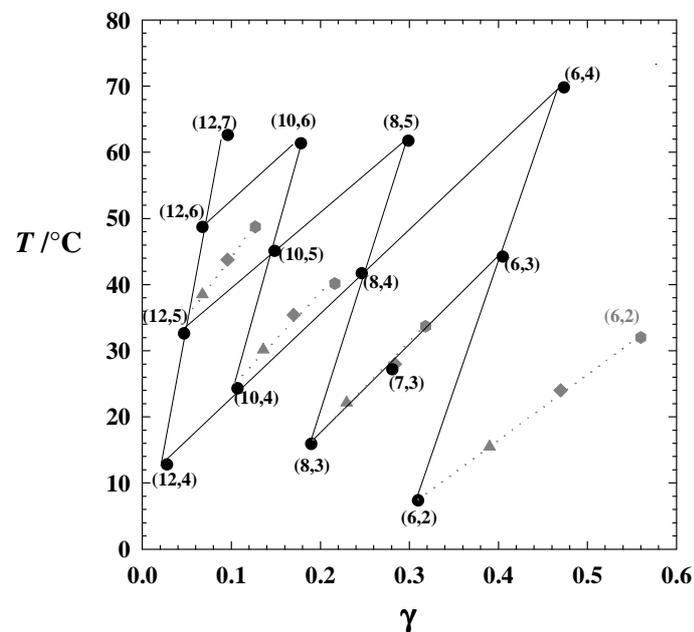


Abb. 2.4: \tilde{X} -Punkte des Systems H_2O - n -Alkan ($\text{C}_k\text{H}_{2k+2}$) - C_iE_j bei $\phi = 0.50$, aus¹⁴. Die verschiedenen Systeme sind auf ihre \tilde{X} -Punkte, die durch die (i,j) -Werte des jeweiligen (C_iE_j)-Tensids charakterisiert sind, reduziert. Die durchgezogenen Linien verbinden die \tilde{X} -Punkte gleicher i - oder j -Werte. Die grauen Symbole und gestrichelten Linien stellen den Einfluss der Ölkettenlänge bei einem gegebenen Tensid dar, Dekan (Dreieck), Dodekan (Viereck) Tetradekan (Sechseck).

Zusätzlich ist in Abb. 2.4 die Variation der \tilde{X} -Punkte als Funktion der Ölkettenlänge k dargestellt. Die grauen Symbole zeigen die \tilde{X} -Punkte der C_6E_2 , C_8E_3 , C_{10}E_4 und C_{12}E_5 -Systeme für die Öle Dekan (Dreieck), Dodekan (Viereck), Tetradekan (Sechseck). Wie

¹³ Burauer, Sachert et al., 1999.

¹⁴ Burauer, Sachert et al., 1999.

man sieht, wird das System mit steigender Kettenlänge k des Öls ineffizienter. Die Lage des \tilde{X} -Punktes verschiebt sich mit steigender Ölkettenlänge zu höheren Temperaturen und Tensidmassenbrüchen.

2.1.4 Die lamellare Phase

Wie in binären und pseudobinären Systemen treten auch in Mikroemulsionssystemen im Bereich des Einphasengebiets flüssigkristalline Phasen, wie beispielsweise lamellare (L_α) oder hexagonale (H_1) Phasen auf. In der lamellaren Phase sind die Wasser- und Öldomänen durch monolagige Tensidschichten voneinander getrennt. Durch ihre viskose Natur, erschwert sie die Untersuchung des Phasenverhaltens und ist in vielen industriellen Anwendungen unerwünscht. Wie bereits oben erwähnt, nimmt die Ausdehnung der flüssigkristallinen Phasen im Phasenraum mit der Effizienz des verwendeten Tensidssystems zu¹⁵.

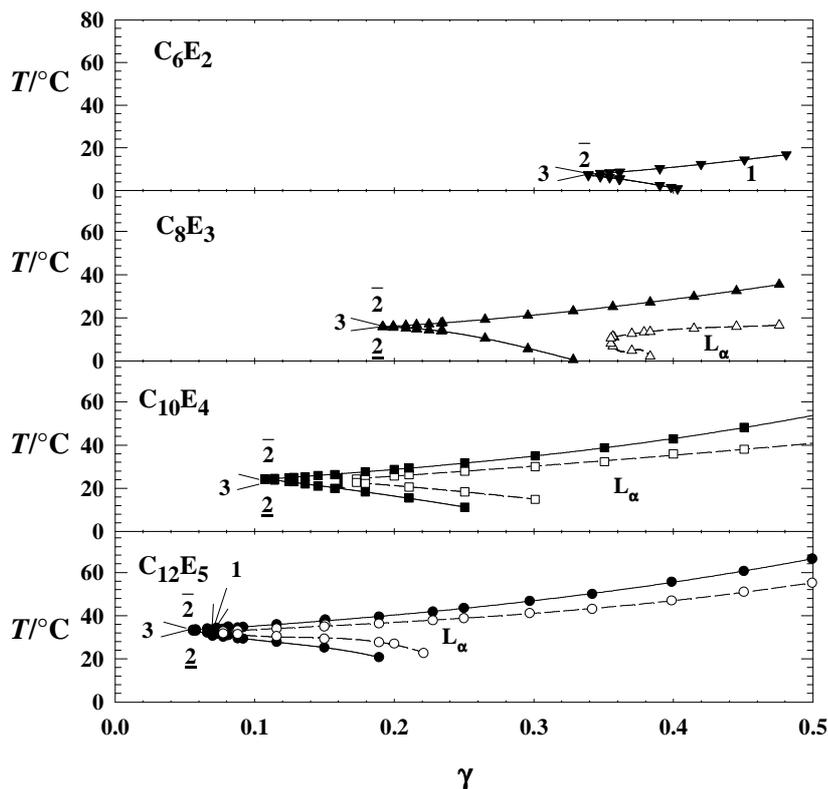


Abb. 2.5: Ausdehnung der lamellaren Phase in Abhängigkeit der Tensidkettenlänge. Dargestellt sind die $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $H_2O - n$ -Oktan - C_iE_j bei $\phi = 0.50$ ¹⁶.

In Abb. 2.5 sind die „Fischnitte“ der Systeme $H_2O - n$ -Oktan - C_iE_j bei einem „Öl-zu-

¹⁵ Kahlweit, Strey et al., 1986; Lade, Beizai et al., 2000.

¹⁶ Müller, 2003.

Wasser-plus-Öl“-Volumenverhältnis $\phi = 0.50$ dargestellt¹⁷. Variiert wurden gleichzeitig sowohl die C-Kettenlänge i sowie die Ethoxygruppenanzahl j des Tensids.

Das ineffizienteste Tensid ist C_6E_2 . Dessen \tilde{X} -Punkt liegt bei einem vergleichsweise hohen Tensidmassenbruch. Zudem wird in dessen Einphasengebiet (bis $\gamma = 0.50$) keine lamellare Phase beobachtet. Erhöht man die Effizienz des Tensids, indem man C_6E_2 durch das Tensid C_8E_3 ersetzt, so verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt erwartungsgemäß zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und gleichzeitig tritt eine lamellare Phase im Einphasengebiet auf. Diese dehnt sich mit steigender Tensidkettenlänge im Bereich des „Fischschwanzes“ weiter aus und verschiebt sich stärker als der \tilde{X} -Punkt zu kleineren Tensidmassenbrüchen. Bei hocheffizienten Tensiden wie $C_{12}E_5$, dominiert dementsprechend die lamellare Phase das Phasenverhalten, so dass die bikontinuierliche strukturierte Mikroemulsion nur noch in einen kleinen Bereich zu beobachten ist. Eine weitere Verlängerung der hydrophoben C-Kette führt zur weiteren Ausdehnung der lamellaren Phase, wobei der Existenzbereich der einphasigen bikontinuierlichen Mikroemulsion weiter verkleinert wird. Ersetzt man allerdings kleine Anteile von mitteleffizienten Tensiden durch amphiphile Blockcopolymeren¹⁸, so erhöht sich die Effizienz des Tensid/Polymer-Gemisches bei gleichzeitiger Destabilisierung der lamellaren Phase. Müller¹⁹ zeigte unter Verwendung dieses sogenannte „*Efficiency Boosting*“-Effekts dass, hocheffiziente einphasige Mikroemulsionen im Bereich $0.009 < \gamma_i$ (Massenbruch des Tensids in der internen Grenzfläche) < 0.020 formuliert werden können.

2.1.5 Technische Mikroemulsionssysteme

Um Mikroemulsionen in großen Mengen (industrielle Prozesse) herzustellen, werden keine kostenintensive homologen reinen Tenside sondern kostengünstige technische Tenside eingesetzt. Diese zeichnen sich durch eine enge Verteilung in der hydrophoben C-Kettenlänge und eine breite Verteilung in der Anzahl von Ethoxygruppe aus.

¹⁷ Müller, 2003.

¹⁸ Jakobs, Sottmann et al., 1999; Jakobs, 2001.

¹⁹ Müller, 2003.

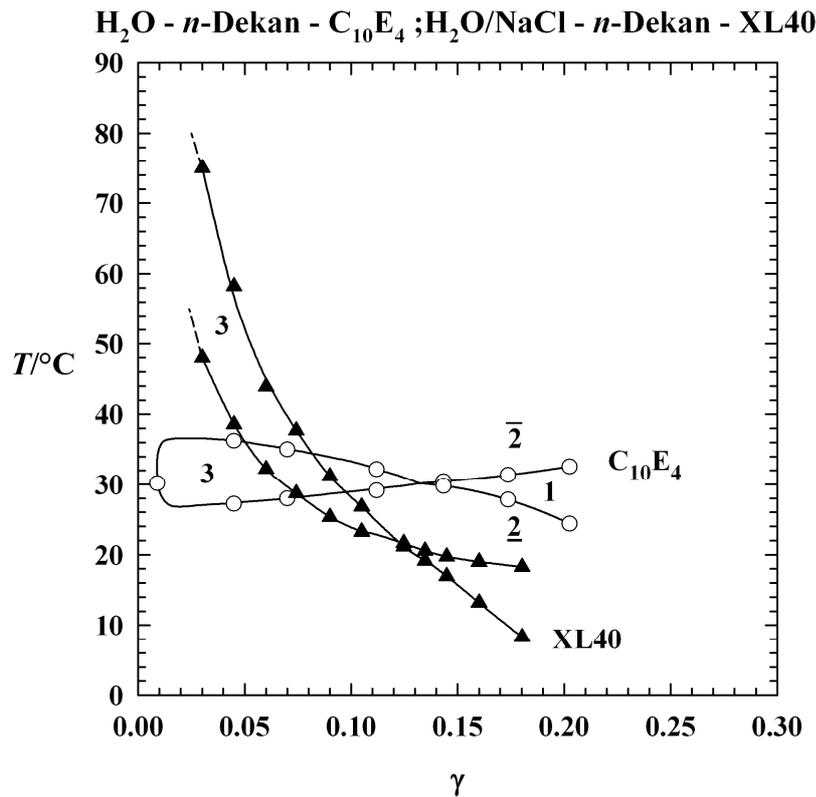


Abb. 2.6: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme H₂O - *n*-Dekan - C₁₀E₄²⁰ (Kreise) und H₂O/NaCl - *n*-Dekan - Lutensol[®]XL40 (technisches Tensid, Dreiecke, $\varepsilon = 0.001$) bei $\phi = 0.50$. Die Phasengrenzen technischer Tensidsysteme weisen bei niedrigen Tensidmassenbrüchen eine typische Verzerrung zu höheren Temperaturen auf. Grund ist die bevorzugte Extraktion der hydrophoberen Tensidkomponenten aus der Grenzfläche in das Öl.

Abb. 2.6 stellt die Unterschiede im Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit reinen und mit technischen Tensiden dar. Die ungefüllte Symbole zeigen die Phasengrenze des Systems Wasser - *n*-Dekan - C₁₀E₄²¹, die gefüllte die Phasengrenze des entsprechenden technischen Tensids Lutensol[®]XL40. Man erkennt, dass die Phasengrenzen des Systems mit dem technischen Tensid mit abnehmendem γ zu höheren Temperaturen verzerrt sind. Diese Verzerrung ist auf die unterschiedlichen monomeren Löslichkeiten der unterschiedlichen Tensidkomponenten im Öl zurückzuführen. Die hydrophoberen Tensidkomponenten werden aus der Grenzfläche in das Öl extrahiert und die in dem Film verbleibende Tensidmischung wird hydrophiler, womit die Phasengrenzen und damit auch die Phaseninversionstemperatur (PIT) ansteigen. Bei höheren Temperaturen, nimmt die Löslichkeit im Öl zu so, dass dieser Effekt sogar verstärkt wird. Der Effekt der monomeren Löslichkeit der Tenside im Wasser $\gamma_{c,mon(A)}$ ist für die Klasse der nichtionischen C_iE_j-Tenside mit

²⁰ Jakobs, 2001.

²¹ Jakobs, 2001.

($i \geq 6$) zu vernachlässigen, d.h. $\gamma_{c,mon(A)} \gg \gamma_{c,mon(B)}$.

2.1.6 Additive

Durch Zugabe weiterer Komponenten zu einem ternären Mikroemulsionssystem lässt sich das Phasenverhalten in gewünschter Weise beeinflussen und die Hydrophobie bzw. Hydrophilie, sowie die Effizienz des Systems steuern. Die zusätzlichen Komponenten lassen sich in vorwiegend wasserlösliche, öllösliche und amphiphile Komponenten einteilen. Fasst man diese jeweils zu Pseudo-Komponenten zusammen, eignet sich der $T(\gamma)$ -Schnitt, um den Einfluss dieser zusätzlichen Komponente zu bestimmen.

Wasserlösliche Additive

Übliche wasserlösliche Additive sind zum Beispiel Salze, Zucker, Ethylenglykol und Formamid. Insbesondere der Effekt von Salzen auf das Phasenverhalten nichtionischer Tenside wurde intensiv untersucht²². Die unterschiedliche Beeinflussung der Löslichkeit organischer Substanzen in Wasser durch den Zusatz von Salzen führte zur Einteilung der Salze in zwei Klassen. So nimmt bei den meisten Salzen die Wasserlöslichkeit gelöster organischer Substanzen ab, was als sogenanntes „*salting out*“-Phänomen bezeichnet wird. Dementsprechend werden diese Salze lyotrope Salze genannt. Andere Salze wie NaI, NaClO₄, NaSCN üben eine entgegengesetzte Wirkung aus, sie werden als hydrotrope Salze bezeichnet.

Für Anionen kann als Funktion ihrer „*salting out*“-Stärke bei einer gegebenen molaren Konzentration eine Reihenfolge aufgestellt werden. Diese Serie heisst *Hofmeister*-Serie:



Die einzelnen Ionen sind dabei von rechts nach links mit steigendem „*salting out*“-Effekt angeordnet. Die *Hofmeister*-Serie ist universell, hängt nicht von der Natur organischer gelöster Substanzen ab und kann beispielsweise auf Alkohole, nichtionische Tenside, Polymere und Proteine angewendet werden.

Mit dem Zusatz lyotroper Salze, wie NaCl, wird die Kopfgruppe des Tensids weniger stark hydratisiert da das Ion mit den EO-Einheiten des Tensids um das Hydratwasser konkurriert. Die Hydrophilie des nichtionischen Tensids nimmt ab. Die Phasengrenzen verschieben sich als Resultat zu tieferen Temperaturen. Mit dem Zusatz hydrotroper Salze, wie

²² Kahlweit, Lessner et al., 1984; Firman, Haase et al., 1985; Kahlweit, Strey et al., 1985; Kahlweit, Strey et al., 1988; Kahlweit, Strey et al., 1989.

NaClO₄, erzielt man dagegen einen entgegengesetzten Trend und die Phasengrenzen verschieben sich zu höheren Temperaturen. Dabei wird der Salzgehalt durch den Parameter

$$\varepsilon = \frac{m_{NaCl}}{m_{H_2O} + m_{NaCl}} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

definiert.

Nichtionische Additive wie Glycerin²³ und Zucker haben einen analogen Effekt auf das Phasenverhalten von nichtionischen Mikroemulsionssystemen wie lyotrope Salze. So wird z.B. durch die Hydratisierung der Zuckermoleküle die Kopfgruppe des Tensids weniger stark hydratisiert und die Phasengrenzen verschieben sich zu tieferen Temperaturen. Formamid²⁴ dagegen zeigt den entgegengestezte Trend. Dabei wird der Anteil des nichtionischen Additivs (nioAd) durch den Parameter

$$\psi = \frac{m_{nioAd.}}{m_{H_2O} + m_{nioAd.}} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

charakterisiert.

Für die Abbildung der Mikrostruktur von Mikroemulsion mittels Elektronenmikroskopie ist die Zugabe von Glycerin zur wässrigen Phase von großem Interesse. So erhöht Glycerin nicht nur die Viskosität und die Dichte der wässrigen Phase sondern unterdrückt gleichzeitig die Bildung einzelner Eiskristalle beim Einfrieren und somit das Auftreten von Artefakten auf dem Elektronenmikroskopie-Netz.

Öllösliche Additive

Als zusätzliche öllösliche Komponente werden in der Regel andere Öle, wie zum Beispiel polare chlorierte Öle, Ether, Ester oder Triglyceride verwendet. Zur Charakterisierung des Effekts des Öls auf das Phasenverhalten der Mikroemulsion wird das unbekannte Öl als Coöl eingesetzt und das Phasenverhalten wird als Funktion des Coöl-zu-Öl-plus-Coöl-Verhältnisses

$$\beta = \frac{m_{Coöl}}{m_{Öl} + m_{Coöl}} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

untersucht. Die Verschiebung des Phasenverhaltens lässt dann die Einordnung des neuen Öls in ein hydrophiles bzw. hydrophobes und leichtes bzw. schwer zu solubilisierendes Öl zu.

²³ Kahlweit, Strey et al., 1990.

²⁴ Kahlweit, Strey et al., 1991; Schubert and Strey, 1991.

Grenzflächenaktive Additive

Grenzflächenaktive Additive sind alle amphiphilen Komponenten wie andere Tenside²⁵, Alkohole²⁶ oder amphiphile Blockcopolymeren²⁷. Sie werden hier unter dem Begriff Cotensid zusammengefasst. Ihr Anteil wird durch das Verhältnis

$$\delta = \frac{m_{\text{Cotensid}}}{m_{\text{Tensid}} + m_{\text{Cotensid}}} \quad (\text{Gl. 2.7})$$

charakterisiert.

Da sich diese Arbeit hauptsächlich mit der Charakterisierung von Blockcopolymeren sowie deren Einfluss auf das Phasenverhalten beschäftigt, werden im folgenden Abschnitt deren Eigenschaften explizit beschrieben.

2.2 Amphiphile Blockcopolymeren

Polymere sind Makromoleküle, die aus der Polymerisation von kleinen Molekülen (Monomer) entstehen. Der Name Polymer stammt ursprünglich aus der griechischen und bedeutet „aus vielen gleichen Teilen aufgebaut“. Besteht das Polymer nur aus einer Monomerart, wird es Homopolymer genannt.

Blockcopolymeren sind Polymerketten die aus zwei oder mehrere Arten von Monomeren aufgebaut sind, wobei der Block eines Monomers kovalent an einen oder mehrere Blöcke eines oder mehrerer Monomere gebunden sind. Diese Blockcopolymeren können aufgrund der Abfolge der Monomere verschiedene Molekülarchitekturen aufweisen. So existieren beispielsweise Di-, Tri-, und Multi-Blockcopolymeren. Diblockcopolymeren (AB) bestehen aus genau zwei verschiedenen Blöcken eines Monomers. Bei dem Triblockcopolymer (ABC) bezeichnen die Buchstaben in der Klammer die unterschiedlichen Blöcke, jedoch können die Blöcke A und C identisch sein.

Amphiphile Blockcopolymeren sind Blockcopolymeren die aus mindestens einem hydrophilen und einem hydrophoben Block bestehen. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit ihrer Blöcke, besitzen sie einen amphiphilen Charakter und neigen wie niedermolekulare Tenside in selektiven Lösungsmitteln zur Bildung selbst-organisierter Mikrostrukturen. Selektiv bedeutet hier, dass das Lösungsmittel nur für einen Block ein gutes Lösemittel ist.

²⁵ Sottmann, Kluge et al., 2002.

²⁶ Kahlweit, Strey et al., 1991; Strey and Jonstromer, 1992.

²⁷ Jakobs, Sottmann et al., 1999; Jakobs, Sottmann et al., 2000.

Die meisten benutzten hydrophilen Blöcke sind Polyethylenoxid (PEO), und Polyelektrolyte wie Polyacrylsäure (PAA) und Polymethacrylsäure (PMA). Als hydrophobe Blöcke werden Polyethylen (PE), Polyalkylenoxid (PPO, PBO, ...), Polybutadien (PB) oder Polystyrol (PS) verwendet.

2.2.1 Verwendete Blockcopolymere und deren Synthese

In diesem Abschnitt werden die, in dieser Arbeit verwendeten, Blockcopolymere und deren Synthese näher beschrieben.

Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid)

Die Diblockcopolymere des Typs Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) wurden im Forschungszentrum Jülich mittels anionischer Ringöffnungspolymerisation hergestellt. Dabei zeigte sich, dass durch die Erniedrigung der Polymerisationstemperatur und durch die Reduzierung des Metallgehalts in der Alkoholat-Alkohol-Initiatormischung, Nebenreaktionen vermieden und Blockcopolymere mit engerer Molmassenverteilung synthetisiert werden können. So wurden anstatt der gebräuchlichen Kalium- und Natriumalkoholate, Kronether und weiche Gegenionen wie Rubidium-, Cäsium-, oder unterschiedliche Phosphoniumionen verwendet. Die genaue Beschreibung der Synthese findet man in²⁸. Bei der Herstellung der Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) PAO10-PEO10 (PAO = PBO, PHO, POO)-Polymere muss man beachten, dass nur tert-butylalkohol (t-BuO) als Startergruppe verwendet wurde. Auf diese Startergruppe (hier all. „Rest“ genannt) wurde zuerst der hydrophobe PAO-Block polymerisiert und darauf der hydrophile PEO-Block. Im Gegensatz dazu wurde bei den PPO_x-PEO_y Polymeren zuerst der PEO-Block auf der Startergruppe (Rest = DEGME, t-BuO, CH₃O) polymerisiert und darauf der PPO-Block (siehe Struktur in Abb. 2.7).

Diese Blockcopolymere weisen eine ähnliche Struktur auf wie die der C_iE_j-Tenside. Sie bestehen aus einem hydrophoben Poly(alkylenoxid) PAO-Block (analog zu C_i) und einem hydrophilen Poly(ethylenoxid) PEO-Block (analog zu E_j)

²⁸ Allgaier, Willbold et al., 2007.

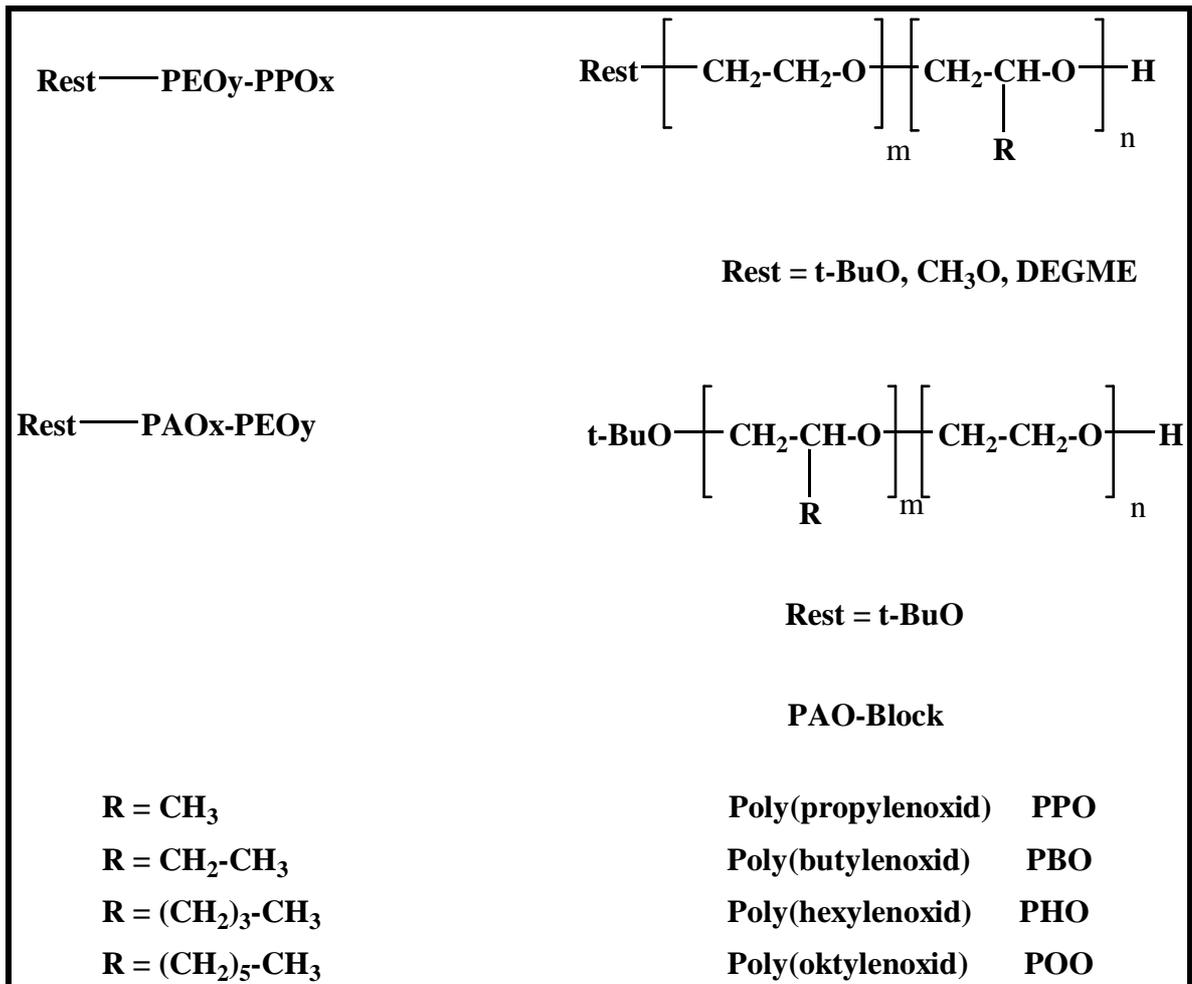


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Struktur der Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) PAO_x-PEO_y-Diblockcopolymeren (aus²⁹). Der hydrophobe Block besteht aus n Poly(alkylenoxid)-Einheiten und der hydrophile Block aus m Poly(ethylenoxid)-Einheiten. Die Indizes x und y geben die Molmasse der einzelnen Blöcke in kg/mol an.

Die PAO-Blöcke werden mit zunehmender Länge des Alkylrests R hydrophober und damit weniger wasserlöslich. So ist PEO vollständig in Wasser löslich, PPO hingegen löst sich bei niedrigeren Temperaturen in Wasser aber wird mit zunehmender Temperatur unlöslich. PBO ist das erste Polymer der PAO-Reihe, das nicht im Wasser löslich ist. Zusätzlich sind PBO und die höheren Homologen PHO und POO in zahlreichen unpolaren Lösungsmitteln sowie in nicht-konventionellen Ölen wie Silikonöl löslich.

In der untenstehenden Tabelle sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der verwendeten Poly(alkylenoxid)-Poly(ethylenoxid)-Polymere zusammengefasst. Darin sind das Molekulargewicht der einzelnen Blöcke, sowie die „end-to-end“-Radien des hydrophilen

²⁹ Allgaier, Willbold et al., 2007. persönliche Mitteilung von J. Allgaier

Blocks in Wasser und des hydrophoben Blocks in *n*-Dekan wiedergegeben. Die Radien wurden für die jeweils entsprechenden Homopolymere in dem jeweiligen Lösemittel ermittelt, näheres findet sich in³⁰.

Tab.1: Physikalische Eigenschaften der verwendeten PAO_x-PEO_y-Blockcopolymere. Darin sind das Molekulargewicht der einzelnen Blöcke sowie die „end-to-end“-Radien³¹ des hydrophilen Blocks in Wasser und des hydrophoben Blocks in *n*-Dekan zusammengefasst.

Polymer	$M_w(\text{PAO})$ [g/mol]	$M_w(\text{PEO})$ [g/mol]	$R_{ee}(\text{PEO})$ in Wasser) [nm]	$R_{ee}(\text{PAO})$ in 1%Dekan [nm]
PPO5-PEO5	5.160	5.250	7.11	6.98
PPO10-PEO10	7.420	9.110	9.79	8.61
PBO10-PEO10	10.600	12.000	11.49	6.22
PHO10-PEO10	9.660	11.150	11.01	5.56
POO10-PEO10	10.050	11.300	11.10	5.07

Amphiphile Triblockcopolymere

Die hier untersuchten Pluronic[®]-Triblockcopolymere ABA bestehen aus zwei identischen hydrophilen Poly(ethylenoxid)-Blöcken A und einem mittleren hydrophoben Block des Typs Poly(propylenoxid) (zur Struktur siehe Abb. 2.8).

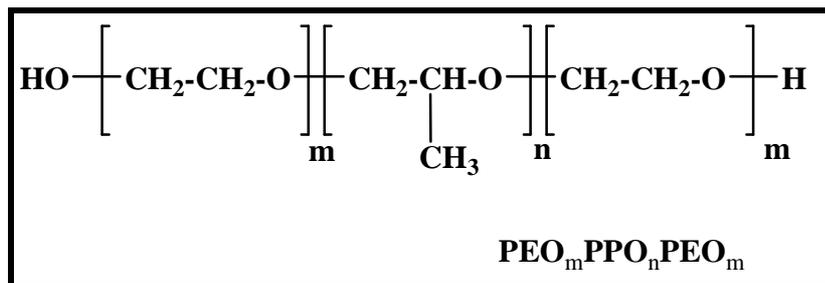


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der Struktur der Pluronic[®]-Triblockcopolymere, bestehend aus zwei hydrophilen Poly(ethylenoxid)-Blöcken (an beiden Enden des Polymermoleküls) und einem hydrophoben Poly(propylenoxid)-Block (in der Mitte). Die Indizes *n* und *m* bezeichnen die Anzahl der Monomereinheiten.

Diese Polymere werden als technische Produkte unter dem Name Pluronic[®] oder Poloxamers von der Firma BASF vermarktet³². Sie sind wasserlöslich und sind in einer

³⁰ Kawaguchi, Imai et al., 1997.

³¹ Kawaguchi, Imai et al., 1997.

³² Schmolka, 1967; Schmolka and Bacon, 1967; BASF Corporation, 1989.

breiten Palette von verschiedenen mittleren Molmassen von ca. 1000 bis ca. 20000 g/mol und verschiedenen Ethylenoxidanteilen von 10 bis 80 Gew.% erhältlich³³. Bei der Herstellung können das Eigenschaft PPO/PEO-Verhältnis, das Molekulargewicht sowie die Reihenfolge der Blöcke beliebig variiert werden. Diese Flexibilität in den molekularen Eigenschaften der Triblockcopolymeren ermöglicht die Herstellung von Polymeren, die nach den Anforderungen der jeweiligen industriellen Anwendung angepasst werden können. Aus diesem Grund haben diese Triblockcopolymeren in den letzten Jahren in vielen Bereichen wie z.B. in der Pharmazie, in Reinigungs- sowie Nahrungsprozessen Anwendung gefunden³⁴.

An dieser Stelle soll auf die von BASF verwendete Nomenklatur der Pluronic[®]-Triblockcopolymeren eingegangen werden. Sie besteht aus einem Buchstaben (F, L, oder P) und einer zwei- oder dreistelligen Zahl. Dabei stellen die Buchstaben den Aggregatzustand des Polymers dar. So steht das F für „flakes“, das L für „liquid“ und das P für „paste“. Die ersten beiden Zahlen sind ein Maß für das Molekulargewicht des PPO-Blocks und die letzte Zahl gibt den Anteil der PEO-Blöcke in Gewichtsprozent an.

In der untenstehenden Tabelle sind der Molekulare Aufbau, die Molmasse (Mw) und der Anteil des hydrophilen Blocks (in Gewichtsprozent) der verwendeten Pluronic[®] dargestellt.

Tab. 2: Molekularer Aufbau, Molmasse (Mw) und Anteil des hydrophilen Blocks (in Gewichtsprozent) der verwendeten Triblockcopolymeren des Typs $PEO_mPPO_nPEO_m$ [aus³⁵].

Polymer	Formel (Monomereinheit)	Mw g/mol	EO Gew. %	M(PEO) g/mol
F108	$PEO_{132}PPO_{50}PEO_{132}$	14600	80	2*5840
F98	$PEO_{118}PPO_{45}PEO_{118}$	13000	80	2*5200
F88	$PEO_{104}PPO_{39}PEO_{104}$	11400	80	2*4560
PE6800	$PEO_{73}PPO_{28}PEO_{73}$	8000	80	2*300
F127	$PEO_{97}PPO_{70}PEO_{97}$	12600	68	2*4284
PE10500	$PEO_{37}PPO_{56}PEO_{37}$	6500	50	2*1625
P65	$PEO_{20}PPO_{30}PEO_{20}$	3400	50	2*850
PE 9400	$PEO_{21}PPO_{48}PEO_{21}$	4600	40	2*920

³³ Alexandridis, 1997.

³⁴ Lundsted and Schmolka, 1976; Schmolka, 1982.

³⁵ BASF Corporation, 1989.

P84	PEO ₁₉ PPO ₄₃ PEO ₁₉	4200	40	2*840
PE 6400	PEO ₁₃ PPO ₃₀ PEO ₁₃	2900	40	2*580
L64	PEO ₁₃ PPO ₃₀ PEO ₁₃	2900	40	2*580
P123	PEO ₂₀ PPO ₇₀ PEO ₂₀	5750	30	2*863
PE 4300	PEO ₆ PPO ₂₁ PEO ₆	1750	30	2*263
PE 9200	PEO ₈ PPO ₅₀ PEO ₈	3650	20	2*365
PE 6200	PEO ₆ PPO ₃₄ PEO ₆	2450	20	2*245
L62	PEO ₆ PPO ₃₄ PEO ₆	2500	20	2*250
L121	PEO ₅ PPO ₇₀ PEO ₅	4700	10	2*235
PE 10100	PEO ₄ PPO ₅₄ PEO ₄	3500	10	2*175
PE 8100	PEO ₃ PPO ₄₀ PEO ₃	2600	10	2*100
L61	PEO ₂ PPO ₃₀ PEO ₂	2000	10	2*100
PE6100	PEO ₂ PPO ₃₀ PEO ₂	2000	10	2*100
PE 3100	PEO ₁ PPO ₁₅ PEO ₁	1000	10	2*50

2.2.2 Binäres System H₂O - Pluronic[®]

Wie schon erwähnt bestehen amphiphile Blockcopolymere aus einem hydrophilen und hydrophoben Block. Aufgrund dieses Aufbaus bilden sie, genauso wie niedermolekulare Tenside, in selektiven Lösungsmitteln selbstorganisierte Aggregate wie Mizellen, Vesikel oder lyotrope Mesophasen³⁶. Die Dimension dieser Strukturen liegt im Nanometerbereich. Die Selbstorganisation ist hauptsächlich durch die hydrophoben Wechselwirkungen sowie durch Packungsphänomene kontrolliert³⁷.

Mizellbildung

Die Mizellbildung von Blockcopolymeren ist ein wichtiger Prozess in vielen industriellen Anwendungen und wurde daher mittels verschiedener Methoden eingehend untersucht³⁸. Bei kleineren Konzentrationen sind die Blockcopolymere monomer im Wasser gelöst. Erhöht man die Konzentration des Blockcopolymeren, fangen sie ab einer bestimmten Konzentration, der sogenannten kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) an zu aggregieren und bilden Mizellen. Diese Mizellen besitzen eine Kern-Schale Struktur³⁹. Der Kern

³⁶ Glatter, Scherf et al., 1994; Wanka, Hoffmann et al., 1994; Alexandridis, 1996.

³⁷ Rosen, 1989; Wanka, Hoffmann et al., 1990; Evans and Wennerström, 1994.

³⁸ Almgren, Brown et al., 1995; Mortensen, 1996.

³⁹ Goldmints, vonGottberg et al., 1997; Liu, Chen et al., 1998.

besteht hauptsächlich aus den hydrophoben PPO-Blöcken und die Schale aus den hydratisierten PEO-Blöcken. Die Mizellbildung findet im Gegensatz zu niedermolekularen Tensiden bei sehr kleinen Konzentrationen und über einen breiten Konzentrationsbereich statt. So liegt die cmc von niedermolekularen Tensiden bei 10^{-3} bis 1 mol/l während man für Blockcopolymere eine cmc von 10^{-9} - 10^{-4} mol/l findet⁴⁰. Allerdings stimmen die für Blockcopolymere veröffentlichten Werte der cmc, auch bei Proben gleicher Quelle nicht überein. Dies liegt wahrscheinlich an den in dem Blockcopolymeren häufig vorhandenen hydrophoben Verunreinigungen (Diblockcopolymere), die von Charge zu Charge variieren, sowie an der Molmassenverteilung der einzelnen Blöcke.

Neben der Konzentration spielt insbesondere bei den Triblockcopolymeren des Typs $\text{PEO}_m\text{PPO}_n\text{PEO}_m$ auch die Temperatur eine wichtige Rolle bei der Mizellbildung. Unterhalb einer gewissen Temperatur bilden diese Blockcopolymere keine Aggregate. Diese Temperatur wird analog der Konzentration kritische Mizellbildungstemperatur (cmt) genannt. Knapp oberhalb der cmt werden kugelförmige Mizellen und bei höheren Temperaturen zylindrische Mizellen gebildet. Die Temperaturabhängigkeit der Mizellbildung wurde mittels verschiedener Methoden systematisch untersucht⁴¹. So wurde gefunden, dass die cmc mit zunehmender Temperatur stark abnimmt⁴². Für das Pluronic[®]-Polymer F127 ($\text{PEO}_{97}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{97}$) findet man bei 10°C die cmc bei 1.75 Gew. %. Wird die Temperatur auf 30°C erhöht sinkt sie auf 0.008 Gew.% ab. Gleichzeitig nimmt die Größe der Mizellen, die Aggregationszahl, der Anteil der Polymermoleküle in den Mizellen und der hydrodynamische Radius zu. Dieser Trend ist auf die Löslichkeit der PEO- und PPO-Blöcke in Wasser zurückzuführen. Bei niedrigeren Temperaturen sind beide Blöcke im Wasser vollständig löslich. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit des PPO-Blocks im Wasser stärker ab als die der PEO-Blöcke, was zur Aggregation des Blockopolymers in Mizellen führt. Des Weiteren wurde gefunden, dass die cmc exponentiell und die cmt linear mit zunehmender PPO-Blocklänge abnehmen⁴³.

Außerdem wurde festgestellt, dass der Zusatz von Additiven wie Salz⁴⁴, kurzkettigen Alkoholen⁴⁵, Formamid⁴⁶ oder Nicht-Elektrolyten wie Harnstoff⁴⁷ das Aggregationsverhal-

⁴⁰ Forster, 1997.

⁴¹ Almgren, Alsins et al., 1991; Linse and Malmsten, 1992; Wanka, Hoffmann et al., 1994.

⁴² Zhou and Chu, 1988; Zhou and Chu, 1988; Bohorquez, Koch et al., 1999.

⁴³ Alexandridis and Hatton, 1995.

⁴⁴ Alexandridis and Holzwarth, 1997; Jorgensen, Hvidt et al., 1997.

⁴⁵ Alexandridis, Ivanova et al., 2000; Ivanova, Lindman et al., 2000.

⁴⁶ Caragheorgheopol, Bandula et al., 1997.

⁴⁷ Alexandridis, Athanassiou et al., 1995.

ten sowie die Gelbildung der Blockcopolymerlösung stark beeinflussen können. Wie nach der *Hofmeister*-Serie (Kap. 2.1.6, Seite 19) schon bekannt ist, wirken auch hier Alkalimetallhalogenide als Strukturbildner. Die PPO- sowie die PEO- Blöcke werden stark dehydriert und sowohl die cmc als auch die cmt nimmt in der Reihenfolge $F^- > Cl^- > Br^-$ und $Na^+ > K^+ > Li^+$ ab. Salze wie NaI und NaSCN, kurzkettige Alkohole und Harnstoff reagieren als Strukturbrecher und haben den entgegengesetzten Effekt.

Phasendiagramme

Als Funktion der Temperatur und der Blockcopolymerkonzentration wird hier exemplarisch das Phasenverhalten dreier binärer Systeme des Typs Wasser - $PEO_mPPO_nPEO_m$ diskutiert. Dabei sind die Pluronic[®]-Triblockcopolymeren so ausgewählt worden, dass man den Effekt der Polymermolmasse sowie der chemischen Zusammensetzung auf das Phasenverhalten erkennen kann.

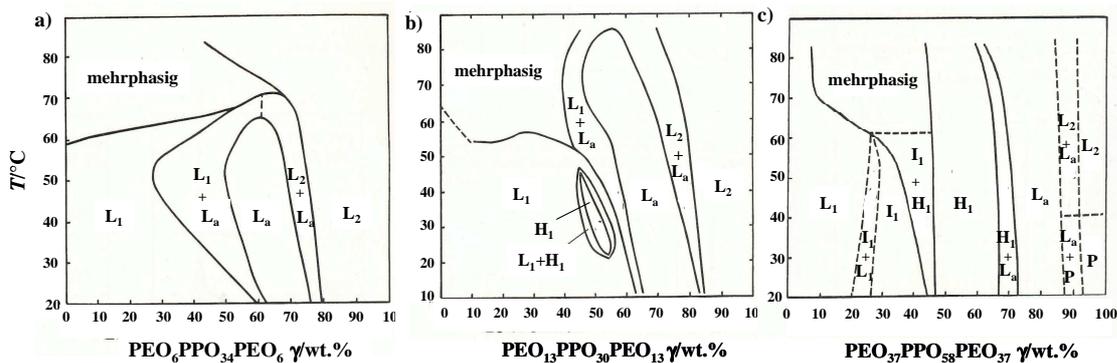


Abb. 2.9: Phasendiagramme der binären Systeme von Wasser - $PEO_6PPO_{34}PEO_6$ (PE6200) a); Wasser - $PEO_{13}PPO_{30}PEO_{13}$ (PE6400) b); und Wasser - $PEO_{37}PPO_{58}PEO_{67}$ (PE10500) c). Die Buchstaben stellen die verschiedenen Phasen dar. L_1 = normale Mizellar Phase (mizellar), I_1 = kubische Phase, H_1 = Hexagonale Phase; L_α = Lamellare Phase, L_2 = inverse Mizellar Phase, P = pastös polymerreiche Phase, aus⁴⁸.

Abb. 2.9 zeigt die Phasendiagramme der binären Systeme: a) Wasser - $PEO_6PPO_{34}PEO_6$; b) Wasser - $PEO_{13}PPO_{30}PEO_{13}$; und c) Wasser - $PEO_{37}PPO_{58}PEO_{67}$ ⁴⁹. Man erkennt als Funktion der Temperatur und Polymerkonzentration, dass das Triblockcopolymer in verschiedenen Mikrostrukturen aggregiert. Im System Wasser und $PEO_6PPO_{34}PEO_6$ tritt bei niedrigerer Polymerkonzentration ein Mizellar Bereich (L_1) auf, in dem hauptsächlich die Copolymermoleküle als Unimer im Wasser gelöst sind. Nach der kritischen Mizellbildung (cmc) bilden sich Copolymermizellen aus. Eine lamellare Phase L_α findet man bei höherer

⁴⁸ Alexandridis, Zhou et al., 1996.

⁴⁹ Alexandridis, Zhou et al., 1996.

Polymerkonzentration ($\gamma \geq 57$ Gew.%). Sie besteht aus Polymerdoppelschichten, die das Lösungsmittel voneinander trennt. Sie ist links von einem aus ($L_1 + L_\alpha$) und rechts von einem aus ($L_\alpha + L_2$) bestehenden Koexistenzgebiet umgeben. Diese Koexistenzgebiete sind leicht detektierbar, da die Mischung trüb wird. Bei höheren Polymerkonzentrationen tritt der invers mizellare Bereich L_2 auf. Außerdem erkennt man, dass die Anzahl der flüssig-kristallinen Phasen mit zunehmenden PEO-Anteil und Blockcopolymermolekülmasse ($\text{PEO}_6\text{PPO}_{34}\text{PEO}_6 < \text{PEO}_{13}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{13} < \text{PEO}_{37}\text{PPO}_{58}\text{PEO}_{67}$) zunimmt. So findet man im Phasendiagramm des Systems mit $\text{PEO}_{13}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{13}$ zusätzlich eine hexagonale Insel (H_1). Wird aber gleichzeitig die Anzahl der PPO- und der PEO-Einheiten größer, treten zusätzlich eine kubische (I_1) und eine pastös polymerreiche Phase (P) auf.

Im Allgemeinen sind die Anzahl der Phasen sowie die Aggregation des Triblockcopolymers in verschiedene Mikrostrukturen von der relativen Größe der verschiedenen Blöcke im Blockcopolymermolekül abhängig. Dieser Parameter beeinflusst die Packungssymmetrie und damit die Krümmung des amphiphilen Films. Somit wird die Bildung von sphärischen oder zylindrischen Strukturen bevorzugt, wenn der Volumenbruch des hydrophilen Blocks größer als der des hydrophoben ist. Lamellare Phasen treten auf, wenn die Länge des hydrophoben Blocks in etwa der der hydrophilen Blöcke entspricht.

2.2.3 Binäres System nichtwässriges polares Lösungsmittel - Pluronic®

In vielen Anwendungen ist es wichtig, Wasser vollständig durch nichtwässrige polare Lösungsmittel zu ersetzen. Das Phasenverhalten bzw. die Mizellbildung von niedermolekularen Tensiden wurde beispielsweise in Formamid, N-Methylformamid, Glycerin, Propylenglykol und Ethylenglykol untersucht⁵⁰. Erste Untersuchungen des Aggregationsverhaltens von Blockcopolymeren in Formamid wurden von *Lindmann et al.* durchgeführt⁵¹. Genauso wie in den Systemen niedermolekulares Tensid/Formamid wurde gefunden, dass der Trübungspunkt in Formamid höher als in wässriger Lösung ist. Systematische Untersuchungen von Poly(alkylenoxid)-Blockcopolymeren in Formamid und Formamid/Wasser-Mischungen folgten wenig später⁵². Daraus lässt sich folgen, dass Formamid ein besseres Lösungsmittel für $\text{PEO}_m\text{PPO}_n\text{PEO}_m$ -Blockcopolymere ist als Wasser. So sind die Werte der cmc sowie der cmt größer als die in Wasser. Die Tendenz zur Aggregation der $\text{PEO}_m\text{PPO}_n\text{PEO}_m$ -Blockcopolymere nimmt genauso wie im Wasser mit

⁵⁰ Warnheim, 1997; Zana, 1997.

⁵¹ Samii, Karlstrom et al., 1990; Samii, Karlstrom et al., 1991.

⁵² Alexandridis and Yang, 2000; Yang and Alexandridis, 2000.

steigender Temperatur zu. Dabei ist der Gyrationradius der Unimere größer, der Radius der Mizellen sowie die Aggregationsnummer kleiner als die in Wasser.

2.2.4 Ternäres System Wasser - p-Xylol - Pluronic®

Wird zu dem binären System H₂O - Pluronic®-Polymer noch eine dritte Komponente zugegeben, die mit Wasser nicht mischbar ist und in der sich das Blockcopolymer selektiv lösen kann, treten bei konstanter Temperatur als Funktion der Zusammensetzung neben den in binären Systemen gefundenen Strukturen noch eine Reihe von weiteren inversen lyotropen flüssigkristallinen Phasen auf. Dabei werden als dritte Komponente häufig para-Xylol (p-Xylol)⁵³ oder auch andere hydrophobe Lösungsmittel wie Butanol oder Propylenglykol⁵⁴ eingesetzt.

In Abb. 2.10 ist das Phasendiagramm des ternären System D₂O - p-Xylol - amphiphiles Blockcopolymer PEO₁₉PPO₄₄PEO₁₉ bei $T = 25^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Im System Wasser - Blockcopolymer findet man mit steigender Blockcopolymerkonzentration die mizellare Phase L₁, die kubische Phase I₁, die normale hexagonale Phase H₁, sowie eine bikontinuierliche kubische Phase V₁. Bei einer weiteren Erhöhung der Blockcopolymerkonzentration erhält man dann eine größt- ausgedehnte lamellare Phase (L_α), die sich bis zu 15 Gew. % p-Xylol erstreckt, und wie die hexagonale Phase eine optische Anisotropie aufweist. Im System p-Xylol - Blockcopolymer erstreckt sich über den gesamten Konzentrationsbereich eine invers mizellare L₂-Phase, in der die Blockcopolymermoleküle monomer in p-Xylol gelöst sind. In dieser Phase wird die Mizellbildung durch die Zugabe von Wasser induziert. Im Dreikomponentensystem treten zwischen der lamellaren (L_α)- und die invers mizellare (L₂)-Phase mit steigender p-Xylol-Konzentration die invers kubisch bikontinuierliche Phase V₂, gefolgt von einer invers hexagonalen Phase H₂ und einer invers kubischen Phase I₂ auf.

⁵³ Alexandridis, Olsson et al., 1998.

⁵⁴ Ivanova, Lindman et al., 2000.

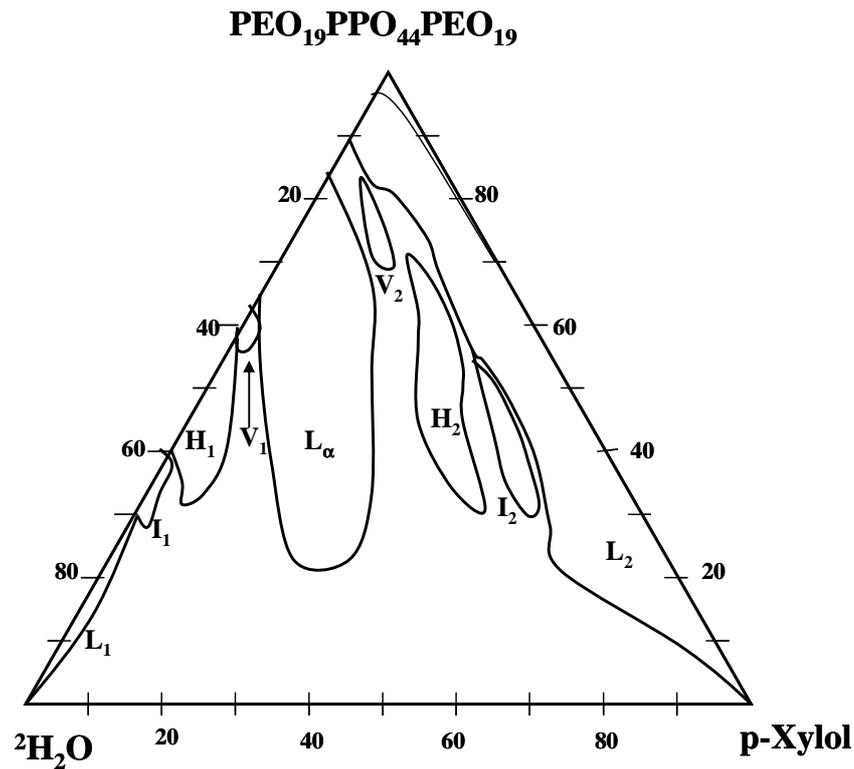


Abb. 2.10: Phasendiagramm des ternären Systems D₂O - p-Xylol - Pluronic[®]-Triblockcopolymer PEO₁₉PPO₄₄PEO₁₉ bei 25°C⁵⁵. Auf der Wasser - Blockcopolymer- Seite findet man mit steigender Blockcopolymerkonzentration die Phasen L₁, I₁, H₁, V₁, L_α, V₂, L₂. Entlang der Öl - Blockcopolymer- Seite streckt sich die L₂-Phase. Die Buchstaben stellen die verschiedenen Phasen dar. L₁ = isotrope wasserreiche (mizellar)-, I₁ = kubische (o/w)-, H₁ = hexagonale-; V₁ = kubisch bikontinuierlich-; L_α = lamellare-, V₂ = invers kubisch bikontinuierliche(w/o)-; H₂ = invers hexagonale-, L₂ = isotrope polymerreiche Phase.

Das isotherme Phasenverhalten des Systems D₂O - p-Xylol - amphiphiles Blockcopolymer PEO₁₉PPO₄₄PEO₁₉ weist somit ein reichhaltiges Phasenverhalten auf als die meisten ternären Tensidsysteme. Diese Reichhaltigkeit ist auf die Symmetrie des Blockcopolymers zurückzuführen. Es wurde außerdem gefunden⁵⁶, dass sich Öl-in-Wasser-Strukturen ausbilden wenn die Anzahl an hydrophilen Polymerblöcke (m) größer als die der hydrophoben Polymerblock ist, bilden. Inverse Strukturen (um die hydrophile Komponente gekrümmte Strukturen) bilden sich dementsprechend wenn die Anzahl an hydrophoben Polymerblöcken größer als die der hydrophilen Polymerblöcke ist. Theoretische Ansätze, die solche ternäre Systeme beschreiben wurden bereits entwickelt. So wurde beispielsweise das Phasenverhalten des Systems Wasser - p-Xylol - PEO₁₃PPO₃₀PEO₁₃ von *Xu et al.*

⁵⁵ Alexandridis, Olsson et al., 1998.

⁵⁶ Svensson, Olsson et al., 2000.

berechnet⁵⁷.

Alle Mikrostrukturen, die in den Blockcopolymer-Lösungen auftreten können, sind in Abb. 2.11 dargestellt⁵⁸. Dabei sind die PPO-Blöcke fett markiert. Die blauen bzw. gelben Domänen repräsentieren das Wasser bzw. das Öl. Von links nach rechts und oben nach unten findet man mit zunehmender Blockcopolymer-Konzentration die Phasen L_1 , I_1 , H_1 , V_1 , L_α , V_2 , H_2 , I_2 , L_2 .

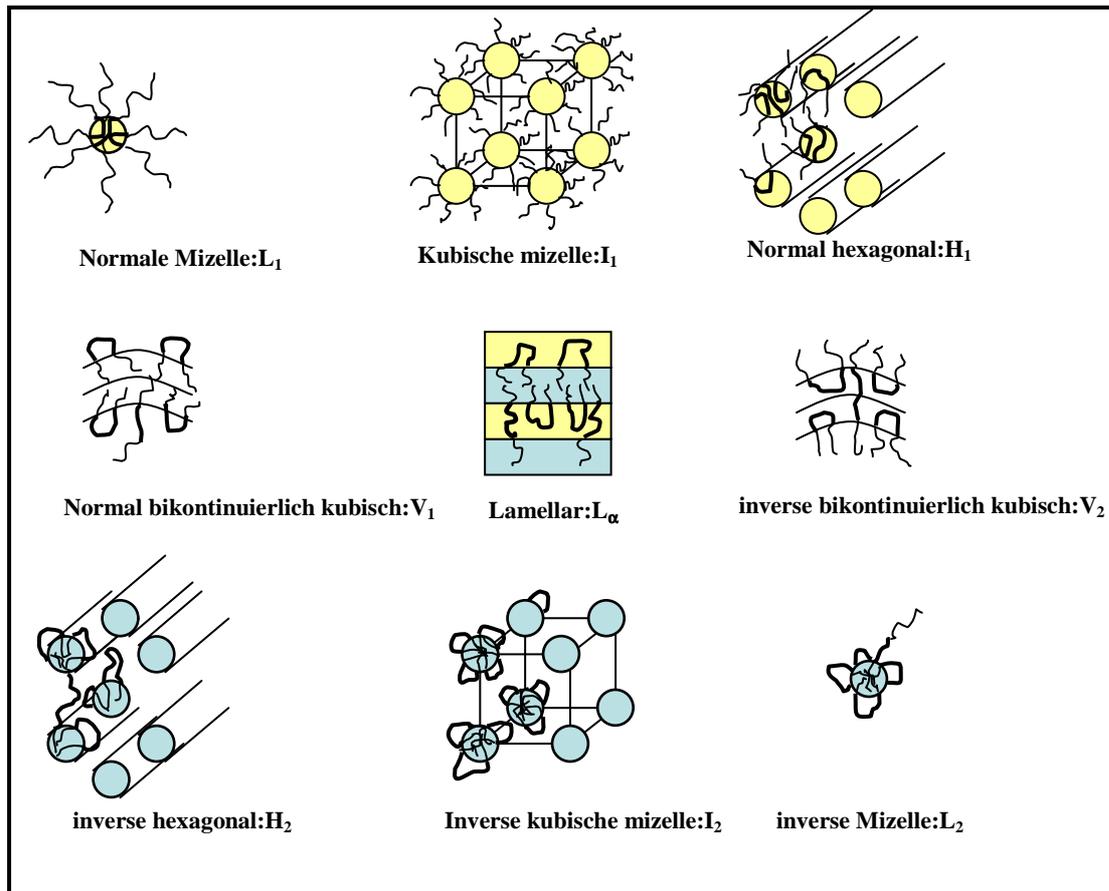


Abb. 2.11: Schematische Darstellung aller Mikrostrukturen, die in dem binären System H_2O - Blockcopolymer bzw. in dem ternären H_2O - Öl - Blockcopolymer vorkommen können⁵⁹. Dabei sind die PPO-Blöcke fett dargestellt. L_1 steht für isotrope wasserreiche- (mizellar), I_1 = kubische (o/w)-, H_1 = Hexagonale-, V_1 = bikontinuierlich kubische-, L_α = lamellare-, V_2 = inverse bikontinuierlich kubische- (w/o)-, H_2 = inverse hexagonale, L_2 = isotrope polymerreiche Phase.

2.2.5 Blockcopolymer/Tensid-Mischungen in Wasser

Blockcopolymer/Tensid-Mischungen in Wasser spielen in vielen industriellen Anwendungen wie z.B. im Bereich Kosmetik, Pharmazie, Nahrungsmittel-, oder Reinigungsmittel

⁵⁷ Guo, Hou et al., 2002.

⁵⁸ Svensson, 2000.

⁵⁹ Svensson, 2000.

eine wichtige Rolle. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über das Verhalten von Di- und Triblockcopolymer/Tensid-Mischungen in verdünnten wässrigen Lösungen dargestellt. Das Verhalten von Polymer/Tensid-Mischungen bei höheren Polymerkonzentrationen⁶⁰ wird hier nicht behandelt.

Im Falle von Diblockcopolymeren konnte *Bronsted et al.*⁶¹ zeigen, dass bei der Zugabe der ionischen Tenside Natriumdodecylsulfat (SDS) bzw. Cetylpyridiniumchlorid (CPC) zu einer wässrigen Lösung von Polystyrol-b-Poly(ethylenoxid) (PS-PEO), verschiedene Mischaggregate ausgebildet werden können. Diese Mischaggregate nannten sie Mischmizellen, mizellare Cluster und supermizellare Aggregate. Werden zu einer mizellaren Lösung von Polybutadien-b-Polyethylenoxid (PB-PEO) ionische⁶² oder nichtionische Tenside⁶³ hinzugefügt, so findet man einen Übergang zu sphärischen Mizellen.

Eine Reihe von Untersuchungen, die sich mit dem Einfluss von Tensiden auf Triblockcopolymere des Typs $PEO_mPPO_nPEO_m$ befassten, zeigte, dass alle Tenside (ionische⁶⁴ und nonionische⁶⁵) stark mit dem Polymer wechselwirken. So findet man unabhängig vom benutzten Blockcopolymer ähnliche Ergebnisse. Bei Temperaturen unterhalb der cmt liegen die Blockcopolymere als Unimer vor. Oberhalb der cmt bilden sich mit zunehmender Tensidkonzentration Mischmizellen. Durch die Zugabe von Tensid, wird die Aggregationstemperatur erhöht. Mit zunehmender Tensidkonzentration verschwinden die Blockcopolymer- Mizellen zugunsten von Polymer/Tensid- Mischaggregaten mit kleinerer Größe. Dabei nimmt die Anzahl der Blockcopolymermoleküle in diesen Mischaggregaten ab, während die Anzahl der Tensidmoleküle zunimmt. Diese Mischaggregate werden bei höherer Tensidkonzentration, so klein, dass sie jeweils nur noch ein Blockcopolymermolekül enthalten.

2.3 Amphiphile Blockcopolymere in Mikroemulsionen: „*efficiency Boosting*“

Der weitverbreitete Einsatz von Mikroemulsionen in der Technik scheitert bisher an der zu großen Menge an Tensid, die zur Solubilisierung von Öl und Wasser notwendig ist. Eine

⁶⁰ Zhang and Eisenberg, 1995.

⁶¹ Bronsted, Chernyshov et al., 2001.

⁶² Egger, Nordskog et al., 2000; Nordskog, Egger et al., 2003.

⁶³ Zheng and Davis, 2000.

⁶⁴ Almgren, Vanstam et al., 1991; Hecht and Hoffmann, 1994; Hecht, Mortensen et al., 1995.

⁶⁵ Couderc, Li et al., 2001.

Lösung dieses Problems könnte der von *Strey et al.*⁶⁶ kürzlich entdeckte „*Efficiency Boosting*“-Effekt liefern. Danach kann die Effizienz eines Mikroemulsionssystems schon durch einen vergleichsweise kleinen Zusatz an amphiphilen Blockcopolymer stark erhöht werden. Die eingesetzten amphiphilen Blockcopolymere sind dabei Diblockcopolymere des Typs Poly(ethylenpropylen)-co-Poly(ethylenoxid) (PEP_x-PEO_y)⁶⁷. Die Struktur ist in Abb. 2.12 dargestellt. Die Indizes *x* und *y* geben die molare Masse der einzelnen Blöcke in kg/mol an, *m* und *n* die Anzahl an Monomereinheiten an.

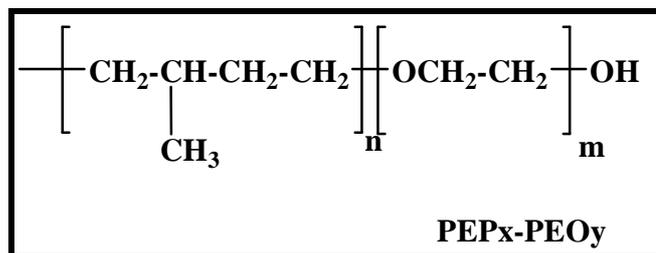


Abb. 2.12: Schematische Darstellung eines amphiphilen Diblockcopolymeren der Zusammensetzung PEP_x-PEO_y. Die Indizes *n* und *m* geben die Anzahl der Monomereinheiten wieder. Die Molmasse der einzelnen Blöcke wird als *x* und *y* in kg/mol angegeben.

Um die Effizienzsteigerung verschiedener Systeme vergleichen zu können, wurde der sogenannte „*Efficiency Boosting*“-Faktor f_B

$$f_B = \frac{\tilde{\gamma}_o - \tilde{\gamma}(1 - \delta)}{\tilde{\gamma}\delta} \quad (\text{Gl. 2.8})$$

eingeführt⁶⁸. Dabei ist $\tilde{\gamma}_o$ die Amphiphil-Konzentration am \tilde{X} -Punkt des Basissystems ohne Polymer, $\tilde{\gamma}$ die Amphiphil-Konzentration am \tilde{X} -Punkt des effizienzgesteigerten Systems und δ der Massenbruch an Polymer bezogen auf die Gesamtmasse an Tensid und Polymer. Der f_B -Wert gibt also an, um wieviel effizienter die Mikroemulsion mit Polymer gegenüber derjenigen ohne Polymer ist. So konnte gezeigt werden, dass der f_B -Wert mit der Polymerkonzentration, mit der Größe des Polymerblocks und mit der Kettenlänge des eingesetzten Öls ansteigt⁶⁹.

Durch den Einsatz von Blockcopolymeren kann man auch die Ausdehnung der lamellaren

⁶⁶ Jakobs, Sottmann et al., 1999; Jakobs, 2001.

⁶⁷ Allgaier, Poppe et al., 1997; Poppe, Willner et al., 1997.

⁶⁸ Jakobs, Sottmann et al., 1999.

⁶⁹ Jakobs, 2001.

Phase steuern. Während bei kleiner Polymerkonzentration die lamellare Phase unterdrückt werden kann, treten bei größerer Polymerkonzentration neben der lamellaren Phase noch lyotrope Mesophasen wie die hexagonale Phasen H_1 und H_2 auf. Die Wahl des Ausgangssystems spielt also eine entscheidende Rolle beim Einsatz von Blockcopolymeren. Ist das Basissystem zu ineffizient ($\tilde{\gamma} = 0.40$) bewirkt das Blockcopolymer keine Effizienzsteigerung, da das Polymer nicht mehr genug Platz hat um sich in die Wasser- und Öl-Domänen der Mikroemulsionssystem einzulagern und deswegen nicht in die Grenzfläche kann.

2.4 Eigenschaften des amphiphilen Film

Die Mikrostrukturierung von komplexen Fluiden wie z.B. Mikroemulsionen lässt sich durch die Krümmung des amphiphilen Films beschreiben⁷⁰. Dieser Film wird dabei als dünne Platte betrachtet⁷¹. Um die lokale Krümmung dieser Platte zu definieren, werden zwei Hauptkrümmungsradien $r_1 = 1/c_1$ und $r_2 = 1/c_2$, die umgekehrt proportional zu den Hauptkrümmungen c_1 und c_2 sind, eingeführt.

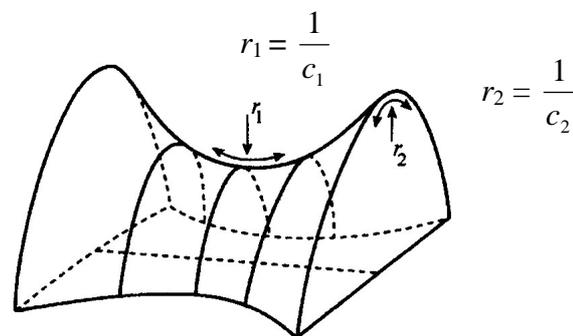


Abb. 2.13: Schematische Darstellung einer Sattelpunktstruktur. Eingezeichnet sind die Krümmungsradien r_1 und r_2 ⁷².

Die in Abb. 2.13 dargestellte Sattelpunktstruktur, die eine bikontinuierliche Struktur repräsentiert, zeigt beispielhaft die Definition der lokalen Krümmung über die Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 .

Dabei gibt das Vorzeichen der Hauptkrümmungen die Richtung der Krümmung an. Im Allgemeinen wird der amphiphile Film durch seine mittlere Krümmung

⁷⁰ Strey, 1994.

⁷¹ Helfrich, 1973..

⁷² Evans and Wennerström, 1994.

$$H = \frac{1}{2} (c_1 + c_2) \quad (\text{Gl. 2.9})$$

und seine *Gaußsche* Krümmung

$$K = c_1 c_2 \quad (\text{Gl. 2.10})$$

definiert. Definitionsgemäß ist c_i positiv wenn der Tensidfilm sich um das Öl krümmt und negativ wenn es sich um das Wasser krümmt. Für die Hauptkrümmungen c_i und die daraus resultierende Krümmungen H und K gilt im Fall

- von kugelförmigen Tröpfchen: $c_1 = c_2 = r^{-1}$; $H = r^{-1}$ und $K > 0$ mit $r = \text{Radius der Kugel}$
- von zylinderförmige Strukturen: $c_1 = 0$; $c_2 = r_2^{-1}$; $H = \frac{1}{2} c_2$ und $K = 0$
- von Sattelpunktstrukturen: $c_1 = -c_2$; $H = 0$ und $K < 0$
- von lamellaren Strukturen: $c_1 = c_2 = 0$; $H = 0$ und $K = 0$

In Abb. 2.14 ist die Temperaturabhängigkeit der mittleren Krümmung H und der Hauptkrümmungen c_i dargestellt.

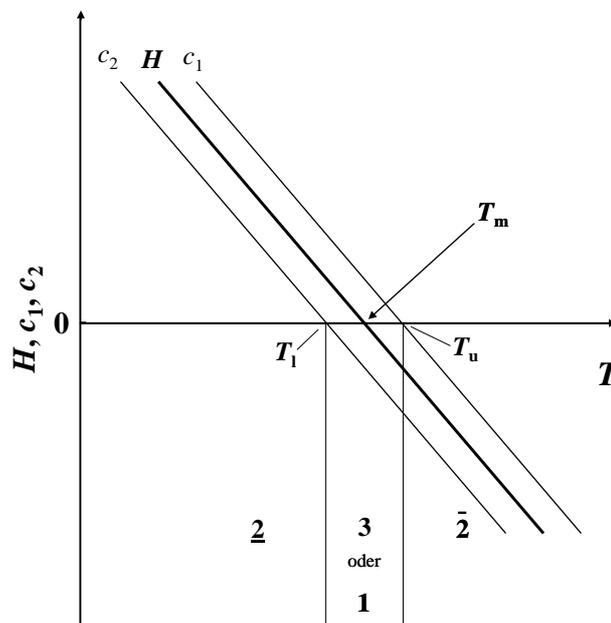


Abb. 2.14: Gang der Krümmungen eines nichtionischen amphiphilen Films mit der Temperatur. Mit Annäherung an das Dreiphasengebiet nehmen sowohl die Hauptkrümmungen c_1 und c_2 als auch die mittlere Krümmung H in erster Näherung linear mit der Temperatur ab, dabei ist die mittlere Krümmung bei $T = T_m$ und $H = 0$. Bei weiterer Temperaturerhöhung wechselt das Vorzeichen der Krümmungen, ihr annähernd linearer Verlauf bleibt erhalten [nach⁷³].

Wie *Strey* durch Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen (SANS-Messungen) am System

⁷³ Strey, 1992.

H₂O - *n*-Oktan - C₁₂E₅ zeigen konnte, variiert die mittlere Krümmung des Tensidfilms linear als Funktion der Temperatur nach $H = c(T_m - T)^{74}$. Aus dem Vorliegen von o/w Zylindern bei T_l mit $c_2(T_l) = 0$ hat er ebenfalls eine lineare Temperaturabhängigkeit nach $c_2 = c(T_l - T)$ und analog $c_1 = c(T_u - T)$ angenommen. In diesen Ausdrücken ist c der Temperaturkoeffizient der Krümmung.

Mit dem in Abb. 2.14 gezeigten Verlauf der Hauptkrümmungen als Funktion der Temperatur kann man die Änderung der Mikrostrukturen verstehen. Bei niedrigen Temperaturen sind die Krümmungen c_i , H und K positiv was für mizellare Strukturen spricht. Der Tensidfilm krümmt sich um das Öl; das bedeutet, dass im Zustand 2 das Öl mizellar in Wasser gelöst ist. Bei Erhöhung der Temperatur sinkt der Wert der Krümmung annähernd linear und es entstehen elongierte Tröpfchen. Bei der Temperatur T_l , an der die Krümmung $c_2 = 0$ wird, werden Zylindrische Strukturen gebildet. Bei Erreichen von $T = T_m$ nimmt H den Wert Null an. Da gleichzeitig $c_1 = -c_2$ gilt, ist die Mittelphase des Dreiphasenzustands bikontinuierlich strukturiert. Mit einer weiteren Temperaturerhöhung nehmen die Krümmungen negative Werte an. Das Tensid krümmt sich um das Wasser und es entstehen Wasser-in-Öl-Mizellen. Im Bereich der einphasigen Mikroemulsion erfolgt diese Variation der Struktur ohne Phasenübergang kontinuierlich. Darüber hinaus findet man flüssigkristalline Phasen mit lamellarer, hexagonaler oder kubischer Mikrostruktur.

Diese Strukturen wurden mit verschiedenen Streumethoden der statistischen und dynamischen Lichtstreuung⁷⁵, der Kleinwinkelneutronen- und Röntgenstreuung⁷⁶ mit NMR

⁷⁴ Strey, 1994.

⁷⁵ Berne and Percora, 1976; Hellweg, Brulet et al., 2000.

⁷⁶ Glatter and Kratky, 1982; Chen, Chang et al., 1990; Strey, 1992.

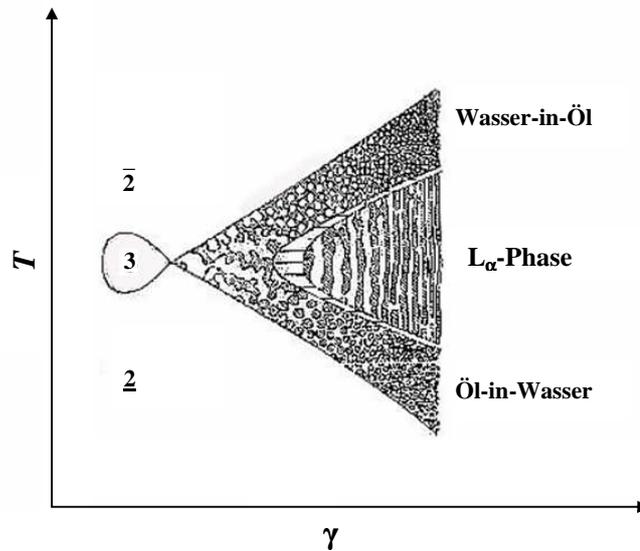


Abb. 2.15: Schematischer $T(\gamma)$ -Schnitt durch das Phasenprisma eines Systems H_2O - Öl - nichtionisches Tensid. Dargestellt sind die Mikrostrukturen im Einphasengebiet, aus⁷⁷. Mit zunehmender Temperatur findet man einen Übergang von Öl-in-Wasser-Strukturen, über lamellare- oder bikontinuierliche Strukturen zu Wasser-in-Öl-Strukturen.

-Selbstdiffusionsmessungen⁷⁸ sowie mittels Transmissionselektronenmikroskopie⁷⁹ charakterisiert. In Abb. 2.15 sind die in Einphasengebiet auftretende Mikrostrukturen in Abhängigkeit von Tensidkonzentration γ und der Temperatur T schematisch dargestellt.

2.4.1 Biegeelastizität des amphiphilen Films

Der amphiphilen Film lässt sich anhand des *Helfrich* 'schen Ansatzes folgendermaßen energetisch beschreiben⁸⁰.

$$H_b = \int dS \left[\frac{\kappa}{2} (c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + \bar{\kappa} c_1 c_2 \right]. \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Diese Gleichung gibt die biegeelastische Energie pro Flächeneinheit eines Films wieder. Dabei stellen S die Fläche des amphiphilen Films, c_1 und c_2 die Hauptkrümmungen und c_0 die spontane Krümmung, die der Film ohne äußere Einflüsse annehmen würde, dar. Die Konstante κ und $\bar{\kappa}$ werden in der Literatur als „*bending modulus*“ und „*saddle play modulus*“ bezeichnet. In der deutschen Literatur sind die Bezeichnungen „*Biegesteifigkeit*“

⁷⁷ Strey, 1992.

⁷⁸ Lindman and Olsson, 1996.

⁷⁹ Jahn and Strey, 1988; Burauer, 2001; Burauer, Belkoura et al., 2003.

⁸⁰ Helfrich, 1973.

und *Gauß'sches Modul*“ verbreitet. Während die Konstante κ die Energie beschreibt, die notwendig ist um die Krümmung des amphiphilen Films, ausgehend von der spontanen Krümmung c_0 zu verändern, beschreibt $\bar{\kappa}$ die Energie, die bei der Topologieänderung notwendig ist.

Dieser Ansatz kann zwar für den Fall dass $c_1 = c_2$, also für Kugeln oder die lamellare Struktur angewendet werden. Er versagt aber bei der Voraussage bikontinuierlicher Strukturen, da er für solche Strukturen keine minimale Energie vorhersagt⁸¹. Um die bikontinuierliche Mikroemulsion zu beschreiben, musste dieser Ansatz erweitert bzw. modifiziert werden. So finden sich in der Literatur unterschiedliche Ansätze⁸² von denen einer die thermischen Fluktuationen des amphiphilen Films berücksichtigt. Lässt man z.B. die thermischen Fluktuationen in der lamellaren Phase zu, so weicht der Wert der Hauptkrümmungen örtlich und temporär von null ab. Bei steigender Amplitude der Fluktuationen bilden sich dadurch Passagen zwischen den Lamellen und es kommt schließlich zur Ausbildung einer bikontinuierlichen Struktur. Diese Fluktuationen lassen sich durch biegeelastische Konstante die von der Domänengröße ξ abhängig sind, beschreiben⁸³. So gilt

$$\kappa(\xi) = \kappa - \frac{\alpha k_B T}{4\pi} \ln \frac{\xi}{v_c / a_c} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

und

$$\bar{\kappa}(\xi) = \bar{\kappa} + \frac{\bar{\alpha} k_B T}{4\pi} \ln \frac{\xi}{v_c / a_c} . \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Hier ist v_c das Volumen eines Tensidmoleküls, a_c die Kopfgruppenfläche des Tensids; $\alpha = 3$ und $\bar{\alpha} = -10/3$.

2.4.2 Einfluss von Blockcopolymeren auf den amphiphilen Film

Amphiphiler Film

Der Einfluss eines Polymers auf den amphiphilen Film ist in erster Linie abhängig von der Art der Wechselwirkungen, die das Polymer mit dem Film eingeht⁸⁴. Liegen repulsive Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und der Oberfläche des amphiphilen Films vor, bildet das Polymer die sogenannte „mushroom“-Konformation (siehe Abb. 2.16a). Bei

⁸¹ Morse, 1994; G. Gomper, 1998.

⁸² Golubovic, 1994; Morse, 1994; Morse, 1997.

⁸³ Peliti and Leibler, 1985; Morse, 1994; Morse, 1997; G. Gomper, 1998.

⁸⁴ Hiergeist and Lipowsky, 1996; Lipowsky, 1997; Lipowsky, Dobereiner et al., 1998.

kleinen Polymerkonzentrationen, findet keine Polymer-Polymerwechselwirkung statt, so dass die Größe des „*mushroom*“ mit der Größe des freien Polymers verglichen werden kann. Es gilt dann

$$R \cong aN^{\nu} . \quad (\text{Gl. 2.14})$$

a stellt dabei die Persistenzlänge des Monomers, N die Anzahl der Monomereinheiten. Der Grössenexponent ν nimmt der Wert $\nu = 1/2$ für ideale Ketten und $\nu = 3/5$ für gute Lösungsmittel⁸⁵ an.

Im Fall attraktiver Wechselwirkungen zwischen Polymer und der Oberfläche des amphiphilen Films liegt das Polymer eher flach auf dem Film („*pancake*“, siehe Abb. 2.16 b), so dass die Grenzfläche zum Polymer gekrümmt ist. Diese Form ist aber wegen der niedrigeren Entropie und der sterischen Abstoßung im Vergleich zum „*mushroom*“ unwahrscheinlich.

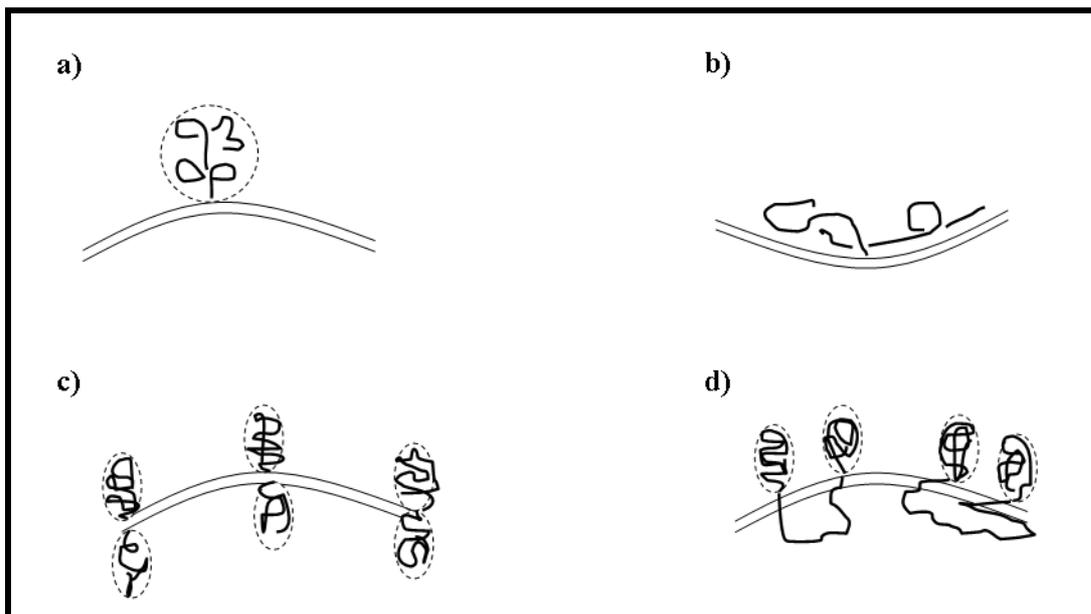


Abb. 2.16: Konformation eines Polymers auf dem amphiphilen Film: „*mushroom*“, a) und „*pancake*“, b). c) und d) zeigen exemplarisch die Konformation eines Diblock- bzw. eines Triblockcopolymers.

Die Konformation in den Abb. 2.16 a) und b) gelten nur für in der Grenzfläche verankerte Homopolymere. Anhand SANS-Messungen mit Kontrast-Variation⁸⁶, wurde bewiesen dass Diblockcopolymere mit repulsiven Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymerblöcken und dem amphiphilen Film gegenüberliegende „*mushroom*“ auf beiden

⁸⁵ Lipowsky, Dobereiner et al., 1998.

⁸⁶ Endo, Allgaier et al., 2000; Endo, Mihailescu et al., 2001.

Seiten der Membran bilden. Für die $\text{PEO}_m\text{PPO}_m\text{PEO}_m$ -Polymere gilt eine „hufeisenförmige“ Anordnung des Polymers in der Grenzfläche als wahrscheinlich. Dabei sind die äußeren hydrophilen Blöcke zur wässrigen Domäne und die lipophilen PPO-Blöcke zur Öldomäne hin ausgerichtet⁸⁷. Abb.2.16 c, d) zeigen diese beiden Anordnungen.

Biegeelastizität

Der Einfluss eines auf der Seite des amphiphilen Films verankerten Polymers auf die biegeelastischen Konstanten wurde von *Hiergeist* und *Lipowsky* berechnet⁸⁸. Daraus ergibt sich, dass die Biegefestigkeit des amphiphilen Films nicht nur von der Größe und Struktur des Blockcopolymers sondern auch von der Bedeckung der Oberfläche des amphiphilen Films durch die Polymerblöcke (Packungsdichte) abhängt. Für Diblockcopolymere gilt⁸⁹.

$$\kappa_{\text{eff}} = \kappa + \frac{k_B T}{12} \left(1 + \frac{\pi}{2}\right) \sigma (R_w^2 + R_o^2) \quad (\text{Gl. 2.15})$$

und

$$\bar{\kappa}_{\text{eff}} = \bar{\kappa} - \frac{k_B T}{6} \sigma (R_w^2 + R_o^2) \quad (\text{Gl. 2.16})$$

Unter Berücksichtigung der thermische Fluktuation, gilt:

$$\kappa_{\text{eff}}(\xi) = \kappa + \frac{kT}{12} \left(1 + \frac{\pi}{2}\right) \sigma (R_w^2 + R_o^2) - \frac{3kT}{4\pi} \ln \frac{\xi}{a} \quad (\text{Gl. 2.17})$$

und

$$\bar{\kappa}_{\text{eff}}(\xi) = \bar{\kappa} - \frac{kT}{6} \sigma (R_w^2 + R_o^2) + \frac{10kT}{12\pi} \ln \frac{\xi}{a} \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Hier sind κ und $\bar{\kappa}$ die biegeelastischen Konstanten der reinen nichtflukturierenden C_{10}E_4 -Membran und $R_{ee,w,o}$ der "end-to-end"-Abstand des jeweiligen Polymerblocks im Wasser bzw. Öl. Die Packungsdichte σ der Polymere ergibt sich aus

$$\sigma = \rho_D t N_A M_w^{-1} \frac{\phi_D}{1 - \phi_D} \approx \rho_D t N_A M_w^{-1} \phi_D. \quad (\text{Gl. 2.19})$$

Dabei ist t die Dicke des amphiphilen Films, M_w das Molekulargewicht der Polymerkette, N_A die Avogadro Konstante, ρ_D die Dichte und ϕ_D der Volumenbruch des Polymers. Diese

⁸⁷ Schmolka, 1977.

⁸⁸ Hiergeist and Lipowsky, 1996.

⁸⁹ Endo, Allgaier et al., 2000.

Gleichungen gelten nur für den Fall einer homogenen Bedeckung d.h. bei kleinen Polymerkonzentrationen. Bei größeren Polymerkonzentrationen werden die Polymer/Polymer-Wechselwirkungen stärker, so dass die biegeelastischen Konstanten κ und $\bar{\kappa}$ hängen nicht mehr linear von der Packungsdichte σ der Blockcopolymeren ab.

Krümmung

Nach *Lipowsky* kann das Polymer nicht nur die Biegefestigkeit sondern auch die spontane Krümmung des amphiphilen Films beeinflussen⁹⁰. In welcher Weise das Polymer die spontane Krümmung beeinflusst hängt davon ab, ob die Wechselwirkung zwischen Polymer und Tensidfilm attraktiv oder repulsiv ist. Ist sie repulsiv, so gilt für die Änderung der mittleren Krümmung

$$\Delta H \sim \frac{T}{\kappa} R_{w,o}. \quad (\text{Gl. 2.20})$$

Dieser Ausdruck lässt sich nach *Gompper* für den Fall des Diblockcopolymeren erweitern⁹¹. So gilt

$$\Delta H = -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{6}} \frac{k_B \tilde{T}}{\kappa_{\text{eff}}(\xi)} \sigma (R_w - R_o). \quad (\text{Gl. 2.21})$$

Stabilität der lamellaren Phase und „Efficiency Boosting“

Die Stabilität der lamellaren Phase hängt von den durch die Fluktuationen verursachten Defekten der Struktur⁹² und damit vom Wert der biegeelastischen Konstante $\bar{\kappa}$ ab. Demzufolge ist die lamellare Phase stabil, wenn für den Tensidmassenbruch

$$\phi_{c,i} \geq \phi_{c,i}^* \exp\left(\frac{2\pi}{\alpha_-} \frac{\bar{\kappa}}{k_B T}\right) \quad (\text{Gl. 2.22})$$

gilt. Dabei ist $\alpha_- = 5/3$ und $\phi_{c,i}^* \approx 1$. Wenn man also zu kleineren Tensidvolumenbrüchen geht, kommt es zur Ausbildung von Passagen zwischen den benachbarten Wasser- und Öldomänen und damit auch zur Ausbildung der bikontinuierlichen Phase. Mit Hilfe von *Monte Carlo* Simulationen, haben *Gompper et al.*⁹³ gezeigt, dass die Stabilität der bikontinuierlichen Phase parallel zur Stabilität der lamellaren Phase läuft. Daher kann die

⁹⁰ Lipowski, 1997; Lipowsky, Dobereiner et al., 1998.

⁹¹ Gompper, Richter et al., 2001.

⁹² Golubovic, 1994; Morse, 1994; G. Gomper, 1998.

⁹³ G. Gomper, 1998.

Gleichung 2-22 auch zur Vorhersage der Stabilität der bikontinuierlichen Phase benutzt werden. Kombiniert man die Gleichungen 2.16 und 2.22 so ergibt sich Gl. 2.23

$$\tilde{\phi}_{c,i} = \tilde{\phi}_{c,i}^0 \exp[-\Xi\sigma(R_w^2 + R_o^2)] \quad (\text{Gl. 2.23})$$

die, den „*efficiency Boosting*“-Effekt des amphiphilen Blockcopolymers in Mikroemulsionen vorhersagt. Hier ist $\tilde{\phi}_{c,i}^0$ der Volumenbruch an Tensid im amphiphilen Film des reinen Systems am Fischschwanzpunkt. Für Ξ ergibt sich ein Wert von $\pi/5$ ⁹⁴. Dieser Betrag wird wie Untersuchungen von *Müller et al.*⁹⁵ gezeigt haben, nur bei gleichmäßiger Polymerbedeckung, erreicht.

⁹⁴ G. Gomper, 1998.

⁹⁵ Müller, 2003.

Der Zusatz einer kleinen Menge Diblockcopolymer des Typs Poly(ethylenpropylen)-co-Poly(ethylenoxid) (PEP_x-PEO_y; x, y geben die Größe der einzelnen Blöcke in kg/mol an) bewirkt eine enorme Effizienzsteigerung in Mikroemulsionssystemen. Dieser von *Jakobs et al.*¹ entdeckte sogenannte „*Boosting*“-Effekt, ermöglicht eine drastische Senkung des Tensidbedarfs und lässt dadurch Mikroemulsionen für viele technische Anwendungen attraktiver erscheinen. Allerdings sind Diblockcopolymere des Typs PEP_x-PEO_y technisch schwierig herzustellen und daher sehr teuer. Daher werden in dieser Arbeit alternative Blockcopolymere deren Herstellungsprozess weniger aufwendig ist auf ihren Einfluss in Mikroemulsionssysteme hin untersucht. Aussichtsreiche Kandidaten sind Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (PAO_x-PEO_y) und die in vielen technischen Anwendungen eingesetzten Pluronic[®]-Triblockcopolymere (PEO_mPPO_nPEO_m; m, n geben die Anzahl an Mononereinheiten an). Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

¹ Jakobs, Sottmann et al., 1999; Endo, Allgaier et al., 2000; Jakobs, 2001.

3 Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (PAOx-PEOy) Diblockcopolymer

Aufgrund ihres ähnlichen molekularen Aufbaus wird zunächst der Einfluss der PAOx-PEOy-Polymere (Strukturformel siehe Abb. 2.7, Seite 23) auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionssystemen gezeigt und diskutiert. Diese Polymere wurden von *Herrn Dr. Allgaier* aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Richter (Forschungszentrum Jülich) synthetisiert und zur Verfügung gestellt. In diesem Kapitel wird zunächst der Einfluss der Polymere auf das Phasenverhalten untersucht. Anschließend werden die Ergebnisse anhand der Beschreibung des Einflusses der Polymere auf den amphiphilen Film diskutiert.

3.1 Phasenverhalten

Den Einfluss der PAOx-PEOy-Polymere auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionssystemen wurden anhand von $T(\gamma)$ -Schnitten durch das Phasenprisma charakterisiert. Untersucht wurden der Einfluss der Variation des Polymeranteils in der Polymer/Tensid-Mischung und der Einfluss der Struktur des hydrophoben Blocks. Zudem wurde untersucht welchen Einfluss das verwendete Öl auf die Effizienzsteigerung des Blockcopolymers hat.

3.1.1 Variation des Polymeranteils δ

Zur Charakterisierung des Effektes, den diese Diblockcopolymer auf das Phasenverhalten haben, geht man von einem gut bekannten System, hier $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$ aus, und ersetzt schrittweise das Tensid durch das zu charakterisierende amphiphile Diblockcopolymer. Die kleine Menge Salz wurde zu dem System zugegeben um die durch eventuell vorliegende ionische Verunreinigungen im Polymer verursachten hydrophoben Wechselwirkungen zu minimieren. Beispielfhaft zeigt Abb. 3.1 den Einfluss des Polymers Poly(butylolenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (PBO10-PEO10) auf das Phasenverhalten des Basissystems.

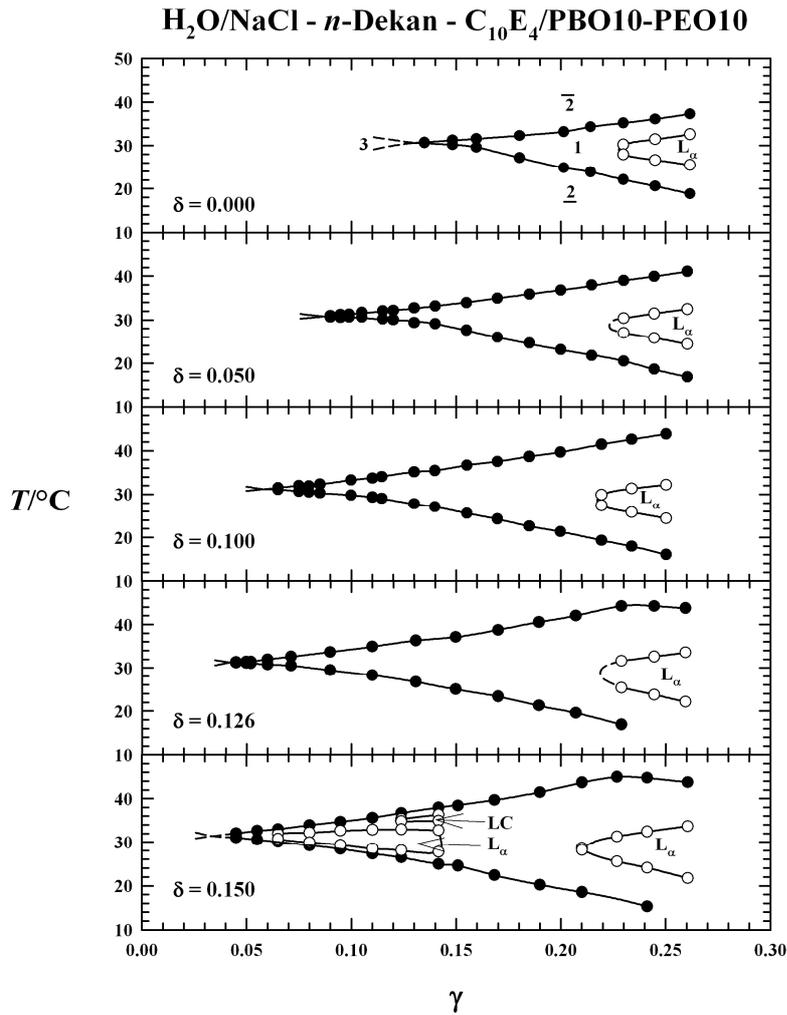


Abb. 3.1: $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PBO10-PEO10 bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und unterschiedlichen δ . Mit steigendem Polymeranteil δ in der Tensid/Polymer-Mischung, nimmt die Effizienz zu. Aufgrund der starken Lichtstreuung bei kleinen Tensidmassenbrüchen in dem System mit $\delta = 0.15$, konnte der \tilde{X} -Punkt nur extrapoliert werden. Außerdem treten im Einphasengebiet zusätzliche flüssigkristalline Phasen wie die lamellare Phase L_α und die sehr wahrscheinlich hexagonale Phase (LC) auf (ungefüllte Symbole).

Das Phasenverhalten des polymerfreien Systems für ein Öl-zu-Wasser-plus-Öl-Verhältnis von $\phi = 0.50$ ist im obersten Phasendiagramm von Abb. 3.1 zu sehen. Darin erkennt man das typische Phasenverhalten eines nichtionischen Tensids. Der \tilde{X} -Punkt dieses Systems ohne Polymer liegt bei einem Tensidmassenbruch von $\tilde{\gamma} = 0.131$ und einer Phaseninversionstemperatur von $\tilde{T} = 30.65$ C. Bei höheren Temperaturen, d.h. oberhalb der Phasengrenze ($1 \rightarrow \bar{2}$) koexistieren eine Wasser-in-Öl-Mikroemulsion und eine Wasser-Exzess-Phase ($\bar{2}$). Entsprechend findet man unterhalb der Phasengrenze ($\underline{2} \rightarrow 1$), d.h. bei tieferen Temperaturen eine Öl-in-Wasser-Mikroemulsion und eine Öl-Exzess-Phase ($\underline{2}$).

Bei Tensidmassenbrüchen von $\gamma \leq 0.23$ tritt im Einphasengebiet eine lamellare Phase L_α auf. Ersetzt man 5 % des Tensids durch das Polymer PBO10-PEO10 ($\delta = 0.05$) so erniedrigt sich der Tensidmassenbruch am Fischschwanzpunkt von $\tilde{\gamma} = 0.131$ auf $\tilde{\gamma} = 0.087$ vor. Dieser Trend setzt sich mit weiterer Zugabe an Polymer fort. So liegt der \tilde{X} -Punkt in dem System mit $\delta = 0.126$ bei $\tilde{\gamma} = 0.042$ und $\tilde{T} = 31.28^\circ\text{C}$. Der \tilde{X} -Punkt hat sich somit im Vergleich zum Ausgangssystem um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.088$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und leicht zu höheren Temperaturen $\Delta\tilde{T} = 0.63^\circ\text{C}$ verschoben. Bis zu diesem Polymermassenbruch bleibt die Lage der lamellaren Phase nahezu unverändert. Bei einer weiteren Erhöhung der Polymerkonzentration auf $\delta = 0.15$, treten zusätzlich bei niedrigeren Tensidmassenbrüchen nebeneinander zwei flüssigkristalline Phase auf. Eine verdünnte lamellare, die sich bis zu kleineren γ -Werten ausdehnt und bei höheren Temperaturen eine flüssigkristalline Phase (LC), die ebenfalls optisch anisotrop ist. Vergleichbare Messungen von Frank *et al.*¹ an den Systemen des Typs $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Dekan} - \text{PEPx-PEOy}$ deuten darauf hin, dass es sich bei dieser flüssigkristallinen Phase um eine invers hexagonal strukturierte Phase (H_2) handelt. Die Phasengrenzen $1 \rightarrow \bar{2}$ und $\underline{2} \rightarrow 1$ konnten aufgrund der starken Streuung (die Probe erscheint optisch trüb und im Durchlicht rot) nur bis zu einem Tensid-plus-Polymermassenbruch von $\gamma = 0.04$ bestimmt und der \tilde{X} -Punkt nur extrapoliert werden. Dabei ist die starke Streuung der Probe nach $I_{\text{scatt}} \propto N(\Delta n)^2 r^3$ zum einen auf die Größen der Öl- und Wasserdomänen und zum anderen auf deren Unterschied im Brechungsindex (Δn) zurückzuführen. Da bei kleineren Tensidmassenbrüchen γ , die Domängengröße zunimmt ($r \propto \gamma^{-1}$), wird die Streuintensität mit abnehmendem γ immer größer. Betrachtet man zudem die Form der Phasengrenzen, so fällt auf, dass sich die obere Phasengrenze $1 \rightarrow \bar{2}$ bei höheren Polymerkonzentrationen ($\delta = 0.126$ und $\delta = 0.15$) verzerrt.

3.1.2 Polymervariation

Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) PAO10-PEO10

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss des hydrophoben Blocks auf die Stärke des "efficiency Boosting"-Effekts und die Temperaturlage des \tilde{X} -Punktes untersucht. Dazu wurde wieder ausgehend vom System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ schrittweise der Anteil

¹ Frank, 2004.

des Polymers in der Polymer/Tensid-Mischung erhöht. Untersucht wurde neben dem bereits gezeigten Einfluss des PBO10-PEO10-Polymers der Einfluss der Polymere Poly(hexylenlenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (PHO10-PEO10) und Poly(oktylenlenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (POO10-PEO10). Bei dieser Variation des hydrophoben Blocks von PBO über PHO zu POO wird der Block zunehmend hydrophober wodurch die Amphiphilie des Blockcopolymer systematisch zunehmen sollte.

Abb. 3.2 zeigt die Phasendiagramme der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PBO10-PEO10}$, PHO10-PEO10 und POO10-PEO10 bei $\phi = 0.50$ und $\epsilon = 0.001$ für δ -Werte zwischen $\delta = 0.00$ und $\delta = 0.15$. Alle drei Systeme zeigen den gleichen Trend. Das Phasenverhalten aller Systeme verschiebt sich mit zunehmendem Anteil des Polymers δ in der Tensid/Polymer-Mischung zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen. Allerdings ist die Effizienzsteigerung bei gleichem Anteil δ des Polymers in der Polymer/Tensid-Mischung für das am wenigsten amphiphile Polymer PBO10-PEO10 am größten, während sie für das amphiphilste Polymer POO10-PEO10 am kleinsten ist. So ist der \tilde{X} -Punkt des Systems mit PBO10-PEO10 bei $\delta = 0.10$ um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.072$ vorgerückt, während sich der \tilde{X} -Punkt des Systems mit POO10-PEO10 bei $\delta = 0.10$ nur um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.029$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen verschoben hat. Außerdem stellt man bei genauer Betrachtung der Phasendiagramme fest, dass die Phaseninversionstemperatur mit steigender Polymerkonzentration, im System mit PBO10-PEO10 leicht zunimmt, in dem System mit PHO10-PEO10 nahezu konstant bleibt und in dem System mit POO10-PEO10 abnimmt. Diese Beobachtungen werden im Abschnitt 3.2 näher diskutiert.

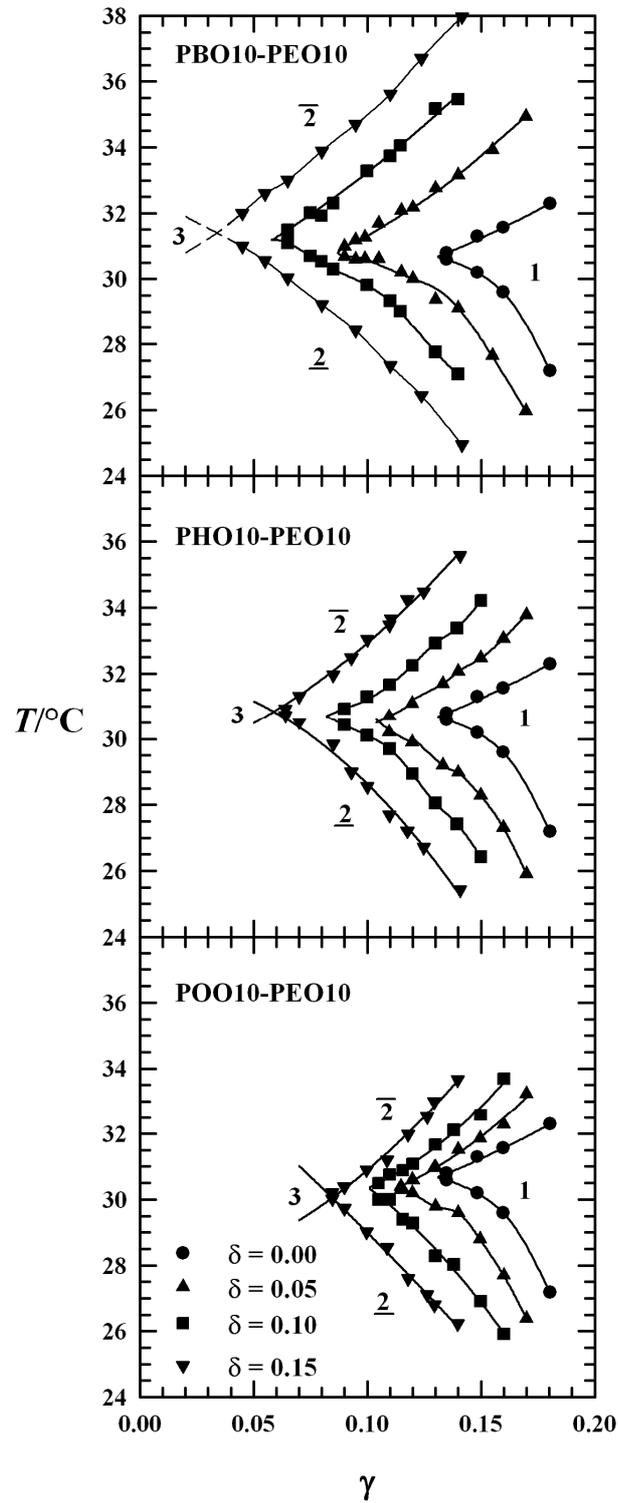
$\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PAO10-PEO10}$


Abb. 3.2: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PAO10-PEO10}$ bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ für $\delta = 0.00$ bis 0.15 . Alle Systeme zeigen mit steigendem Polymeranteil δ in der Polymer/Tensid-Mischung, eine Effizienzsteigerung. Für eine bessere Veranschaulichung wurde der Existenzbereich der lamellaren Phase nicht dargestellt.

Aufgrund der starken Effizienzsteigerung zeigte nur das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PBO10-PEO10}$ bei $\delta = 0.15$ (siehe Abb. 3.1) eine ausgedehnte verdünnte lamellare Phase sowie eine weitere wahrscheinlich invers hexagonal strukturierte flüssigkristalline Phase (H_2), die sich beide bis zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen ausdehnten. Da in den Systemen mit PHO10-PEO10 bzw. POO10-PEO10 der Existenzbereich der verdünnten flüssigkristallinen Phase bei einem Anteil des Polymers in der Polymer/Tensid-Mischung von $\delta = 0.15$ sehr klein ist und weitere flüssigkristalline Phasen nicht auftreten, konnte der Anteil des Polymers in der Polymer/Tensid-Mischung auf $\delta = 0.20$ erhöht werden. Abb. 3.3 a) und b) zeigen die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

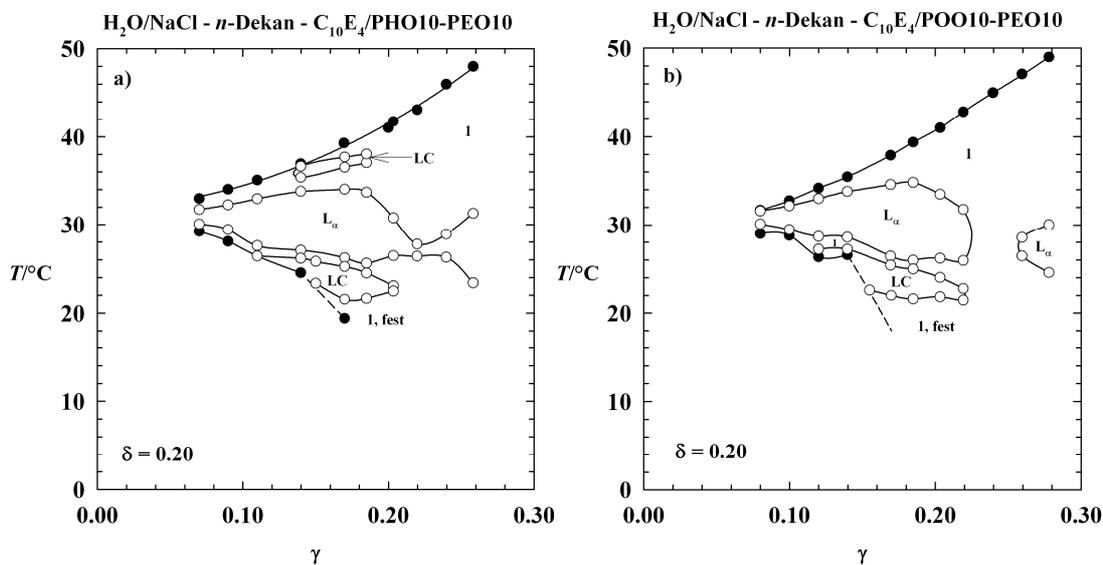


Abb. 3.3: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PAO10-PEO10}$ mit a) PHO10-PEO10 und mit b) POO10-PEO10 bei $\delta = 0.20$, $\phi = 0.50$, und $\varepsilon = 0.001$. Bei diesem höheren Anteil des Polymers in der Polymer/Tensid-Mischung treten zusätzliche flüssigkristalline Phasen (LC) auf.

Bei diesem Anteil des Polymers in der Polymer/Tensid-Mischung ($\delta = 0.20$) induzieren auch die beiden PHO10-PEO10- und POO10-PEO10-Polymere im Phasendiagramm des Mikroemulsionssystems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ eine lamellare Phase, die bis zu kleinen Tensidmassenbrüchen stabil ist und andere flüssigkristalline Phasen (LC). So erkennt man im System mit PHO10-PEO10 (Abb. 3.3 a) eine verdünnte lamellare Phase, die sich mit der, bei höheren Tensidmassenbrüchen auftretenden, lamellaren Phase verbunden hat. Unterhalb und oberhalb dieses Bereichs der koexistierenden lamellaren Phasen treten weitere flüssigkristalline Phasen auf. Diese sind anisotrop und im Vergleich zu der lamellaren Phase viskoser. Wie oben schon erwähnt, deuten vergleichbare Messungen mit Hilfe von

$^2\text{H-NMR}$ ² darauf hin, dass es sich bei der oberhalb der verdünnten lamellaren Phase auftretenden flüssigkristallinen Phase um eine mit invers hexagonaler Struktur (H_2) handelt. Die unterhalb liegende flüssigkristalline Phase besitzt danach eine hexagonale Struktur (H_1). Rechts ist das Phasenverhalten des Systems mit dem Polymer POO10-PEO10, gemessen unter denselben Bedingungen, dargestellt (Abb. 3.3 b). Man erkennt hier, dass die verdünnte lamellare Phase sich noch nicht mit der bei höheren Tensidmassenbrüchen auftretenden lamellaren Phase verbunden hat. Bei niedrigeren Temperaturen, unterhalb der verdünnten lamellaren Phase findet sich eine weitere flüssigkristalline Phase (LC), die mit der unteren Phasengrenze $2 \rightarrow 1$ zusammenstößt und wahrscheinlich von hexagonaler Natur (H_1) ist. Das Phasenverhalten bei kleineren Tensidmassenbrüchen d.h. $\gamma \leq 0.03$ konnte in beiden Systemen nicht ermittelt werden, weil die Proben zu stark streuten. Außerdem treten bei tieferen Temperaturen und höheren Tensidmassenbrüchen hochviskose isotrope Bereiche auf, die auf mizellar kubische Strukturen hindeuten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass neben der Effizienzsteigerung und der Temperaturlage der bikontinuierlichen Mikroemulsionen auch die Stabilisierung der lamellaren Phasen sowie das Auftreten weiterer flüssigkristalline Phasen systematisch von dem Anteil δ des Polymers in der Polymer/Tensid-Mischung und der Art des Polymers abhängen. So findet man im effizienten PHO10-PEO10-System bei $\delta = 0.20$ eine zusammenhängende lamellare Phase während im nicht so effizienten System mit POO10-PEO10 bei $\delta = 0.20$ zwei getrennte lamellare Phasen beobachtet werden. Welche Mesophasen oberhalb und unterhalb der lamellaren Phase auftreten, entscheidet der hydrophile/hydrophobe Charakter des Blockcopolymers. So werden beim symmetrischen Polymer PHO10-PEO10 beide hexagonalen Phasen H_1 und H_2 ausgebildet. Wählt man ein etwas hydrophoberes Blockcopolymer wie POO10-PEO10, verschwindet die hexagonale Phase H_2 wieder. Wird das hydrophilere Blockcopolymer PBO10-PEO10 verwendet, beobachtet man bei $\delta = 0.15$ nur die hexagonale Phase H_2 .

Poly(propylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) PPOx-PEOy:

Das bisher überraschenste Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass das am wenigsten amphiphile Blockcopolymer PBO10-PEO10 die größte Effizienzsteigerung zeigt. Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt der Einfluss des Blockcopolymers Poly(propylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (PPO10-PEO10) auf das Phasenverhalten des

² Frank, 2004.

Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$ untersucht (siehe Abb. 3.4). Wegen der ähnlichen Natur beider Blöcke (kleiner Unterschied in der Hydrophilie bzw. Hydrophobie) kann man annehmen, dass die PPOx-PEOy-Blockcopolymeren einen relativ kleinen amphiphilen Charakter besitzen.

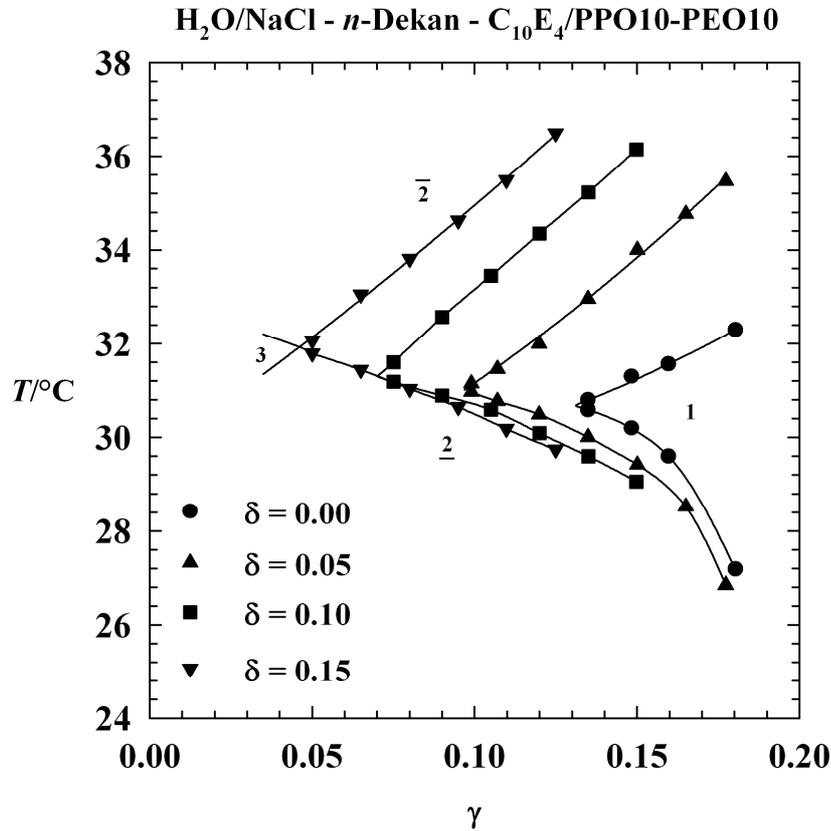


Abb. 3.4: $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PPO10-PEO10}$ bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ für $\delta = 0.00$ bis 0.15 . Mit steigendem Polymeranteil δ in der Tensid/Polymer-Mischung wird das System effizienter und leicht hydrophiler.

Wie man anhand der in Abb. 3.4 gezeigten Phasendiagramme erkennt, wirkt auch das wenig amphiphile PPO10-PEO10-Polymer effizienzsteigernd. So verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt von $\tilde{\gamma} = 0.131$ ($\delta = 0.00$) auf $\tilde{\gamma} = 0.07$ ($\delta = 0.10$). Dieser Trend setzt sich weiter fort. So liegt der \tilde{X} -Punkt in dem System mit $\delta = 0.15$ bei $\tilde{\gamma} = 0.047$ und $\tilde{T} = 31.90^\circ\text{C}$. Der \tilde{X} -Punkt hat sich somit im Vergleich zum Ausgangssystem um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.083$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und leicht zu höheren Temperaturen $\Delta\tilde{T} = 1.25^\circ\text{C}$ verschoben. Betrachtet man die Form und die Lage der Phasengrenzen so fällt auf, dass sich die oberen Phasengrenzen mit steigendem δ zu höheren Temperaturen verschieben, während die unteren Phasengrenzen nahezu aufeinander liegen. Ursache hierfür ist der Einfluss des

Diblockcopolymeren auf die binären Mischungslücken. Während das Blockcopolymer PPO10-PEO10 kein Einfluss auf die untere Mischungslücke des Öl - Tensid-Systems zu haben scheint, verschiebt sich die obere Mischungslücke des Wasser - Tensid-Systems zu höheren Temperaturen.

Der generelle Trend der durch die Zugabe der PAO10-PEO10 sowie der PPO10-PEO10-Blockcopolymeren zum Basissystem $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ erreichten Effizienzsteigerung wird durch die folgenden Abbildungen Abb. 3.5 a) und b) verdeutlicht. Hier sind $\tilde{\gamma}$ (a) und \tilde{T} (b) als Funktion des Polymeranteils δ in der Polymer/Tensid-Mischung aufgetragen.

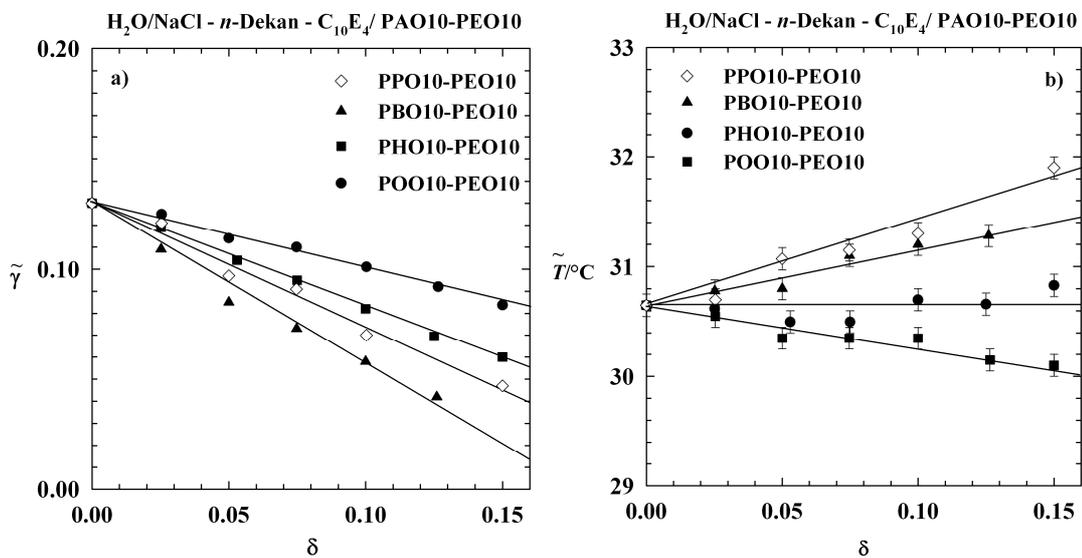


Abb. 3.5: Entwicklung der \tilde{X} -Punkte ausgehend vom System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ bei Zugabe von PAO10-PEO10 Blockcopolymeren. a) $\tilde{\gamma}$ gegen δ : Die größte Effizienzsteigerung bewirkt das PBO10-PEO10-Blockcopolymer. Das amphiphiliste POO10-PEO10 Blockcopolymer die kleinste Effizienzsteigerung. b) \tilde{T} gegen δ : Bei der Zugabe der Diblockcopolymeren PPO10-PEO10 und PBO10-PEO10 verschiebt sich die Phaseninversionstemperatur zu höheren Werten, bei POO10-PEO10 zu niedrigeren Werten und bei PHO10-PEO10 bleibt sie nahezu konstant. Eine quantitative Auswertung unter Berücksichtigung des „end-to-end“-Radius der einzelnen Polymerblöcke in den Lösungsmitteln findet sich in Kap. 3.2.

In Abb. 3.5 a) erkennt man, dass die Effizienzsteigerung (Verschiebung des \tilde{X} -Punktes zu kleineren $\tilde{\gamma}$ -Werten) bei gleichem Anteil δ des Polymeren in der Polymer/Tensid-Mischung von POO10-PEO10 über PHO10-PEO10 zu PBO10-PEO10 stärker wird. So ist wie oben schon erwähnt die Effizienzsteigerung bei gleichem δ für das am wenigsten amphiphile Polymer PBO10-PEO10 am größten während sie für das amphiphiliste Polymer POO10-PEO10 am kleinsten ist. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass neben dem

Polymermassenbruch δ in der Polymer/Tensid-Mischung, die Amphiphilie des Polymers, der „end-to-end“-Radius der Polymerblöcke in den verwendeten Lösungsmitteln und die Konfiguration des Polymerblocks („mushroom“, oder „pancake“) eine Rolle für die Stärke der Effizienzsteigerung spielt.

Um den Einfluss der Diblockcopolymeren auf die Krümmung des amphiphilen Films zu verdeutlichen, wurde außerdem in Abb. 3.5 b) die Phaseninversionstemperatur \tilde{T} als Funktion der Polymerkonzentration δ aufgetragen. Wie man sieht, bewirken die Polymere PPO10-PEO10 und PBO10-PEO10 mit steigendem δ eine Verschiebung der Phaseninversionstemperatur zu höheren Werten. Das Polymer POO10-PEO10 verschiebt die Phaseninversionstemperatur zu tieferen Werten und bei der Zugabe des Polymers PHO10-PEO10 bleibt sie nahezu konstant. Eine Analyse dieses Verhaltens unter Berücksichtigung der Größe der verschiedenen Polymerblöcke in den verwendeten Lösungsmitteln wird im Abschnitt 3.2 präsentiert.

3.1.3 Einfluss des hydrophoben Rests am hydrophilen PEO-Block

Wie üblich bei der Herstellung (Polymersisation) von Blockcopolymeren muss im ersten Reaktionsschritt anhand einer sogenannten „Startergruppe“, in dieser Arbeit als „hydrophober Rest“ bezeichnet, ein aktives Zentrum gebildet werden. Bei der Wachstumsreaktion werden an diese Startergruppe Monomere angelagert. So wurden bei der Herstellung des Polymers PPO5-PEO5 entweder tert-Butylalkohol (t-BuO), Glykolether (Diethylenglykolmonomethylether, DEGME) oder Methanol (MeO) als Startergruppe verwendet. Darauf wurde zuerst das PEO-Monomer angelagert und auf dem PEO-Monomer das PPO³. Um zu überprüfen, ob dieser hydrophobe Rest (R) am hydrophilen PEO-Block das Phasenerhalten des Mikroemulsionssystems beeinflusst, wird im Basissystem H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄, das Tensid C₁₀E₄ teilweise durch das Polymer PPO5-PEO5-R mit unterschiedlichen Resten ersetzt.

In Abb. 3.6 ist der Einfluss der drei Diblockcopolymeren PPO5-PEO5-tBuO, PPO5-PEO5-DEGME zu PPO5-PEO5-OMe auf das Phasenverhalten des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄ bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ für $\delta = 0.005$ (oben), $\delta = 0.10$ (mitte), $\delta = 0.15$ (unten) dargestellt.

³ Persönliche Mitteilung von J. Allgaier

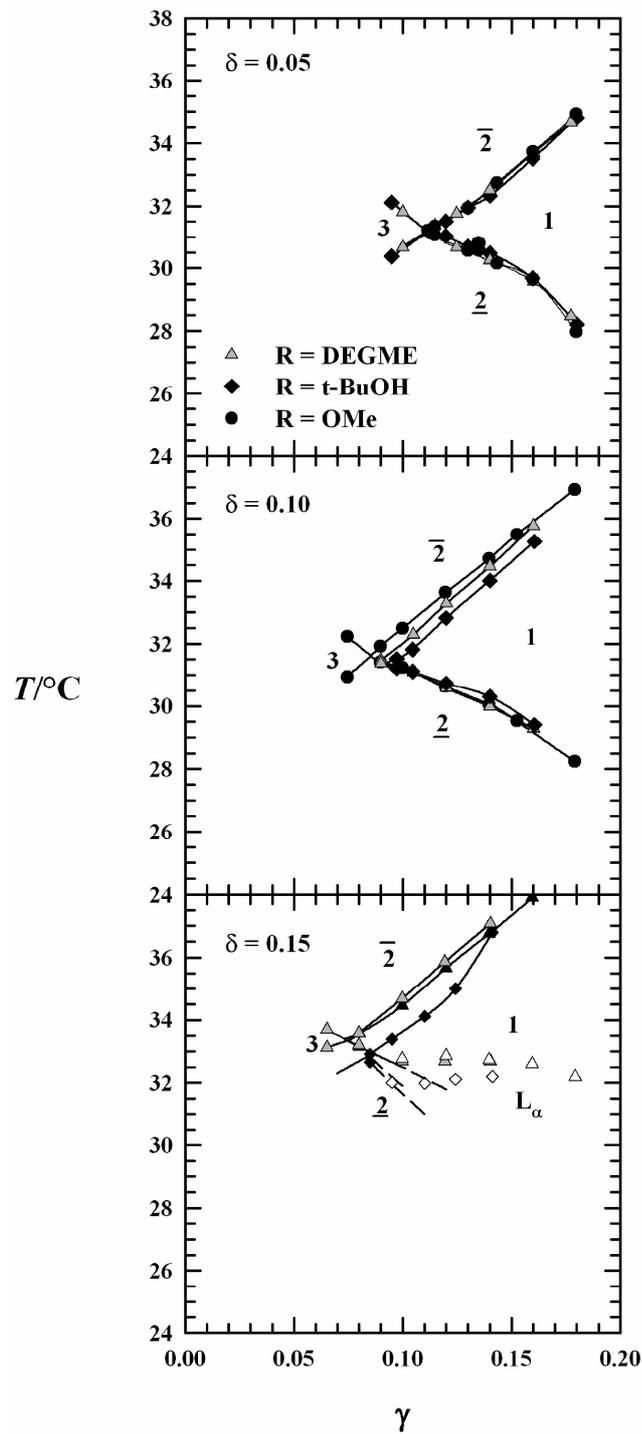
$H_2O/NaCl - n\text{-Dekan} - C_{10}E_4/PP05\text{-}PEO5\text{-}R$


Abb. 3.6: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $H_2O/NaCl - n\text{-Dekan} - C_{10}E_4$ mit PPO5-PEO5-R mit R = DEGME, t-BuO, OMe bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ für $\delta = 0.005$ (oben), $\delta = 0.10$ (Mitte) und $\delta = 0.15$ (unten). Während bei $\delta = 0.05$ der Einfluss aller drei Polymere auf das Phasenverhalten sehr ähnlich ist, nimmt bei $\delta = 0.10$ und $\delta = 0.15$ die Hydrophilie sowie die Effizienz des Systems von R = t-BuO über DEGME zu OMe zu. Bei $\delta = 0.15$ tritt in allen Systemen eine lamellare Phase auf, die bis zu kleinen Tensidmassenbrüchen stabil ist und an die untere Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ anstößt.

Wie in diesen Abbildungen zu sehen ist, liegen die Phasengrenzen sowie die \tilde{X} -Punkte der drei Systeme bei kleinerem Polymeranteil δ in der Polymer/Tensid- ($\delta = 0.05$) aufeinander. D.h. der hydrophobe Rest am hydrophilen PEO-Block des Polymers hat hier keinen Einfluss auf das Phasenverhalten. Erhöht man den Polymeranteil in der Polymer/Tensid-Mischung auf $\delta = 0.10$ nimmt die Effizienz aller drei Systeme weiter zu.

Allerdings ist der Einfluss der drei Polymere auf die Lage der Phasengrenzen, insbesondere der oberen, unterschiedlich. Das Polymer mit dem hydrophobsten Rest PPO5-PEO5-tBuO verschiebt den \tilde{X} -Punkt nur wenig zu höheren Temperaturen ($\tilde{\gamma} = 0.09$ und $\tilde{T} = 31.32^\circ\text{C}$). Verwendet man das Polymer mit dem weniger hydrophoben Rest DEGME liegt der \tilde{X} -Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0.09$ und $\tilde{T} = 31.43^\circ\text{C}$. Den stärksten Einfluss auf das Phasenverhalten hat das Polymer mit dem am wenigsten hydrophoben Rest MeO. Der \tilde{X} -Punkt liegt hier bei $\tilde{\gamma} = 0.085$ und $\tilde{T} = 31.62^\circ\text{C}$. Bei einer weiteren Erhöhung des Polymeranteils in der Polymer/Tensid-Mischung auf $\delta = 0.15$ bleibt der Einfluss der unterschiedlichen hydrophoben Reste am PEO-Block auf das Phasenverhalten erhalten. Während die Polymere mit den Resten DEGME und MeO die obere Phasengrenze weiter zu höheren Temperaturen verschieben ist der Effekt beim hydrophoben t-BuO-Rest deutlich geringer. Außerdem tritt bei diesem Polymermassenbruch $\delta = 0.15$ in der Polymer/Tensid-Mischung in allen Systemen eine lamellare Phase im Einphasengebiet auf, die sich bis zu kleineren Tensidmassenbrüchen verschiebt und an die untere Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ anstößt.

3.1.4 Einfluss der hydrophoben Komponente / des Öls

Das überraschendste an den bisher gezeigten Ergebnissen ist, dass die wenig amphiphilen Blockcopolymer des Typs PPOx-PEOy zumindest zum Teil in die interne Wasser/Öl-Grenzfläche gehen und die Effizienz des verwendeten Tensids steigern. Im Folgenden soll untersucht werden welchen Effekt die hydrophobe Komponente der Mikroemulsion auf die Effizienzsteigerung des PPOx-PEOy-Polymers hat. Dazu wurde im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PPO5-PEO5-DEGME}$, das n -Dekan gegen andere n -Alkane $\text{C}_k\text{H}_{(2k+2)}$ mit $8 \leq k \leq 18$ ausgetauscht. Wie in den Grundlagen schon erwähnt, hängt die Effizienz des pseudo-ternären Basissystems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_i\text{E}_j$ auch von der Kettenlänge des verwendeten Öls ab. So ist das Tensid in der Solubilisierung von Wasser und Öl umso

ineffizienter je länger-kettiger das Öl ist⁴. Zudem verschiebt sich das Phasenverhalten zu höheren Temperaturen.

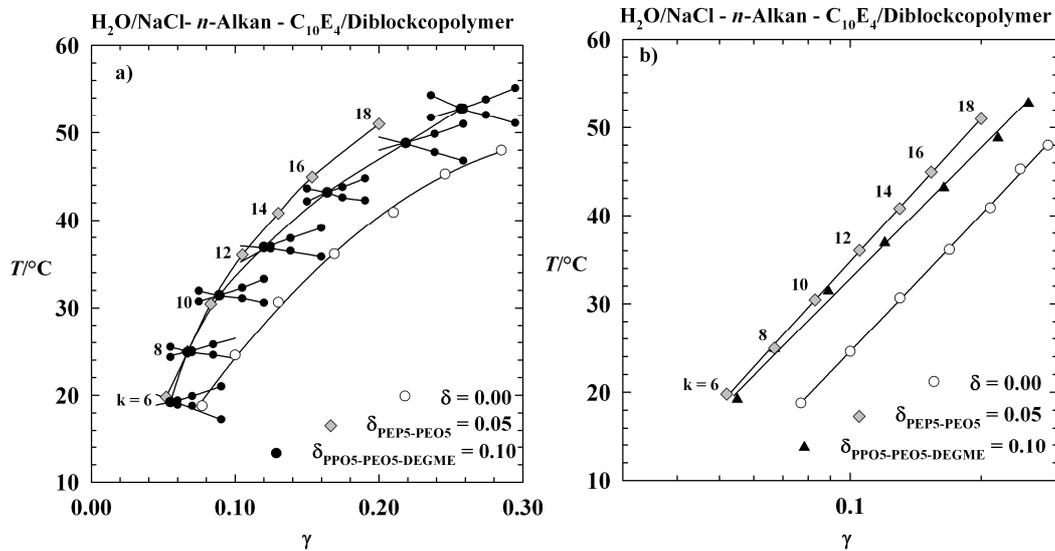


Abb. 3.7: $T(\gamma)$ -Schnitte der Mikroemulsionssysteme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Alkan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PP05-PEO5-DEGME}$ mit ($\delta = 0.10$, gefüllte Kreise) bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$. Vergleichend sind die \tilde{X} -Punkte der polymerfreien Systeme (ungefüllte Kreise) und die der Systeme mit PEP5-PEO5 ($\delta = 0.05$, $\varepsilon = 0.00$, graue Rauten)⁵ dargestellt. Während in Abb. 3.7 a) die Temperatur gegen den Tensidmassenbruch γ aufgetragen ist wird sie in Abb. 3.7 b) als Funktion von $\log \gamma$ gezeigt.

In Abb. 3.7 a) sind die Phasendiagramme der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Alkan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PPO5-PEO5-DEGME}$ bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und $\delta = 0.10$ dargestellt (gefüllte Kreise). Vergleichend sind die \tilde{X} -Punkte der polymerfreien Systeme (ungefüllte Kreise) und die der Systeme mit PEP5-PEO5 [aus⁶] ($\delta = 0.05$, graue Rauten) eingetragen. Für alle Systeme erkennt man mit zunehmender Ölkettenlänge eine Verschiebung der \tilde{X} -Punkte zu höheren Tensidmassenbrüchen und höheren Temperaturen. Außerdem sieht man, dass sowohl das PPO5-PEO5-DEGME als auch das amphiphilere PEP5-PEO5 in allen Systemen eine Effizienzsteigerung bewirken. Will man den Effekt der beiden Polymere quantitativ vergleichen muss man beachten dass der Anteil des Polymers δ in der Polymer/Tensid-Mischung in dem System mit PEP5-PEO5 nur halb so groß ist als in dem System mit PPO5-PEO5-DEGME. So steigert das Polymer PEP5-PEO5 mit $\delta = 0.05$ die Effizienz in Oktan-System genauso stark wie das Polymer PPO5-PEO5-DEGME mit $\delta = 0.10$, nämlich um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.033$. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte die im Vergleich zu dem

⁴ Kahlweit, Strey et al., 1988; Kahlweit, Strey et al., 1993; Kunieda, Nakano et al., 1995.

⁵ Jakobs, 2001.

⁶ Jakobs, 2001.

PEP5-PEO5-Polymer kleinere Amphiphilie des PPO5-PEO5-DEGME-Polymers sein.

Interessant ist zudem die Variation der Effizienzsteigerung mit zunehmender Ölkettenlänge. Während die Effizienzsteigerung durch das Einsetzen des Polymers PPO5-PEO5-DEGME mit zunehmender Ölkettenlänge ungefähr gleich bleibt (Hexan: $\Delta\tilde{\gamma} = 0.022$, Oktadekan: $\Delta\tilde{\gamma} = 0.025$) nimmt sie durch die Verwendung des Polymers PEP5-PEO5 zu (Hexan: $\Delta\tilde{\gamma} = 0.025$, Oktadekan: $\Delta\tilde{\gamma} = 0.085$). Dabei steigt die Phaseninversionstemperatur durch den Einsatz des PPO5-PEO5-DEGME-Polymers an, während sie bei der Verwendung des balancierten PEP5-PEO5-Polymers innerhalb der Fehlergrenze jeweils unverändert bleibt. So verschiebt sich in den Systemen mit PPO5-PEO5-DEGME die Temperatur des \tilde{X} -Punktes bei Hexan geringfügig um $\Delta\tilde{T} = 0.42^\circ\text{C}$ zu höheren Werten, bei Oktadekan jedoch um $\Delta\tilde{T} = 4.78^\circ\text{C}$. Beide mit zunehmender Ölkettenlänge beobachteten Trends, die kleiner werdende Effizienzsteigerung und die stärkere Verschiebung der Phaseninversion zu höheren Temperaturen lassen sich mit einem wahrscheinlich abnehmenden „end-to-end“-Radius des PPO-Polymerblocks in dem immer hydrophober werdenden Lösungsmittel erklären. Ist die Effizienzsteigerung γ proportional zu $(R_{ee}^2(PPO) + R_{ee}^2(PEO))$ und die Krümmung proportional zu $(R_{ee}(PEO) - R_{ee}(PPO))$ ergeben sich beide Trends.

Trägt man für die gleichen Systeme, die γ -Achse logarithmisch auf (Abb. 3.7 b), kann man die relative Effizienzsteigerung ablesen. Man erkennt, dass die Geraden die die \tilde{X} -Punkte der polymerfreien Systeme und der Systeme mit PEP5-PEO5 verbinden fast parallel verlaufen. Die relative Effizienzsteigerung des Polymers PEP5-PEO5 ist danach für alle Systeme gleich. Im Gegensatz dazu hat die Gerade die die \tilde{X} -Punkte der Systeme mit PPO5-PEO5-DEGME verbindet eine kleinere Steigung, so dass die relative Effizienzsteigerung des PPO5-PEO5-DEGME-Polymers mit zunehmender Ölkettenlänge durch den kleiner werdenden „end-to-end“-Radius ($R_{ee}(PPO)$) des PPO-Blocks kleiner wird.

3.2 Diskussion

In diesem Abschnitt sollen die in diesem Abschnitt vorgestellten Messergebnisse zusammengefasst und diskutiert werden. So wird zuerst der Einfluss des Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid)-Polymers PAO10-PEO10 auf das Auftreten der flüssigkristallinen Phasen, die in den Systemen $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - *n*-Dekan - C_{10}E_4 , $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$ bei

$\delta = 0.15$ beobachtet wurden, diskutiert. Um die Effizienzsteigerung der oben genannten Polymere zu quantifizieren wird deren „Boosting“-Faktor f_B berechnet und als Funktion der Kettenlänge des PAO-Monomers aufgetragen. Anschließend wird des Effekts des Polymers auf die Grenzfläche (Effizienzsteigerung, Temperaturverschiebung des \tilde{X} -Punktes) unter Berücksichtigung der „end-to-end“-Radien der einzelnen Polymerblöcke in den Lösungsmitteln quantitativ ausgewertet.

3.2.1 Flüssigkristalline Phasen

Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, bewirkt die Zugabe eines amphiphilen Blockcopolymeres des Typs Poly(alkylenoxid)₁₀-co-Poly(ethylenoxid)₁₀ eine Effizienzsteigerung des Basissystems sowie bei höheren Polymermassenbrüchen δ in der Polymer/Tensid-Mischung die Stabilisierung von verdünnten flüssigkristallinen Phasen. Ob und wie weit diese beiden Effekte von der molekularen Struktur des Poly(alkylenoxid)-Blocks abhängen soll im Folgenden diskutiert werden. Abb. 3.8 zeigt die Phasendiagramme des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PAO₁₀-PEO₁₀ mit $\delta = 0.15$ bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$. Hier erkennt man den schon in Abschnitt 3.1.2 erwähnten unerwarteten Effizienztrend wieder: das Polymer PBO₁₀-PEO₁₀ bewirkt die stärkste Effizienzsteigerung und das amphiphilste Polymer POO₁₀-PEO₁₀ die geringste. Wie schon erwähnt, deutet dieses Verhalten darauf hin, dass neben dem Anteil des Polymers δ in der Polymer/Tensid-Mischung die Amphiphilie des Polymers, die „end-to-end“-Radien der Polymerblöcke in den verwendeten Lösungsmitteln und die Konfiguration des Polymerblocks („mushroom“ oder „pancake“) eine Rolle für die Stärke der Effizienzsteigerung spielen.

Außerdem stellt man fest, dass die Zugabe dieser Blockcopolymeren die Bildung von zusätzlichen in polymerfreien Systemen nicht vorhandene verdünnte anisotrope Phasen induziert. Dieses Verhalten ist nicht außergewöhnlich und wurde bereits von *Strey et al.* gefunden⁷. Ein entscheidender Faktor für die Ausbildung der bikontinuierlichen Mikroemulsion zum einem oder der lamellaren Phase zum anderen ist danach die Domänengröße der beiden Strukturen und ob die jeweiligen Polymerblöcke in die Wasser- bzw. Öldomänen passen.

⁷ Jakobs, 2001; Frank, 2004.

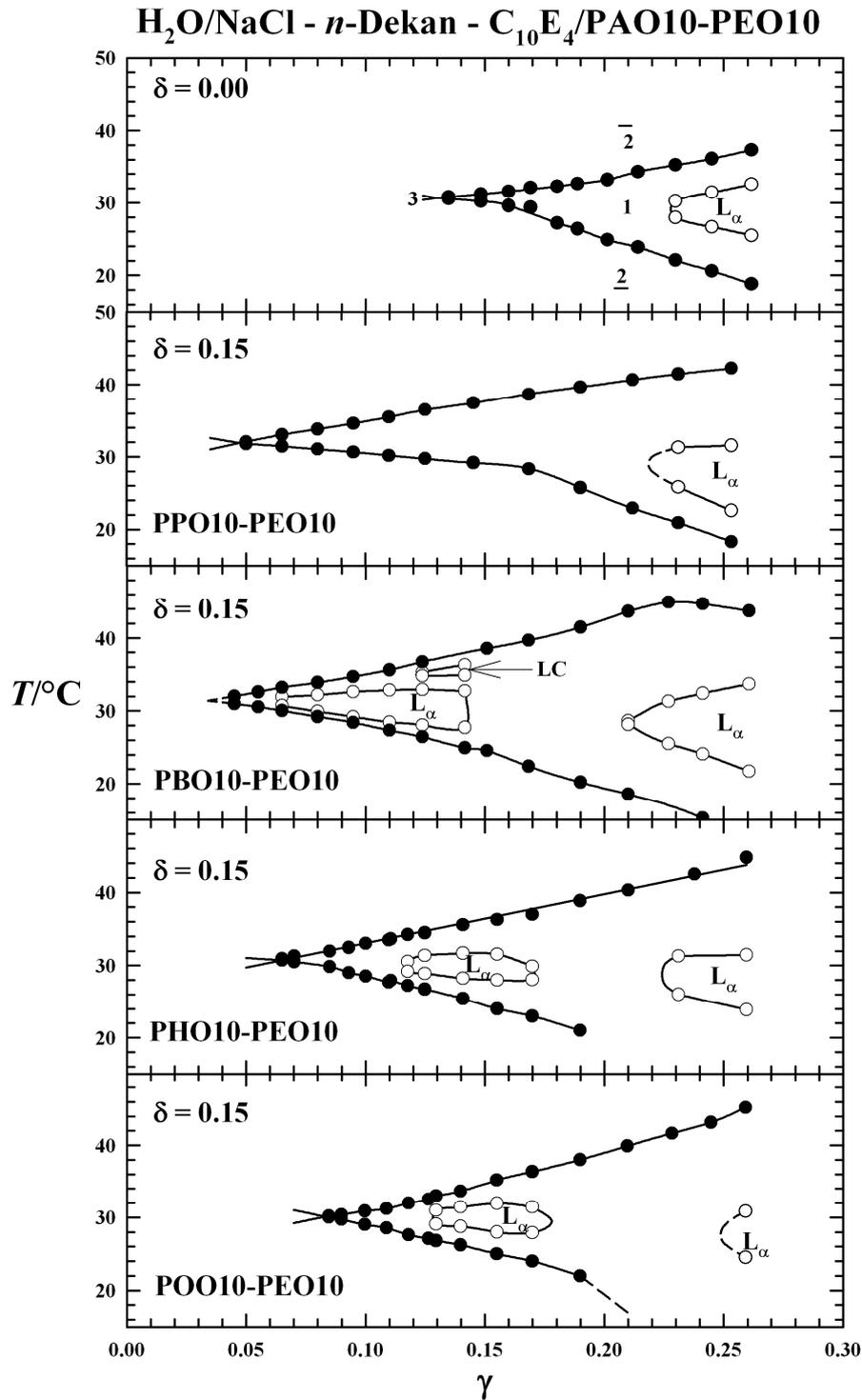


Abb. 3.8: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PAO10-PEO10 bei $\delta = 0.15$, $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$. Das Polymer PBO10-PEO10 bewirkt die stärkste Effizienzsteigerung und das amphiphilste Polymer POO10-PEO10 die kleinste. Die verdünnte lamellare Phase tritt bei vergleichbaren Tensidmassenbrüchen von $\gamma \approx 0.175$ in den Systemen mit POO10-PEO10 und PHO10-PEO10 auf. Im System mit PBO10-PEO10 erscheint sie bei $\gamma = 0.14$ und taucht im System mit PHO10-PEO10 gar nicht auf.

Vergleicht man hierzu die Domänengröße der lamellaren Phase $\xi_{L\alpha}$

$$\xi_{L\alpha} = \frac{v_c}{a_c} \frac{I}{\phi_{c,i}}, \quad (\text{Gl. 3.1})$$

mit der, der bikontinuierlichen Mikroemulsion⁸

$$\xi_{\mu E} = 6 \frac{v_c}{a_c} \frac{\phi(1-\phi)}{\phi_{c,i}} = \frac{3}{2} \frac{v_c}{a_c} \frac{I}{\phi_{c,i}} \quad \text{mit } \phi = 0.50, \quad (\text{Gl. 3.2})$$

so ergibt sich

$$\xi_{\mu E} = \frac{3}{2} \xi_{L\alpha}. \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Dabei ist $\phi_{c,i}$ der Volumenbruch des Tensids in der Grenzfläche, $v_c = M_w / \rho N_A$ das Volumen und a_c die Kopfgruppenfläche des Tensids. Die Abstände der amphiphilen Filme in der lamellaren Struktur sind also bei gleichem Tensid/Polymer-Massenbrüchen um einen Faktor 3/2 kleiner als in den bikontinuierlichen Mikroemulsionen. Daher baut sich das Polymer also zunächst vorzugsweise in die bikontinuierliche Struktur ein.

Verringert man den Tensid/Polymer-Massenbruch werden die Abstände der amphiphilen Filme größer, so dass die Polymerblöcke auch in die lamellare Struktur eingebaut werden können. So sieht man, dass die verdünnte lamellare Phase in den Systemen mit POO10-PEO10 ($\gamma = 0.18$) und PHO10-PEO10 ($\gamma = 0.17$) bei vergleichbaren Tensidmassenbrüchen auftritt. In dem System mit PBO10-PEO10 tritt sie erst bei niedrigeren Tensidmassenbrüchen ($\gamma = 0.14$) auf und in dem System mit PPO10-PEO10 taucht sie gar nicht auf. Dieses auf dem ersten Blick unerwartete Verhalten lässt sich wiederum mit der Größe des „end-to-end“-Radius des hydrophoben Poly(alkylenoxid)-Polymerblocks $R_{ee}(PAO)$ erklären. Je größer der $R_{ee}(PAO)$ des Polymers umso niedriger ist der Tensidmassenbruch bei der die verdünnte lamellare Phase erscheint. Ist der $R_{ee}(PAO)$ wie beim PPO10-Block genügend groß erscheint sie sogar gar nicht mehr. Die „end-to-end“-Radien der einzelnen Blöcke in den verwendeten Lösungsmitteln Wasser und *n*-Dekan sind in Tab. 3.1 dargestellt.

Die nur im System mit PBO10-PEO10 auftretende flüssigkristalline Phase (LC) sowie die bis zu kleineren Tensidmassenbrüchen ausgedehnten verdünnten lamellaren Phasen sind auf die Effizienz dieses Systems zurückzuführen.

⁸ Degennes and Taupin, 1982.

Tab. 3.1: „end-to-end“-Radien des hydrophoben Polyalkylenoxid Polymerblocks $R_{ee}(\text{PAO})$ und des hydrophilen Polyethylenoxid-Blocks $R_{ee}(\text{PEO})$ in den Lösungsmitteln Wasser und *n*-Dekan bei $T = 25^\circ\text{C}$ ⁹.

Polymer	$R_{ee}(\text{PEO})/\text{nm}$	$R_{ee}(\text{PAO})/\text{nm}$
PPO5-PEO5	7.11	6.98
PP10-PEO10	9.79	8.61
PBO10-PEO10	11.49	6.22
PHO10-PEO10	11.01	5.56
POO10-PEO10	11.10	5.07

3.2.2 „Boosting“-Faktor

Eine Möglichkeit um die Stärke der Effizienzsteigerung durch das Blockcopolymer zu quantifizieren ist der sogenannte „Boosting“-Faktor f_B ¹⁰.

$$f_B = \frac{\tilde{\gamma}_0 - \tilde{\gamma}(1 - \delta)}{\tilde{\gamma}\delta} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Dabei ist $\tilde{\gamma}_0$ der Massenbruch an Amphiphil am \tilde{X} -Punkt des Basissystems, $\tilde{\gamma}$ der Massenbruch an Amphiphil am \tilde{X} -Punkt des effizienzgesteigerten Systems und δ der Anteil des Polymers in der Polymer/Tensid-Mischung. Der „Boosting“-Faktor setzt also die Menge an Tensid, die bei der Effizienzsteigerung eingespart wird (Zähler), mit der Menge an Polymer, die dafür eingesetzt werden muss (Nenner) ins Verhältnis. Man erhält so einen (auch für die Anwendung) „griffigen“ Zahlenwert der angibt, wie viel effizienter die polymerhaltige Mikroemulsion gegenüber der polymerfreien Mikroemulsion ist.

Im Folgenden werden die „Boosting“-Faktoren f_B der PAO10-PEO10 Polymer im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ bei $\delta = 0.15$ (Abb. 3.8) als Funktion der Kettenlänge des Alkylenoxidmonomers n ($n = 3$ für PPO, 4 für PBO, 6 für PHO, 8 für POO) (siehe Abb. 3.9 a) und die die „Boosting“-Faktoren f_B des Polymers PPO5-PEO5-DEGME im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Alkan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ bei $\delta = 0.10$ als Funktion der Ölkettenlänge k aufgetragen. Die „Boosting“-Faktoren f_B von allen in diesem Kapitel untersuchten Systemen sind in den Tabellen Tab. 8.6 und Tab. 8.7 im Anhang zusammengefasst.

⁹ Kawaguchi, Imai et al., 1997, persönliche Mitteilung von J. Allgaier

¹⁰ Jakobs, Sottmann et al., 1999.

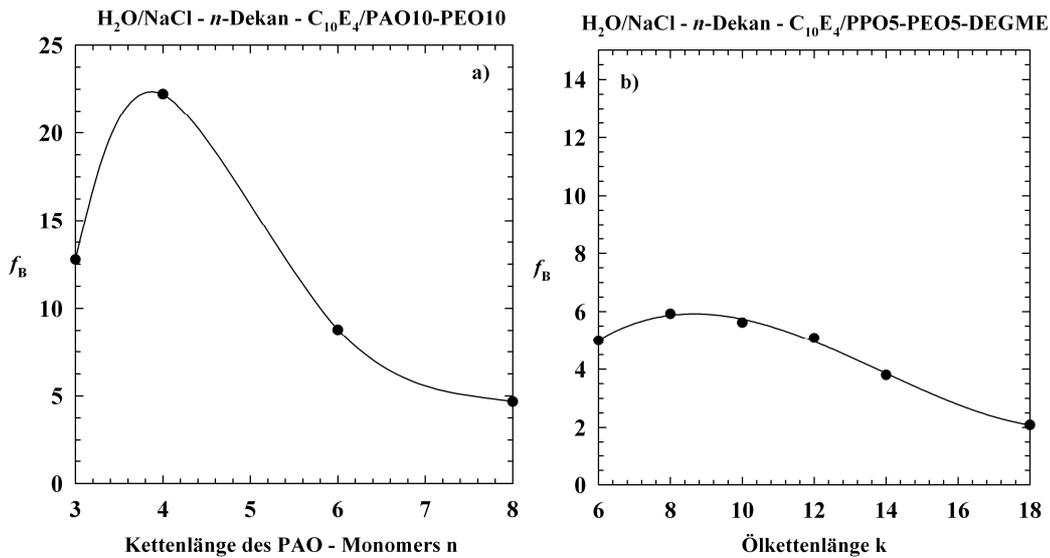


Abb. 3.9: „Boosting“-Faktoren der PAO10-PEO10-Polymere im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekane} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ mit $\delta = 0.15$ in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Alkylenoxidmonomers n ($n = 3$ für PPO, 4 für PBO, 6 für PHO und 8 für POO) (a) und des Polymers PAO5-PEO5-DEGME im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Alkan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ mit $\delta = 0.10$ als Funktion der Ölkettenlänge k . In beiden Systemen ist $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$.

In Abb. 3.9 a) erkennt man, dass der Wert des „Boosting“-Faktors f_B mit steigender Kettenlänge des PAO-Monomers von PPO ($n = 3$) zu PBO ($n = 4$) zuerst zu- und dann von PBO zu POO ($n = 8$) abnimmt. Wie qualitativ aus der $T(\gamma)$ -Auftragung (Abb. 3.8) zu entnehmen war, wird also durch den Einsatz des PBO10-PEO10 Polymers am meisten Tensid gespart wird. Dabei ist der Wert des PBO10-PEO10 Systems mit $f_B = 22.2$ fünfmal so groß wie der des POO10-PEO10 Systems mit $f_B = 4.67$.

In der Auftragung der im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Alkan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PPO5-PEO5-DEGME}$ mit $\delta = 0.10$ erhaltenen „Boosting“-Faktoren f_B als Funktion der Ölkettenlänge (siehe Abb. 3.9 b), erkennt man, dass der f_B -Wert von $k = 6$ bis $k = 8$ leicht ansteigt und ab $k = 8$ mit weiter steigender Ölkettenlänge deutlich kleiner wird (f_B (n -Hexan) = 5.00, f_B (n -Oktan) = 5.92, f_B (n -Oktadekan) = 2.09). Wie im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, könnte ein Grund für die deutlich geringeren f_B -Werte in den Systemen mit längererkettigen Ölen die schlechtere Löslichkeit des PPO5-Blocks und der somit kleinere „end-to-end“-Radius $R_{ee}(\text{PPO5})$ sein.

3.2.3 Effizienzsteigerung im Sinne des „Helfrich“-Ansatzes

Wie im Kapitel Grundlagen schon erwähnt, lässt sich die effizienzsteigernde Wirkung des Polymers durch die energetische Beschreibung des amphiphilen Films nach *Helfrich* be-

schreiben¹¹ (Gl. 2.11). Um bikontinuierliche Strukturen vorhersagen zu können, musste dieser Ansatz erweitert werden. So führten *Mörse* und *Gompper* die größenabhängige Renormierung der biegeelastischen Konstanten ein¹². Dabei erklärt sich die Instabilität der lamellaren Phase gegenüber der bikontinuierlichen Struktur dadurch, dass der renormierte biegeelastische Parameter $\bar{\kappa}(\xi)$ gleich Null wird. Dadurch ergibt sich Gl. 2.22 zu

$$\ln \frac{\xi a_C}{v_C} = \frac{4\pi \bar{\kappa}}{\bar{\alpha} k_B T}. \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Mit $\xi \approx \frac{v_C}{a_C} \phi_{C,i}^{-1}$ folgt dann

$$\ln \phi_{C,i} = -\frac{4\pi \bar{\kappa}}{\bar{\alpha} k_B T}. \quad (\text{Gl. 3.6})$$

Hier und in den folgenden Gleichungen ist $\bar{\alpha} = -10/3$.

Außer der größenabhängigen Renormierung von κ und $\bar{\kappa}$, muss in effizienzgesteigerten Systemen der Einfluss des Polymers auf die biegeelastischen Parameter berücksichtigt werden. Die Arbeiten von *Lipowsky et al.*¹³ scheinen dieses Phänomen gut zu beschreiben. Dabei geht *Lipowsky* von zwei unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Polymer und amphiphilen Film aus. Nämlich attraktive Wechselwirkungen, bei denen das Polymer eher flach auf den amphiphilen Film liegt „*pancake*“ oder repulsive Wechselwirkungen, bei denen sich das Polymer wie ein „*mushroom*“ in die Wasser- und Öldomäne erstreckt. Wie detaillierte Neutronenstreuungsmessungen von *Endo et al.*¹⁴ bewiesen haben, bildet das Polymer gegenüberliegende „*mushroom*“ auf beiden Seiten des amphiphilen Films. Deshalb wird im Folgenden nur von repulsiven Wechselwirkungen ausgegangen. *Hiergeist* und *Lipowsky* berechneten allerdings nur den Einfluss eines nur auf einer Seite des amphiphilen Films liegenden „*mushroom*“-förmigen Polymers auf die biegeelastischen Konstanten¹⁵. Um jedoch die Eigenschaften eines amphiphilen Blockcopolymers, das sich auf beiden Seiten in die Wasser/Öl-Domänen erstreckt, beschreiben zu können, muss die von *Lipowsky et al.* angegebenen Gleichungen modifiziert werden¹⁶. Hiermit ergibt sich

$$\kappa_{eff} = \kappa + \frac{k_B T}{12} \left(1 + \frac{\pi}{2} \right) \sigma \left(R_{ee,W}^2 + R_{ee,O}^2 \right) \quad (\text{Gl. 3.7})$$

¹¹ Helfrich, 1973.

¹² Morse, 1994; G. Gompper, 1998.

¹³ Hiergeist and Lipowsky, 1996; Lipowsky, 1997; Lipowsky, Dobereiner et al., 1998.

¹⁴ Endo, Allgaier et al., 2000; Gompper, Endo et al., 2001.

¹⁵ Hiergeist and Lipowsky, 1996.

¹⁶ Endo, Allgaier et al., 2000.

und

$$\bar{\kappa}_{\text{eff}} = \bar{\kappa} - \frac{k_B T}{6} \sigma (R_{ee,W}^2 + R_{ee,O}^2). \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Dabei ist σ die Packungsdichte des Polymers im amphiphilen Film, $R_{ee,W}$ und $R_{ee,O}$, die „end-to-end“-Radien des jeweiligen Polymerblocks (der Index W steht für den hydrophilen, der Index O für den hydrophoben Block des amphiphilen Blockcopolymer). Wie man in den Gleichungen 3.7 und 3.8 erkennen kann, wird der Betrag von κ_{eff} und $\bar{\kappa}_{\text{eff}}$ negativer durch den polymerabhängigen Term größer.

Effizienzsteigerung

In die Gleichung von *Morse* und *Gompper*¹⁷ (Gl. 3.5) kann anstatt $\bar{\kappa}$ das von *Lipowsky* berechnete $\bar{\kappa}_{\text{eff}}$ (Gl. 3.8) eingesetzt werden. Löst man diese Gleichung nach $\ln \phi_{c,i}$ auf, so erhält man einen Ausdruck, der den Fischschwanzpunkt des effizienzgesteigerten Systems

$$\ln \tilde{\phi}_{C,i} = \tilde{\phi}_{c,i}^0 - \Xi \sigma (R_{ee,O}^2 + R_{ee,W}^2). \quad (\text{Gl. 3.9})$$

in Abhängigkeit der Packungsdichte des Polymers beschreibt. Ξ fasst die Konstanten zusammen und hat einen Wert von $\Xi = \pi/5$. Im Falle eines polymerfreien Systems wird der zweite Term, der die Polymerbedeckung der Tensidgrenzschicht beschreibt zu Null. Sie trugen die Amphiphilkonzentration am Fischschwanzpunkt $\tilde{\phi}_{C,i}$ gegen $\sigma (R_{ee,W}^2 + R_{ee,O}^2)$ auf und stellten für alle Systeme den gleichen linearen Zusammenhang fest. Allerdings weicht die Steigung der sich ergebenden Regressionsgeraden also der Faktor Ξ um nahezu den Faktor zwei von dem theoretisch vorhersagten Wert ab. Diese größere als theoretisch vorhersagte Effizienzsteigerung wird von *Auth* und *Gompper* teilweise auf den sogenannten „Confinement“-Effekt zurückgeführt¹⁸. So kommt es aufgrund der Abstände der amphiphilen Filme, die in der Größenordnung der Polymerknäule liegen zu zusätzlichen Polymer-Film Wechselwirkungen. Die Beschreibung der Effizienzsteigerung nach Gl. 3.9 wurden von *Jakobs et al.* auf die experimentellen Ergebnisse des Systems H₂O - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEP_x-PEO_y angewendet¹⁹.

In der folgenden Abb. 3.10 werden die Amphiphilkonzentration am \tilde{X} -Punkt (unter Berücksichtigung der monomeren Löslichkeit des Tensids C₁₀E₄ in *n*-Dekan) der Systeme

¹⁷ Morse, 1994; Gomper and Kroll, 1998.

¹⁸ Frielinghaus, Maccarrone et al., 2006.

¹⁹ Gomper, Endo et al., 2001; Jakobs, 2001.

H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PAOx-PEOy entsprechend Gl. 3.9 gegen $\sigma(R_{ee,W}^2 + R_{ee,O}^2)$ aufgetragen und mit den Ergebnissen von *Jakobs et al.* des Systems H₂O - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEPx-PEOy verglichen.

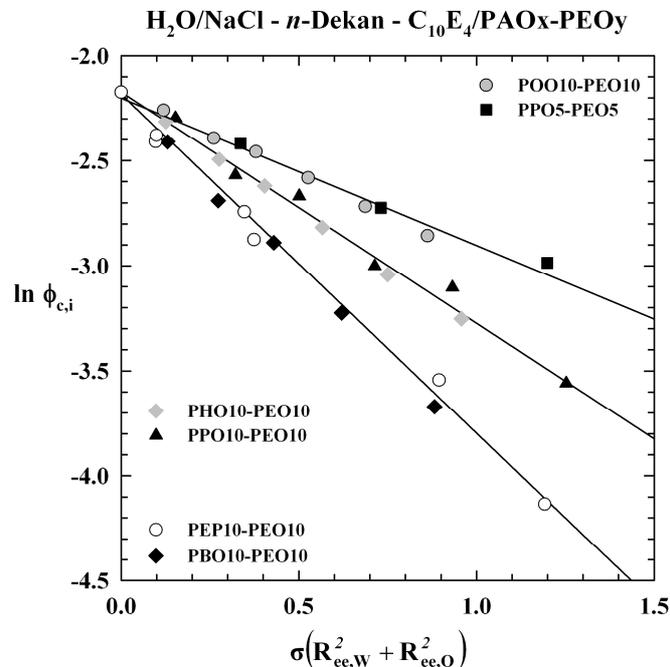


Abb. 3.10: Auftragung des Tensidvolumenbruchs am Fischschwanzpunkt $\phi_{c,i}$ gegen die Polymerbedeckung $\sigma(R_{ee,W}^2 + R_{ee,O}^2)$ im System H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PAOx-PEOy. Zum Vergleich wurden auch die von *Jakobs et al.* ermittelten Werte im System H₂O - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEPx-PEOy dargestellt (leere Symbole,²⁰). Man erkennt, dass nur die Werte für das Polymer PBO10-PEO10 mit denen des amphiphilen PEP10-PEO10-Polymers auf eine Gerade fallen und somit eine ähnliche Effizienzsteigerung zeigen. Die \tilde{X} -Punkte der anderen PAOx-PEOy-Polymere lieferten eine deutlich kleinere Steigung.

Überraschenderweise findet man in Abb. 3.10 für alle untersuchten Blockcopolymer keine gemeinsame Gerade sondern drei verschiedene: eine mit einer Steigung von $\tilde{\mathcal{E}} = -1.64$ für das Polymer PBO10-PEO10, die nahezu mit dem von *Jakobs et al.*²¹ ermittelten Wert von $\tilde{\mathcal{E}} = -1.51$ übereinstimmt. Da die \tilde{X} -Punkte der Polymere PPO10-PEO10 und PHO10-PEO10 bzw. für die Polymere PPO10-PEO10 und PPO5-PEO5 innerhalb des Messfehlers übereinstimmen, wurde jeweils eine Gerade durch die Datenpunkte gezogen. So erhielt man eine Steigung von $\tilde{\mathcal{E}} = -1.07$ für die Polymere PPO10-PEO10 und PHO10-PEO10 und $\tilde{\mathcal{E}} = -0.75$ für die Polymere PPO10-PEO10 und PPO5-PEO5. Dieser letzte Wert liegt nahe am theoretisch erwarteten Wert von $\tilde{\mathcal{E}} = \pi/5 = 0.628$.

²⁰ Jakobs, 2001.

²¹ Jakobs, 2001.

Temperaturlage

Mit Hilfe seines Modells eines in einer Wand verankerten Polymerknäuls konnte *Lipowsky* die Polymerbedeckung auf die Krümmung des amphiphilen Films vorhersagen²². Passt man diese Gleichung für den Fall des Diblockcopolymer an, erhält man

$$\Delta H = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{6}} \frac{kT}{\kappa} \sigma(R_{ee,W} - R_{ee,O}). \quad (\text{Gl. 3.10})$$

Setzt man Gl. 3.10 mit den von *Strey et al.*²³ gefundenen temperaturabhängigen Krümmungsänderung $\Delta H = c(\Delta T) = c(\tilde{T} - \tilde{T}_o)$ gleich, so erhält man.

$$\Delta T = \frac{1}{4c} \sqrt{\frac{\pi}{6}} \frac{kT}{\kappa} \sigma(R_{ee,W} - R_{ee,O}) \propto \sigma(R_{ee,W} - R_{ee,O}) \quad (\text{Gl. 3.11})$$

In Abb. 3.11 wurde für die Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PAO10-PEO10 die Änderung der Phaseninversionstemperatur $\Delta T_{exp} = \tilde{T} - \tilde{T}_o$ gegen $\sigma(R_{ee,W} - R_{ee,O})$ aufgetragen. Vergleichend ist zusätzlich die Änderung der Phaseninversionstemperatur für das System H₂O - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEP10-PEO10 eingetragen.

Betrachtet man Abb. 3.11, findet man mit steigender $\sigma(R_{ee,W} - R_{ee,O})$ folgende Temperaturentrends: die Polymere PPO10-PEO10 und PBO10-PEO10 bewirken eine Verschiebung der Phaseninversionstemperatur zu höheren Werten, das Polymer POO10-PEO10, eine Verschiebung zu tieferen Temperaturen. Verwendet man das Polymer PHO10-PEO10 bleibt die Phaseninversionstemperatur nahezu konstant. Betrachtet man allerdings das Modell von *Lipowsky* und die in Tab. 3.1 zusammengestellten „end-to-end“-Radien bei denen der Radius des hydrophilen Polymerblocks in jedem Fall größer ist als der des hydrophoben PAO-Blocks, so sollte sich die Phaseninversionstemperatur aller Blockcopolymer zu höheren Werten verschieben.

²² Lipowsky, 1997; Lipowsky, Dobereiner et al., 1998.

²³ Strey, 1994; Sottmann, 1997.

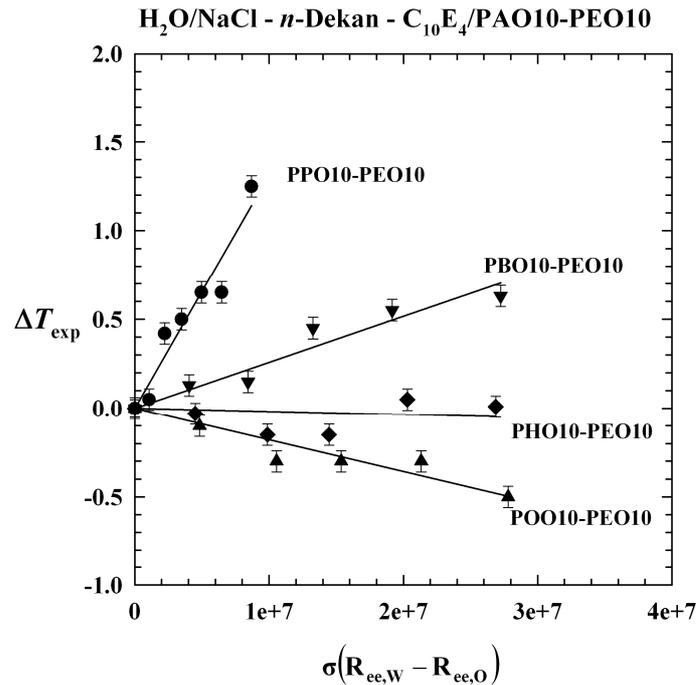


Abb. 3.11: Auftragung der experimentell ermittelten Temperaturverschiebung gegen $\sigma(R_{ee,W} - R_{ee,O})$ im System H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PAO10-PEO10 bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$. Vergleichend ist zusätzlich die Änderung der Phaseninversionstemperatur für das System H₂O - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEP10-PEO10 eingetragen.

Für den hier untersuchten Einfluss der PAOx-PEOy-Polymere findet man allerdings den gegenläufigen Trend. Je größer der Unterschied zwischen beiden Radien ($\Delta R = R_{ee,W} - R_{ee,O}$) desto stärker ist die Verschiebung zu tieferen Temperaturwerten: so ist z.B. $\Delta R = 1.18$ nm für das System mit PPO10-PEO10 und für das System mit POO10-PEO10, $\Delta R = 6.03$ nm. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass neben der Polymerkonzentration sowie der Amphiphilie des Polymers der „end-to-end“-Radius der Polymerblöcke in der verwendeten Lösungsmitteln und die Konfiguration des Polymerblocks (*mushroom* oder *pancake*) eine Rolle für die Stärke der Effizienzsteigerung spielt.

4 Pluronic[®]-Triblockcopolymerere des Typs PEO_mPPO_nPEO_m

Der erste Teil dieser Arbeit befasste sich mit dem Einfluss von amphiphilen Diblock copolymeren des Typs Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (PAO_x-PEO_y) auf das Phasenverhalten des Basissystems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄. Diese Polyalkylenoxid-co-Polyethylenoxid-Polymere bewirken wie die Diblockcopolymerere des Typs Poly(propylenethylen)-co-Poly(ethylenoxid) PEP_x-PEO_y in Mikroemulsionen eine Effizienzsteigerung. Zudem sind sie leichter herstellbar und preisgünstiger als die PEP_x-PEO_y-Polymere, allerdings sind sie noch nicht kommerziell erhältlich. Für die industrielle Anwendung des Effekts müssen alle drei oben genannten Kriterien (kommerziell erhältlich, leicht herstellbar und preisgünstig) erfüllt sein. Da das Polymer Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (PPO_x-PPO_y) die Effizienz des Systems auch steigert (siehe Untersuchungen im ersten Teil der Arbeit) bieten sich die weltweit verwendeten und von der BASF AG zur Verfügung gestellten Pluronic[®]-Triblockcopolymerere (PEO_mPPO_nPEO_m) an.

4.1 Phasenverhalten

So wurde im in folgenden Teil der Arbeit der Einfluss der Pluronic[®]-Triblockcopolymerere (PEO_mPPO_nPEO_m) auf das Phasenverhalten und die Mikrostruktur untersucht. Es wird gemessen, wie die Größe der hydrophoben- bzw. hydrophilen Polymerblöcke, der Polymermassenbruch in der Polymer/Tensid-Mischung und das verwendete Tensid die Eigenschaften von Mikroemulsionssystemen beeinflussen. Zudem wurde gemessen, welchen Einfluss das verwendete Öl und die hydrophile Komponente auf die Effizienzsteigerung haben.

4.1.1 Größe der Polymerblöcke

Ausgangspunkt ist auch hier das schon bekannte Basissystem H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄, mit einem Öl-zu-Wasser-plus-Öl-Verhältnis von $\phi = 0.50$ und $\epsilon = 0.001$ (siehe Abb. 4.1 a) und Abb. 4.2 a). Der \tilde{X} -Punkt dieses Systems liegt bei einem

Tensidmassenbruch von $\tilde{\gamma} = 0.131$ und einer Phaseninversionstemperatur von $\tilde{T} = 30.65^\circ\text{C}$. Bei Tensidmassenbrüchen von $\gamma > 0.23$ tritt innerhalb des Einphasengebietes eine lamellare Phase L_α auf. Die kleine Menge Salz wurde wie in Kap. 1 schon erwähnt zu dem System zugegeben um die durch eventuell vorliegende ionische Verunreinigungen im Polymer verursachten hydrophoben Wechselwirkungen zu minimieren. Um den Einfluss der Polymerblöcke zu untersuchen, wurde bei konstant gehaltener Größe der hydrophilen PEO-Blöcke m (PEO₂₀PPO_nPEO₂₀), die Größe des hydrophoben PPO-Blocks n von $n = 30$ über $n = 43$ nach $n = 70$ variiert. Anschließend wurde bei konstant gehaltener Größe des hydrophoben PPO-Blocks n (PEO_mPPO₇₀PEO_m), die Größe der hydrophilen Blöcke m von $m = 5$ über $m = 20$ nach $m = 97$ variiert. Dazu wurde in dem Basissystem, das Tensid C₁₀E₄ durch 10 % des jeweiligen ausgewählten Pluronic®-Triblockcopolymers ersetzt.

In Abb. 4.1 ist das Phasenverhalten der Systeme H₂O/NaCl - n -Dekan - C₁₀E₄/PEO₂₀PPO_nPEO₂₀ mit konstanter Anzahl an PEO-Einheiten ($m = 20$) und variabler Anzahl an PEO-Einheiten ($n = 30, 43, 70$) bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und $\delta = 0.10$ dargestellt.

Wie man in Abb. 4.1 b) erkennen kann, verschieben sich die Phasengrenzen des Systems mit dem Polymer PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀ (P65) im Vergleich zu denen des Basissystems leicht zu höheren Temperaturen. Die Lage des Tensidmassenbruchs $\tilde{\gamma}$ am \tilde{X} -Punkt bleibt allerdings nahezu unverändert d.h. die Polymer/Tensid-Mischung ist genauso effizient wie das Tensid C₁₀E₄ aber leicht hydrophiler. Die Ausdehnung der im Basissystem auftretenden lamellaren Phase nimmt außerdem ab und wird sich zu höheren Tensidmassenbrüchen verschoben. Ersetzt man das Polymer PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀ durch ein Polymer mit größerer Anzahl an PPO-Einheiten wie z.B. das Polymer PEO₁₉PPO₄₃PEO₁₉ (P84) so verschieben sich die Phasengrenzen leicht zu höheren Temperaturen und Tensidmassenbrüchen (Abb. 4.1 c). Gegenüber dem Tensid C₁₀E₄ ist die C₁₀E₄/PEO₁₉PPO₄₃PEO₁₉-Mischung ineffizienter und hydrophiler. Dieser Trend setzt sich weiter fort, wenn ein Polymer mit noch größerer Anzahl an PPO-Einheiten (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀, P123) eingesetzt wird (Abb. 4.1 d). Der \tilde{X} -Punkt des Systems mit PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀ verschiebt sich um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.049$ zu höheren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 3.57^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen. Außerdem findet man in den Phasendiagrammen der Systeme mit den Polymeren mit größerer Anzahl an PPO-Einheiten ($n = 43, 70$) eine bis zu kleinen Tensidmassenbrüchen ausgedehnte lamellare Phase, die die Bestimmung der unteren Phasengrenze erschwert. Die Verschiebung des \tilde{X} -Punktes der polymerhaltigen Systeme zu höheren Temperaturen ist auf die größere

Hydrophilie des Polymers gegenüber der des C₁₀E₄ - Tensids zurückzuführen.

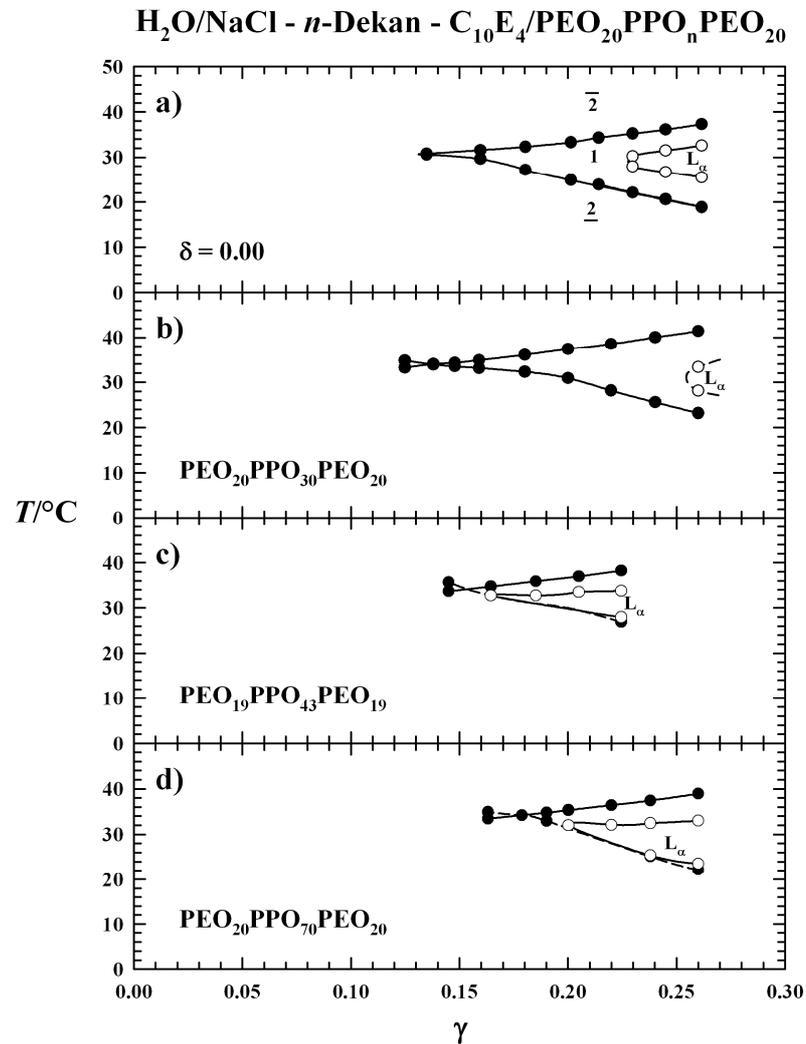


Abb. 4.1: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₂₀PPO_nPEO₂₀ mit konstanter Anzahl an PEO-Einheiten und bei gleichzeitiger Variation der Anzahl *n* an PPO-Einheiten bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ für $\delta = 0.10$. Die ungefüllten Symbole repräsentieren die Phasengrenzen der lamellaren Phase (L_{α}). Durch die Zugabe des Pluronic®-Triblockcopolymer mit $n = 30$ bleibt die Lage des Fischschwanzpunktes nahezu unverändert. Wird die Anzahl an PPO-Einheiten größer ($n = 43, 70$) nimmt die Effizienz ab und die lamellare Phase wird stabilisiert.

Von den von der BASF AG zur Verfügung gestellten Pluronic®-Triblockcopolymeren wurden sieben mit konstanter Anzahl an PPO-Einheiten gefunden. Sie weisen die Zusammensetzungen PEO_mPPO₃₀PEO_m mit $m = 2, 6, 13, 20$ und PEO_mPPO₇₀PEO_m mit $m = 5, 20, 97$ auf. Da das Phasenverhalten des Systems mit dem Polymer PEO_mPPO₃₀PEO_m keine Effizienzsteigerung gegenüber dem Basissystem zeigt (siehe Abb. 4.1 b), wird hier nur der Einfluss der Pluronic®-Triblockcopolymer des Typs

PEO_mPPO₇₀PEO_m dargestellt. (Das Phasenverhalten des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO_mPPO₃₀PEO_m findet sich in Abb. 8.2 - Abb. 8.4 im Anhang).

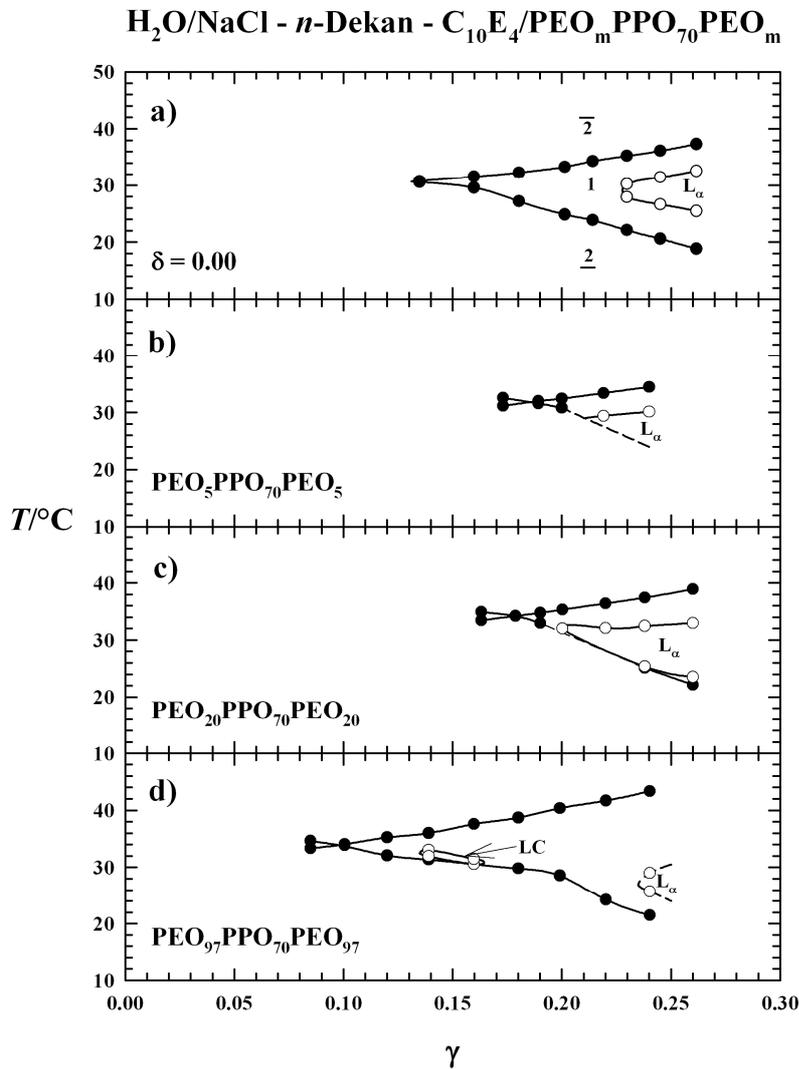


Abb. 4.2: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO_mPPO₇₀PEO_m mit konstanter Anzahl an PPO-Einheiten bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und $\delta = 0.10$. Die ungefüllten Symbole repräsentieren die Phasengrenzen der lamellaren Phase. Während die Pluronic®-Polymere mit $m = 5, 20$ die Effizienz des Tensids verringern, steigert das Polymer mit $m = 97$ die Effizienz deutlich. Die lamellare Phase der Systeme mit kleinerer Anzahl an PEO-Einheiten ($m = 5, 20$) wird stabilisiert. Nur durch den Einsatz des Polymers mit $m = 97$ wird die bei großen Tensidmassenbrüchen auftretende lamellare Phase destabilisiert, es tritt gleichzeitig eine flüssigkristalline Phase (LC) bei niedrigeren Tensidmassenbrüchen auf.

Abb. 4.2 a) zeigt vergleichend wieder das Phasenverhalten des Basissystems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄. Der \tilde{X} -Punkt liegt wie oben erwähnt bei $\tilde{\gamma} = 0.131$ und $\tilde{T} = 30.65^\circ\text{C}$. Ersetzt man 10 Gew.% des Tensids durch das Polymer PEO₅PPO₇₀PEO₅ (Pluronic® L121) ($\delta = 0.10$, Abb. 4.2 b), so verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.055$ zu höheren

Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 1.15^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen. Die im Basissystem auftretende lamellare Phase ist bis zu kleineren Tensidmassenbrüchen hin ausgedehnt und erschwert die Bestimmung der unteren Phasengrenze. Ersetzt man dann das Polymer PEO₅PPO₇₀PEO₅ durch ein Polymer mit größerer Anzahl an PEO-Einheiten (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀, P123) (Abb. 4.2 c) bleibt der Trend erhalten. Der \tilde{X} -Punkt verschiebt sich um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.049$ zu höheren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 3.57^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen und die lamellare Phase dehnt sich weiter zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen hin aus (siehe Abb. 4.2 c). Wird ein Triblockcopolymer mit großer Anzahl an PEO-Einheiten (PEO₉₇PPO₇₀PEO₉₇, F127) (Abb. 4.2 d) eingesetzt, steigert das Polymer überraschenderweise die Effizienz des Systems C₁₀E₄. Der \tilde{X} -Punkt verschiebt sich um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.032$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 3.25^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen. Dabei nimmt die Ausdehnung der bei großen Tensidmassenbrüchen beobachteten lamellaren Phase ab und es tritt bei niedrigeren Tensidmassenbrüchen eine zusätzliche flüssigkristalline Phase (LC) auf.

Nach den in den Abb. 4.1 und Abb. 4.2 gezeigten Untersuchungen kann man sagen dass, die Anzahl an PEO-Einheiten ein wichtiger Faktor für die effizienzsteigernde Wirkung des Pluronic®-Triblockcopolymers sowie für die Destabilisierung der lamellaren Phase zu sein scheint. Ist die Anzahl an PEO-Einheiten größer als die der PPO-Einheiten wie beim Polymer PEO₉₇PPO₇₀PEO₉₇ (F127) wird eine Effizienzsteigerung des Polymer/Tensid-Gemisches erzielt (siehe Abb. 4.2 d) und die lamellare Phase destabilisiert. Ist hingegen die Anzahl an PPO-Einheiten größer als die der PEO-Einheiten (alle anderen in diesem Abschnitt ausgewählten Polymere), so nimmt die Effizienz des Polymer/Tensid-Gemisches ab („*Anti-Boosting*“-Effekt). Gleichzeitig wird die lamellare Phase stabilisiert.

4.1.2 Variation des Polymeranteils δ

In dieser Arbeit wurde der Einfluss aller zur Verfügung stehenden Pluronic®-Triblockcopolymere auf das Phasenverhalten des Basissystems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄ untersucht. Auf die Darstellung aller dieser Ergebnisse wird an dieser Stelle verzichtet. Die Ergebnisse sind allerdings im Anhang (siehe Abb. 8.1 bis Abb. 8.4) zusammengestellt. Das zentrale Ergebnis ist folgendes: die Pluronic®-Triblockcopolymere lassen sich in effizienzverringende („*Anti-Boosting*“-Effekt) und effizienzsteigernde („*Boosting*“-Effekt) Polymere unterteilen. Auffällig ist, dass nur 5 der 20 charakterisierten Pluronic®-Triblockcopolymere eine Effizienzsteigerung des Basissystems bewirken. Um den Einfluss

beider Gruppen auf das Phasenverhalten genauer zu untersuchen, wurde deren Anteil δ in der Polymer/Tensid-Mischung in dem oben genannten Basissystem weiter erhöht.

In Abb. 4.3 ist exemplarisch der Einfluss des effizienzverringenden Pluronic®-Triblockcopolymers PEO₁₃PPO₃₀PEO₁₃ (L64) auf das Phasenverhalten des Basissystems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄ bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ für verschiedene Anteile δ von Polymer in der Polymer/Tensid-Mischung $\delta = 0, 0.10, 0.20$ dargestellt.

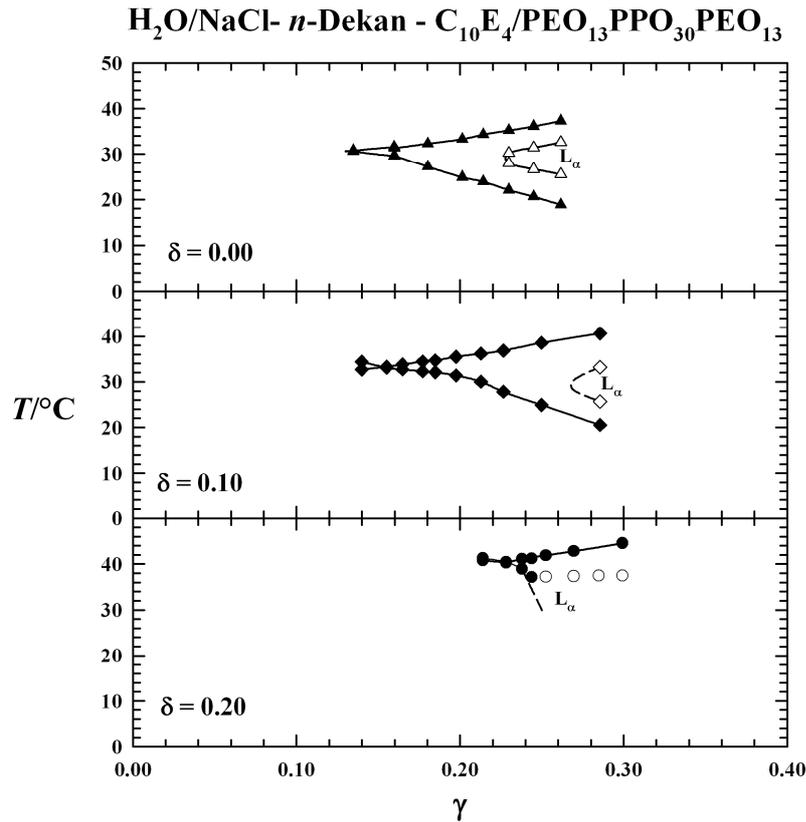


Abb. 4.3: $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₁₃PPO₃₀PEO₁₃ (Pluronic®L64) bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ für verschiedene δ . Die Effizienz nimmt mit zunehmendem Polymeranteil δ in der Polymer/Tensid-Mischung ab. Die lamellare Phase wird bei mittlerem Polymeranteil ($\delta = 0.10$) destabilisiert, bei höherem Polymeranteil ($\delta = 0.20$) verschiebt sie sich allerdings wieder zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen.

Bei dem Polymermassenbruch in der Polymer/Tensid-Mischung $\delta = 0.10$ erkennt man, dass sich der Tensidmassenbruch des \tilde{X} -Punktes von $\tilde{\gamma} = 0.131$ auf $\tilde{\gamma} = 0.153$ sowie die Temperatur von $\tilde{T} = 30.65^\circ\text{C}$ auf $\tilde{T} = 33.17^\circ\text{C}$ erhöht hat. Die Polymer/Tensid-Mischung ist also im Vergleich zum Tensid C₁₀E₄ ineffizienter und hydrophiler. Zudem wird bei diesem Polymeranteil $\delta = 0.10$ die im Basissystem vorhandenen lamellare Phase destabilisiert, d.h. die lamellare Phase verschiebt sich zu höheren Tensidmassenbrüchen $\gamma \geq 0.27$.

Erhöht man den Polymermassenbruch weiter auf $\delta = 0.20$ verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt des Systems im Vergleich zum Basissystem um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.098$ zu höheren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 9.75^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen. Die lamellare Phase verschiebt sich jedoch hier wieder zu höheren Tensidmassenbrüchen $\gamma \geq 0.24$ und erschwert die genaue Bestimmung der unteren Phasengrenze.

„Boosting“-Effekt

Überraschenderweise steigern wie schon erwähnt nur fünf Pluronic®-Triblockcopolymere die Effizienz von Tensiden das gesamte Wasser und Öl ineinander zu solubilisieren. Um diesen Effekt systematisch zu untersuchen wurde ausgehend vom Basissystem H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄, das Tensid schrittweise durch das jeweiligen Pluronic®-Polymer ersetzt. Exemplarisch werden in Abb. 4.1 die für das Polymer PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ (PE6800) erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

Wie man in Abb. 4.4 erkennt, verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt des polymerfreien Systems ($\tilde{\gamma} = 0.131$, $\tilde{T} = 30.65^\circ\text{C}$) auf $\tilde{\gamma} = 0.098$ und $\tilde{T} = 33.07^\circ\text{C}$ bei einer Erhöhung des Polymeranteils δ in der Polymer/Tensid-Mischung von $\delta = 0$ bis zum $\delta = 0.10$. Der \tilde{X} -Punkt hat sich somit im Vergleich zum Basissystem um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.032$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 2.42^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen verschoben. Dieser Trend setzt sich weiter fort, so dass der \tilde{X} -Punkt bei dem höheren Polymeranteil von $\delta = 0.20$ um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.067$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 7.07^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen verschoben wird. Die Polymer/Tensid-Mischung wird also mit zunehmendem Polymeranteil zunehmend effizienter und hydrophiler. Bemerkenswert ist, dass die Ausdehnung der im Basissystem vorhandenen lamellaren Phase (L_α) von einem Polymeranteil $\delta = 0.00$ bis $\delta = 0.10$ erst abnimmt und bei $\delta = 0.15$ sogar aus dem Messbereich verschwindet. Bei $\delta = 0.20$ verschiebt sie sich jedoch wieder zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen. Ähnliche Trends findet man für die vier anderen Systeme, die effizienzsteigernden Polymere enthalten (siehe Abb. 8.5 im Anhang). Allerdings konnte aufgrund der ausgedehnten lamellaren Phase bei $\delta = 0.15$ in den Systemen mit PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ (F98) und mit PEO₁₃₃PPO₅₀PEO₁₃₃ (F108) und bei $\delta = 0.20$ im System mit PEO₁₀₃PPO₃₉PEO₁₀₃ (F88) kein \tilde{X} -Punkt ermittelt werden.

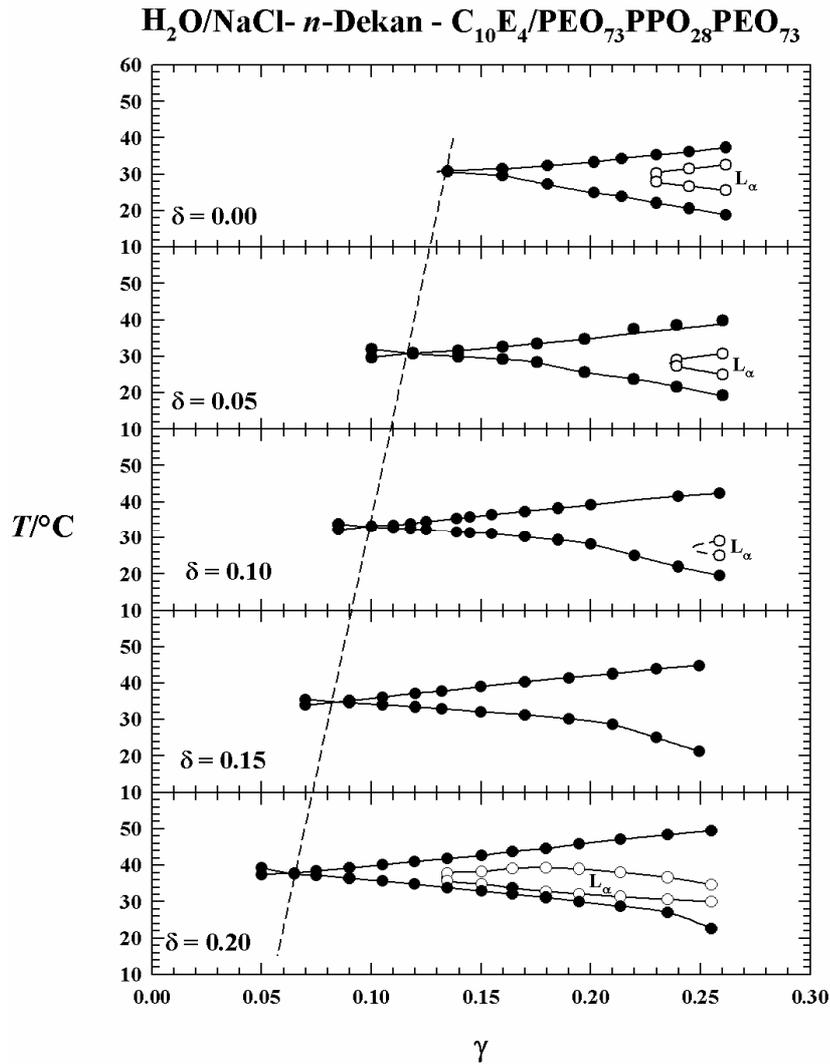


Abb. 4.4: $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems H₂O/NaCl- *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ (Pluronic®PE6800) bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und verschiedene δ . Mit steigendem Polymeranteil δ in der Polymer/Tensid-Mischung nimmt die Effizienz der Polymer/Tensid-Mischung zu. Die Ausdehnung der im polymerfreien System vorhandenen lamellaren Phase (L_α) nimmt von $\delta = 0.00$ bis $\delta = 0.10$ ab. Bei $\delta = 0.15$ taucht die lamellare Phase im Messfenster gar nicht auf. Bei $\delta = 0.20$ dehnt sie sich wieder bis zu kleineren Tensidmassenbrüchen aus.

Verblüffend ist, dass unabhängig davon, ob ein effizienzsteigerndes oder ein effizienzverringendes Pluronic®-Triblockcopolymer zu einem Mikroemulsionssystem gegeben wird, die im Basissystem vorhandene lamellare Phase zunächst unterdrückt ($\delta \leq 0.15$) bei höheren Polymeranteilen in der Polymer/Tensid-Mischung ($\delta = 0.20$) jedoch stabilisiert wird.

Eine effektive Möglichkeit die Ergebnisse, die aus den Untersuchungen des Einflusses des Polymeranteils auf das Phasenverhalten des H₂O/NaCl- *n*-Dekan - C₁₀E₄- Systems erhalten wurden zusammenzufassen, bietet die Auftragung des Tensidmassenbruchs $\tilde{\gamma}$ am

\tilde{X} -Punkt als Funktion des Polymeranteils δ in der Polymer/Tensid-Mischung.

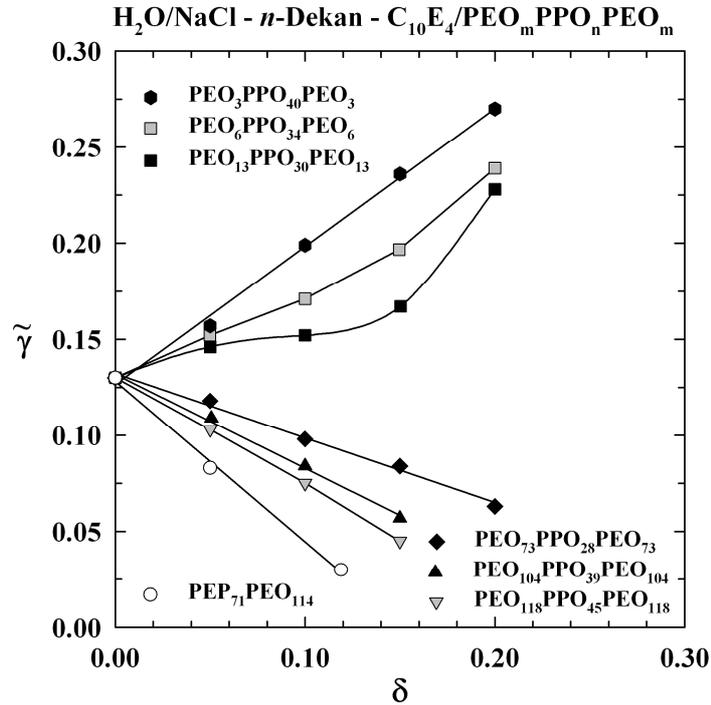


Abb. 4.5: \tilde{X} -Punkte der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekane - C₁₀E₄/Blockcopolymer als Funktion des Polymeranteils δ in der Tensid/Polymer-Mischung. Triblockcopolymer mit kleinerer Anzahl an PEO-Einheiten, bewirken eine Verschiebung des \tilde{X} -Punktes zu höheren Tensidmassenbrüchen $\tilde{\gamma}$, während die Polymere mit einer größeren Anzahl an PEO-Einheiten eine Effizienzsteigerung hervorrufen. Vergleichend wurden auch die \tilde{X} -Punkte des Systems H₂O - *n*-Dekane - C₁₀E₄/PEP₇₁-PEO₁₁₄ (PEP5-PEO5) (entnommen aus¹) dargestellt.

In Abb. 4.5 erkennt man, dass man die Pluronic®-Triblockcopolymer in zwei Gruppen aufteilen kann. Eine Gruppe, bei der die Zugabe der Polymere eine Verschiebung der \tilde{X} -Punkte zu höheren Werten von $\tilde{\gamma}$ bewirkt, und eine bei der die Polymerzugabe eine Verschiebung \tilde{X} -Punkte zu niedrigeren Werten von $\tilde{\gamma}$ hervorruft. Betrachtet man die Anzahl an PEO- und PPO-Einheiten, so wird deutlich, dass eine Effizienzsteigerung vorliegt wenn die Anzahl der hydrophilen PEO-Einheiten größer ist als die der hydrophoben PPO-Einheiten. Außerdem stellt man fest, dass die Stärke der Effizienzsteigerung mit zunehmender Molmasse des Polymers zunimmt.

Um die Effizienzsteigerung der Pluronic®-Triblockcopolymer mit der Effizienzsteigerung der amphiphilen Diblockcopolymer des Typs PEP_nPEO_m (PEPx-PEOy)² vergleichen zu

¹ Jakobs, 2001.

² Jakobs, 2001.

können, sind in Abb. 4.5 die $\tilde{\gamma}$ -Werte des Systems H₂O - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEP5-PEO5 eingetragen (siehe ungefüllte Kreise). Man erkennt, dass das Diblockcopolymer PEP5-PEO5 (PEP₇₁PEO₁₁₄) die größte und das Triblockcopolymer PEO₇₃PPO₂₈PPO₇₃ (PE6800) die kleinste Effizienzsteigerung erzielt. Um z.B. die gleiche Effizienz von $\tilde{\gamma} = 0.083$ zu erreichen, müssen ca. 15 Gew.% des Tensids durch das Polymer PEO₇₃PPO₂₈PPO₇₃ ($\delta = 0.146$) ersetzt werden. Verwendet man das Polymer PEO₁₁₈PPO₄₅PPO₁₁₈ (F98) so sind es nur noch ca. 9 Gew.%, beim Polymer PEP5-PEO5 sogar nur noch 5 Gew.%. Den niedrigsten Tensidmassenbruch am \tilde{X} -Punkt erreicht man durch Zugabe des Polymers PEP5-PEO5. Für einen Polymeranteil von $\delta = 0.12$ liegt er bei $\tilde{\gamma} = 0.03$. Dieser Wert konnte von keinem Pluronic®-Triblockcopolymer realisiert werden, da die Polymerzugabe neben der Effizienzsteigerung die Ausbildung von lamellaren Phasen bewirkt³. Diese bedecken mit steigendem Polymeranteil δ in der Tensid/Polymer-Mischung große Teile des Einphasengebiets und verhindern in manchen Fällen so die Bestimmung des \tilde{X} -Punktes.

Von allen effizienzsteigernden Pluronic®-Triblockcopolymeren erwies sich das Polymer PEO₇₃PPO₂₈PPO₇₃ für weitere systematische Untersuchungen als das Geeigneteste, da es bis zu einem recht hohen Polymeranteil von $\delta = 0.20$ eingesetzt werden kann ohne, dass die lamellare Phase den Existenzbereich der einphasigen Mikroemulsion vollständig bedeckt. Somit wird dieses Polymer im Folgenden bevorzugt eingesetzt.

4.1.3 Polymermischungen

Wie frühere Arbeiten gezeigt haben⁴, kann die lamellare Phase durch den Einsatz von geeigneten Polymermischungen in Mikroemulsionssystemen unterdrückt werden. In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie und ob eine Mischung zweier Pluronic®-Triblockcopolymeren das Phasenverhalten von Mikroemulsionssystemen beeinflusst. Als Ausgangssystem wurde ein System mit einem effizienzsteigernden Polymer bei einem relativ hohen Polymeranteil

$$\delta = \frac{m_{\text{Polymer1}} + m_{\text{Polymer2}}}{m_{\text{Polymer1}} + m_{\text{Polymer2}} + m_{\text{Tensid}}} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

ausgewählt. Da der Einfluss der Polymermischung auf das Phasenverhalten untersucht werden soll, wird δ konstant gehalten und das Polymer1 schrittweise durch das Polymer2 ersetzt. Dabei ist das Polymer2 entweder ein effizienzsteigerndes (Beispiel 1) oder ein

³ Strey, 1992.

⁴ Frank, 2004.

effizienzverringertes Polymer (Beispiele 2 und 3). Um das Verhältnis der beiden Polymere zu beschreiben, wurde ein zusätzlicher Massenbruch

$$\Delta = \frac{m_{\text{Polymer1}}}{m_{\text{Polymer1}} + m_{\text{Polymer2}}} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

eingeführt.

Polymermischung PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃/PEO₁₃₂PPO₅₀PEO₁₃₂

Ausgangspunkt für diese Untersuchungen ist das in Abb. 4.4 dargestellte Phasendiagramm des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ (PE6800) mit einem Polymeranteil in der Polymer/Tensid-Mischung von $\delta = 0.20$ bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$.

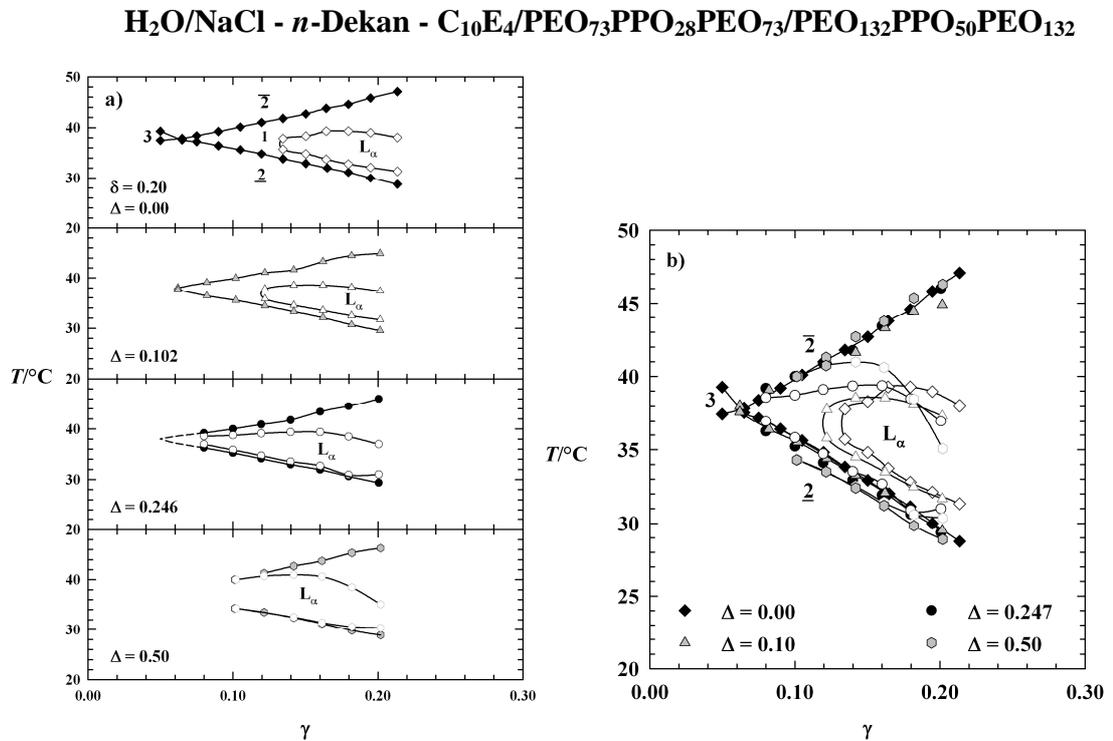


Abb. 4.6: $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ (F108)/PEO₁₃₂PPO₅₀PEO₁₃₂ (PE6800) bei $\phi = 0.50$, $\delta = 0.20$ und mit steigendem Polymermischungsverhältnis Δ ($\Delta = 0$; 0.102; 0.246; 0.50). Mit steigendem Anteil des Polymers PEO₁₃₂PPO₅₀PEO₁₃₂ in der Polymermischung Δ ändert sich die Lage des \tilde{X} -Punktes kaum während die Ausdehnung der lamellaren Phase stark zunimmt.

Der \tilde{X} -Punkt dieses Systems liegt bei einer Phaseninversionstemperatur von $\tilde{T} = 37.72^\circ\text{C}$ und einem Tensidmassenbruch von $\tilde{\gamma} = 0.063$. Wie für solch effiziente Mikroemulsionssysteme bekannt, dominiert die lamellare Phase das Einphasengebiet. Das hinzugegebene Polymer ist das effizienzsteigernde Polymer PEO₁₃₂PPO₅₀PEO₁₃₂ (F108). Der \tilde{X} -Punkt

des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₁₃₂PPO₅₀PEO₁₃₂ mit $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und $\delta = 0.10$ liegt, wie aus Tab. 8.10 (Anhang) zu entnehmen ist, bei $\tilde{T} = 32.90^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.079$. Ersetzt man 10% des Polymers PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ (PE6800) durch das Polymer PEO₁₃₂PPO₅₀PEO₁₃₂ ($\Delta = 0.102$), bleibt die Lage der die Phasengrenzen, wie man in Abb. 4.6 a) sieht nahezu unverändert, während sich die lamellare Phase vergrößert. Erhöht man den Anteil des Polymers PEO₁₃₂PPO₅₀PEO₁₃₂ in der Polymermischung auf $\Delta = 0.246$, dehnt sich die lamellare Phase bis zu kleineren Tensidmassenbrüchen so aus, dass weder ihre Spitze noch der \tilde{X} -Punkt gemessen werden konnten. Wie man in Abb. 4.6 b) sehen kann, ist die fast exakte Übereinstimmung der Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow \bar{2}$ in diesen Phasendiagrammen besonders auffällig. Der wesentliche Unterschied liegt jedoch in der Ausdehnung der lamellaren Phase, die sich mit steigendem Anteil des Polymers PEO₁₃₂PPO₅₀PEO₁₃₂ in der Polymermischung Δ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen hin ausdehnt.

Polymermischung PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈/PEO₂PPO₃₀PEO₂

Ausgangspunkt ist hier das System H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ (F98) mit $\delta = 0.15$, bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$. Der \tilde{X} -Punkt dieses effizienten Systems konnte, wie im obersten Diagramm in Abb. 4.7 zu sehen ist, nicht ermittelt werden. Grund hierfür ist die bis zu kleinen Tensidmassenbrüchen ausgedehnte lamellare Phase. Der \tilde{X} -Punkt des Systems mit dem effizienzverringernenden Polymer PEO₂PPO₃₀PEO₂ (L61) mit $\delta = 0.10$ liegt bei $\tilde{T} = 30.40^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.185$. Ersetzt man 20 % des Polymers PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ (F98) durch das Polymer PEO₂PPO₃₀PEO₂ ($\Delta = 0.20$), verschiebt sich das Phasenverhalten zu höheren Tensidmassenbrüchen und die Ausdehnung der lamellaren Phase nimmt ab. Dieser Trend setzt sich weiter fort, so dass sich der \tilde{X} -Punkt von einem Tensidmassenbruch von $\tilde{\gamma} = 0.084$ bei $\Delta = 0.20$ zu einem Tensidmassenbruch von $\tilde{\gamma} = 0.138$ bei $\Delta = 0.50$ verschiebt. Die Ausdehnung der lamellaren Phase nimmt dabei stetig ab. Die lamellare Phase verschwindet sogar vollständig bei $\Delta = 0.50$.

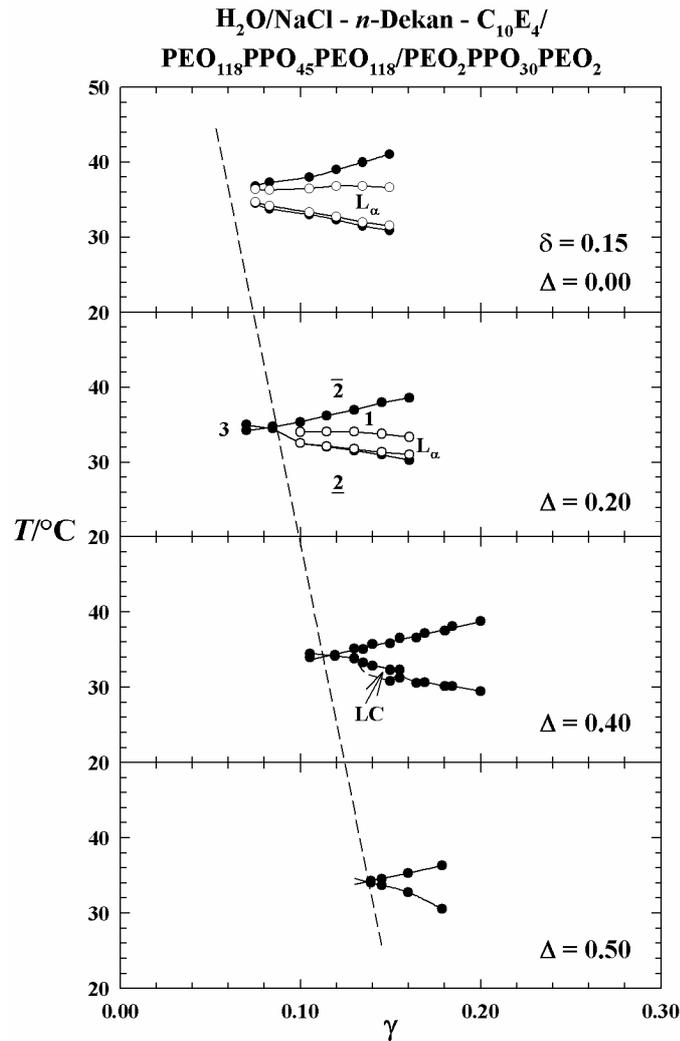


Abb. 4.7: $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ (F98)/PEO₂PPO₃₀PEO₂ (L61) mit $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$, $\delta = 0.15$ und bei steigendem Polymermischungsverhältnis Δ ($\Delta = 0; 0.20; 0.40; 0.50$). Mit steigendem Anteil Δ des Polymers PEO₂PPO₃₀PEO₂ in der Polymermischung nehmen die Effizienz des Polymer/Tensid-Gemisches sowie die Ausdehnung der lamellaren Phase ab.

Um bei gleich bleibender Unterdrückung der lamellaren Phase die Abnahme der Effizienz zu verringern wurde das Pluronic®-Triblockcopolymer PEO₂PPO₃₀PEO₂ durch ein Polymer mit größerer Anzahl an PEO-Einheiten ersetzt.

Polymermischung PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈/PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀

So wurde ausgehend vom gleichen Ausgangssystem wie in Abb. 4.7 das Polymer PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ (F98) schrittweise durch das Polymer PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀ (P65) ersetzt. Wie in Abb. 4.8 zu sehen ist, nimmt die Effizienz des Polymer/Tensid-Gemisches nicht so stark ab wie durch das in Abb. 4.7 verwendete Polymer/Tensid-Gemisch. Der \tilde{X} -Punkt des untersuchten Systems verschiebt von einem Tensidmassenbruch von

$\tilde{\gamma} = 0.079$ bei $\Delta = 0.40$ auf einem Tensidmassenbruch von $\tilde{\gamma} = 0.088$ bei $\Delta = 0.50$. Gleichzeitig ist zu beobachten, dass keine lamellare Phase im System mit $\Delta = 0.50$ im Messbereich auftritt.

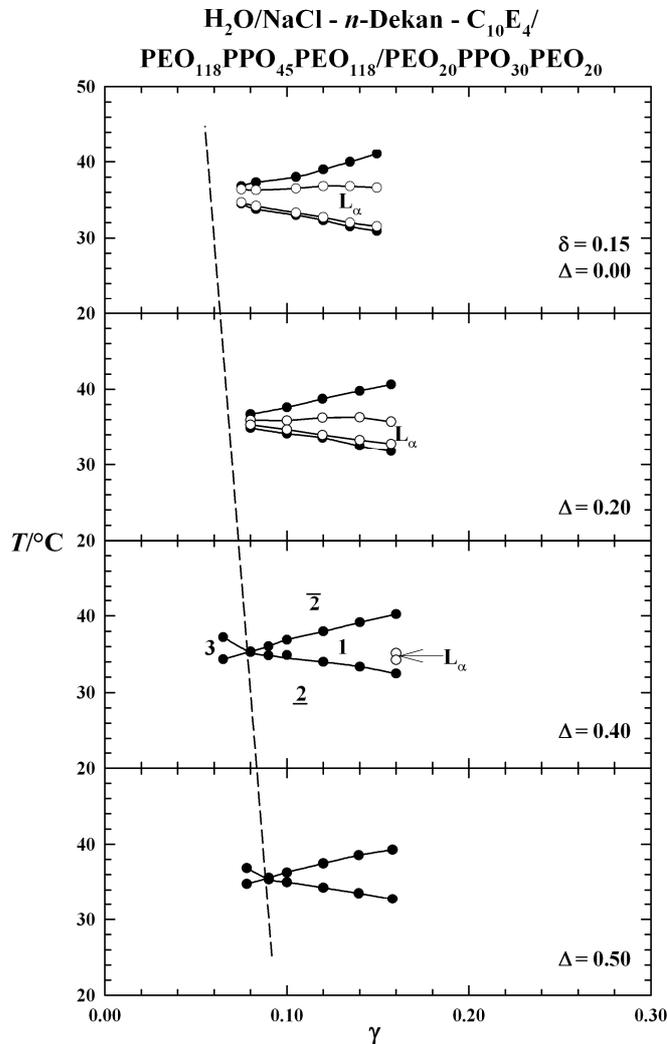


Abb. 4.8: $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ (F98)/PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀ (P65) mit $\phi = 0.50$, $\delta = 0.15$, $\varepsilon = 0.001$ und $\Delta = 0; 0.20; 0.40; 0.50$. Die Effizienz des Polymer/Tensid-Gemisches nimmt mit zunehmendem Δ leicht ab. Allerdings wird die lamellare Phase destabilisiert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Auftreten sowie die Ausdehnung der lamellaren Phase durch die geschickte Auswahl der Polymermischung gesteuert werden kann. So wird die lamellare Phase stabilisiert, wenn die Polymermischung aus zwei effizienzsteigernden Pluronic®-Polymeren besteht. Setzt sich die Polymermischung stattdessen aus einem effizienzsteigernden- und einem effizienzverringernenden Pluronic®-Polymer zusammen, so wird die lamellare Phase destabilisiert. Diese Destabilisierung der lamellaren Pha-

se geht allerdings auf Kosten der Effizienz.

4.1.4 Variation des Tensids

Nichtionische Tenside des Typs C_iE_j

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie die durch die Pluronic®-Triblockcopolymer induzierte Effizienzsteigerung von der Alkylkettenlänge (*i*) sowie von der Ethylenoxidentkettenlänge (*j*) der C_iE_j-Tenside abhängt.

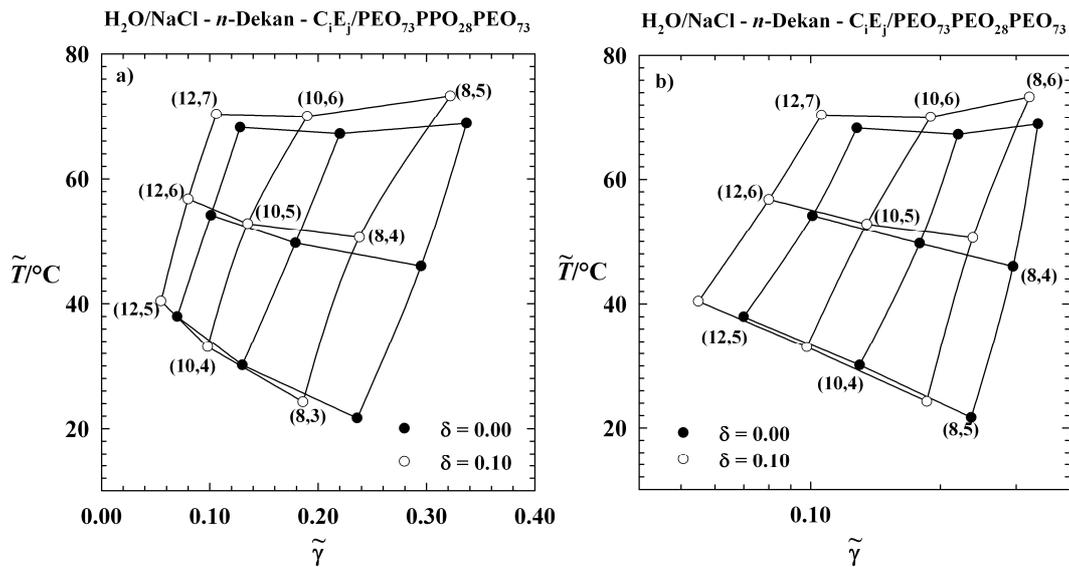


Abb. 4.9: a) \tilde{X} -Punkte der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C_iE_j mit $\varepsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$ ohne (gefüllte Symbole) und mit dem Zugabe des Pluronic®-Triblockcopolymers PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ (PE6800) (ungefüllte Symbole, $\delta = 0.10$). Alle Polymer/C_iE_j-Mischungen sind effizienter als die C_iE_j-Ausgangssysteme. b) Die gleichen \tilde{X} -Punkte bei logarithmischer Auftragung der $\tilde{\gamma}$ -Achse. Die relative Effizienzsteigerung ist für alle Systeme nahezu gleich groß.

In der Abb. 4.9 a) sind die \tilde{X} -Punkte der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C_iE_j ohne (gefüllte Symbole) und mit einem Anteil von 10 Gew.% des Pluronic®-Triblockcopolymers PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ (PE6800) (ungefüllte Symbole, $\delta = 0.10$) in der Tensid/Polymer-Mischung bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$ dargestellt. Man erkennt, dass sich die \tilde{X} -Punkte der polymerfreien Basissysteme durch den Polymerzusatz zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und leicht zu höheren Temperaturen verschieben. Außerdem stellt man bei genauer Betrachtung fest, dass das Gitter, das die \tilde{X} -Punkte der polymerhaltigen Systeme bilden im Vergleich zu dem der polymerfreien Systeme verzerrt ist. Dies liegt daran, dass die durch das Polymer verursachte Effizienzsteigerung sowie die Verschiebung

der Phaseninversionstemperatur \tilde{T} von dem im Ausgangssystem verwendeten Tensid abzuhängen scheinen. So verschiebt sich z.B. der \tilde{X} -Punkt des Systems mit C₈E₃ um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.05$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 2.6^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen, während sich der \tilde{X} -Punkt des Systems mit C₈E₅ in die gleiche Richtung jedoch um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.015$ und um $\Delta\tilde{T} = 4.45^\circ\text{C}$ verschiebt. Abb. 4.9 b) zeigt die gleichen \tilde{X} -Punkte in logarithmischer Auftragung der $\tilde{\gamma}$ -Achse. Diese Auftragung ermöglicht das Ablesen der relativen Effizienzsteigerung. Man erkennt, dass das ursprüngliche Gitter der \tilde{X} -Punkte durch die Zugabe des Polymers PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ bis auf kleine Abweichungen nahezu parallel verschoben ist. Offensichtlich zeigt sich bei allen C_iE_j-Tensiden bei gleicher Polymerzugabe eine (relativ gesehen) gleich große Effizienzsteigerung.

Ionische Tenside (AOT)

Bis jetzt wurde nur der Einfluss der Pluronic®-Triblockcopolymere auf ternäre nichtionische Mikroemulsionssysteme untersucht. Wie aus der Literatur bekannt ist, sind die ersten Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden formuliert worden. So haben in den 50er Jahren *Schulman et al.* eine makroskopisch homogene, bläuliche schimmernde Mischung aus Wasser, Benzol, Kaluimoleat und Hexanol gefunden, die sie Mikroemulsion nannten⁵. Seitdem sind zahlreiche Publikationen, die die Formulierung von Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden behandeln, erschienen⁶.

Um den Einfluss der Pluronic®-Triblockcopolymere in ionischen Mikroemulsionen zu untersuchen wurde in dieser Arbeit als ionisches Tensid AOT (Bis-(2-Ethylhexyl)sulfosuccinat) ausgewählt. Schon durch eine kleine Elektrolytzugabe kann im System H₂O - *n*-Alkan - AOT ohne Hilfe eines Cotensids eine temperaturinduzierte Phaseninversion erreicht werden. Wie aus der Literatur⁷ schon bekannt, findet man in ionischen Mikroemulsionssystemen mit steigender Temperatur die im Vergleich zu nichtionischen Mikroemulsionen inverse Phasenabfolge $\bar{2}$, 1, $\underline{2}$.

⁵ Schulman, Stoeckenius et al., 1959.

⁶ Kahlweit, Strey et al., 1988; Chen, Chang et al., 1990; Chen, Chang et al., 1991; Chen, Chang et al., 1991.

⁷ Kahlweit, Strey et al., 1989.

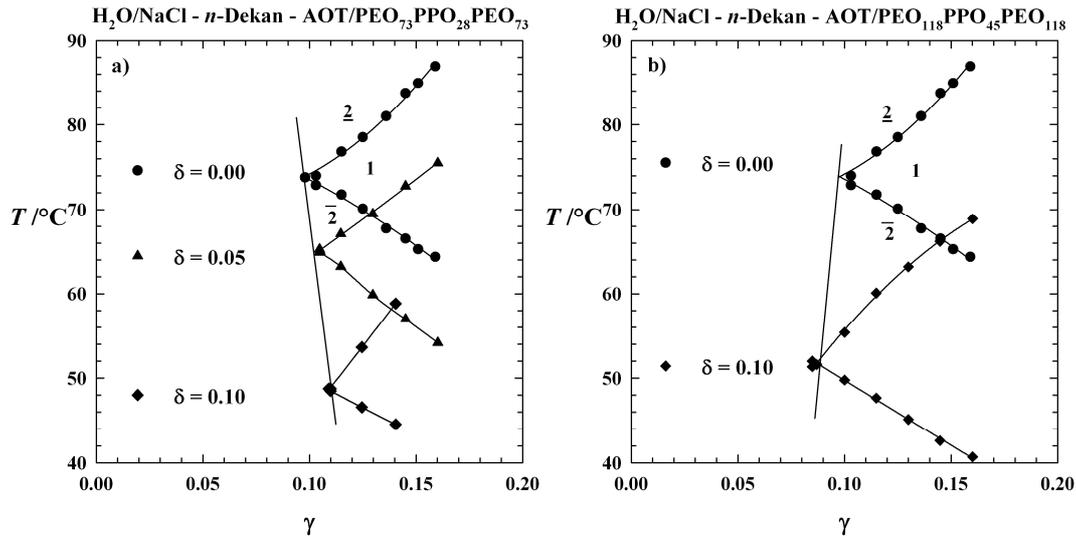


Abb. 4.10: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{Pluronic}^\circledast$ -Polymere bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.01$ für $\delta = 0.00$, $\delta = 0.05$ und $\delta = 0.10$. Verwendet man das Polymer $\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ (PE6800) so nimmt die Effizienz H_2O und Dekan zu solubilisieren ab. Setzt man hingegen das Polymer $\text{PEO}_{118}\text{PPO}_{45}\text{PEO}_{118}$ (F98) mit größerer Molmasse ein, wird die Tensid/Polymere-Mischung effizienter. Gleichzeitig verschieben sich die Phasengrenzen durch die Zugabe des nichtionischen Polymers zu tieferen Temperaturen.

In den Abb. 4.10 a) ist das Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.01$ dargestellt. Der \tilde{X} -Punkt des polymerfreien Systems liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.098$ und $\tilde{T} = 73.80^\circ\text{C}$. Ersetzt man 5% AOT durch das Polymer, so verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt des Systems leicht zu höheren Tensidmassenbrüchen und zu tieferen Temperaturen ($\Delta\tilde{T} = 8.80^\circ\text{C}$). Bei einem Polymermassenbruch von $\delta = 0.10$ ist die Verschiebung des \tilde{X} -Punktes zu niedrigeren Temperaturen im Vergleich zu dem System mit $\delta = 0.05$ größer ($\Delta\tilde{T} = 16.25^\circ\text{C}$). Gleichzeitig erhöht sich der Tensidmassenbruch des \tilde{X} -Punktes im Vergleich zu dem Anfangssystem um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.011$. Die Polymer/Tensid-Mischung wird somit mit zunehmendem Polymeranteil δ in der Polymer/Tensid-Mischung, ineffizienter und hydrophiler. Ein vergleichbarer Temperaturtrend wird gefunden, wenn zu dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}$ mit $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.01$ das nichtionische Tensid C_{12}E_4 zugegeben wird⁸.

Das Polymer $\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ (PE6800) bewirkt also wie gezeigt im ionischen Mikroemulsionssystem keine Effizienzsteigerung. Dagegen ist mit dem gleichen Polymer in nichtionischen Mikroemulsionssystemen eine Effizienzsteigerung zu beobachten (siehe Abb. 4.4). Um zu überprüfen, ob in dem hier betrachteten ionischen Mikroemulsionssystem

⁸ Kahlweit and Strey, 1988.

tem für alle Pluronic®-Polymere eine Effizienzabnahme zu beobachten ist, wurde im Folgenden das AOT teilweise durch das Pluronic®-Polymer PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ (F98) ersetzt (Abb. 4.10. b). Dieses Polymer besteht aus deutlich größeren PEO- und PPO-Blöcken und bewirkt in nichtionischen Mikroemulsionssystemen die größte Effizienzsteigerung (siehe Tab. 8.10 im Anhang).

Das Phasenverhalten des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - AOT/PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ mit $\delta = 0.10$ bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.01$ ist in Abb. 4.10 b) dargestellt. Vergleichend ist das Phasendiagramm des Systems ohne Polymer gezeigt. Man erkennt, dass sich der \tilde{X} -Punkt bei $\delta = 0.10$, geringfügig um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.011$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 22.4^\circ\text{C}$ zu tieferen Temperaturen verschiebt. Damit wird die Polymer/AOT-Mischung leicht effizienter als das Tensid AOT und hydrophiler. Somit ist die effizienzsteigernde Wirkung der Pluronic®-Triblockcopolymeren zwar nicht nur auf nichtionische Mikroemulsionssysteme beschränkt, sie ist aber in ionischen Tensidsystemen deutlich geringer. Betrachten wir z.B. das System H₂O/NaCl - *n*-Dekan - Tensid/PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ bei einem Polymergehalt $\delta = 0.10$. Während eine Effizienzsteigerung von $\Delta\tilde{\gamma} = 0.055$ mit dem Tensid C₁₀E₄ erzielt wird, wird im AOT-haltigen System eine Effizienzsteigerung von nur $\Delta\tilde{\gamma} = 0.011$ erreicht. Die Effizienzsteigerung ist somit fünfmal größer im nichtionischen- als im ionischen Mikroemulsionssystem.

4.1.5 Variation der hydrophoben Komponente

In diesem Abschnitt wird gezeigt, ob und wie die durch die Pluronic®-Triblockcopolymerzugabe induzierte Effizienzsteigerung von der Kettenlänge k des Öls abhängt. Wie bereits in den Grundlagen erwähnt, hängt das Phasenverhalten eines Mikroemulsionssystems von der Kettenlänge des verwendeten Öls ab. So ist die Solubilisierung eines *n*-Alkans durch ein Tensid umso ineffizienter je längerkettinger das Öl ist⁹. Dieser Einfluss der Ölkettenlänge auf das Phasenverhalten des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄ ist in Abb. 4.11 dargestellt. Sie zeigt die \tilde{X} -Punkte für $\varepsilon = 0.001$ und $\phi = 0.50$ (ungefüllte Symbole). Man erkennt, dass, die \tilde{X} -Punkte sich mit zunehmender Ölkettenlänge zu höheren Temperaturen und zu höheren Tensidmassenbrüchen verschieben. Der \tilde{X} -Punkt des Systems mit Hexan liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.077$ und $\tilde{T} = 18.80^\circ\text{C}$ und der des Systems mit Oktadekan bei $\tilde{\gamma} = 0.285$ und $\tilde{T} = 48.00^\circ\text{C}$. Es wird also im System mit Oktadekan

⁹ Kahlweit, Strey et al., 1988; Kahlweit, Strey et al., 1993; Kunieda, Nakano et al., 1995.

mehr als die 2.5-fache Menge an Tensid benötigt, um eine einphasige Mikroemulsion zu erzeugen.

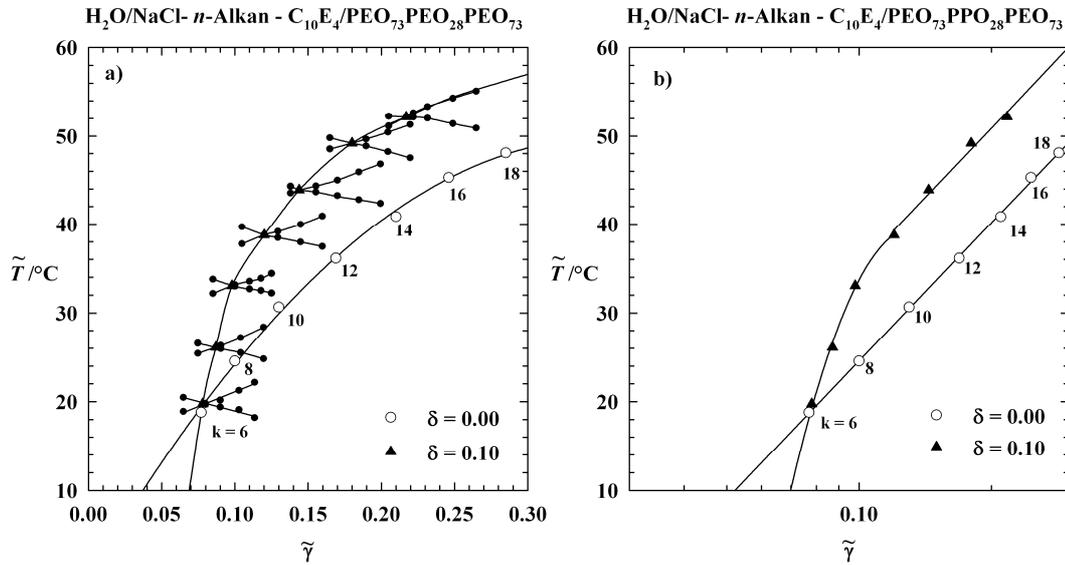


Abb. 4.11: $T(\gamma)$ -Schnitte der Mikroemulsionssysteme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Alkan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$ mit $\delta = 0.10$ (volle Kreise). Zusätzlich sind die \tilde{X} -Punkte des Systems ohne Polymer (leere Kreise) dargestellt. a) \tilde{T} gegen $\tilde{\gamma}$: Mit zunehmender Alkankettenlänge k nimmt die Effizienz des Systems ab und die Phaseninversionstemperatur verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Die Effizienzsteigerung nimmt mit steigendem k zu. b) Die gleiche \tilde{X} -Punkte, die $\tilde{\gamma}$ -Achse ist logarithmisch aufgetragen.

Zudem sind die Phasendiagramme der gleichen Systeme mit dem Polymer $\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und $\delta = 0.10$ dargestellt (gefüllte Kreise). Überraschenderweise bewirkt die Zugabe des Polymer $\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ im Hexan-System nur eine kleine Verschiebung des \tilde{X} -Punktes zu höheren Temperaturen. Der Tensidmassenbruch am \tilde{X} -Punkt bleibt konstant. Erhöht man die Kettenlänge des Öls, so verschiebt sich $\tilde{\gamma}$ durch den Einsatz des Polymer immer stärker zu kleineren Werten. Die Effizienzsteigerung der Polymer/Tensid-Mischung wird also immer größer.

In Abb. 4.11 b) wurden die \tilde{X} -Punkte auf der $\tilde{\gamma}$ -Achse logarithmisch aufgetragen. Ein linearer Verlauf der \tilde{X} -Punkte der Systeme ohne Polymer wird bei dieser Auftragung verdeutlicht. Betrachtet man die \tilde{X} -Punkte der polymerhaltigen Systeme, so findet man für Systeme die die Öle mit $k \geq 12$ (Dodekan) enthalten ebenfalls ein linearen aber zu kleineren Tensidmassenbrüchen verschoben Verlauf der \tilde{X} -Punkte. Für kurzkettinge Öle weicht der Verlauf vom Linearen ab. Gründe für dieses Verhalten werden im Abschnitt 4.3 diskutiert.

4.1.6 Einfluss des polaren Solvens

Wie in den Grundlagen bereits erwähnt, ist die Verwendung von Additiven in Mikroemulsionssystemen insbesondere in technischen Anwendungen wichtig. Wasser wird z.B. bei der Formulierung von wasserfreien Mikroemulsionen oder in industriellen Prozessen, wo die Korrosion durch Wasser vermieden werden soll, durch andere polare Lösungsmittel wie Formamid vollständig oder Glycerin teilweise ersetzt. Dieses Kapitel beschäftigt sich daher mit dem Einfluss der Pluronic®-Polymere auf das Phasenverhalten von formamid- bzw. glycerinhaltigen Mikroemulsionen.

Formamid

Die Verwendung von *wasserfreien Mikroemulsionen* hat in der letzten Zeit beträchtlich an Bedeutung gewonnen. Sie werden als Template für die Synthese von Nanopartikeln sowie als Medien für Grenzflächenreaktionen in der organischen chemischen Synthese eingesetzt. Während solcher Reaktionen würde das Wasser mit den in vielen Synthesen benötigten starken Oxidations- oder Reduktionsmitteln reagieren. Eine eingehend von *Schubert et al.*¹⁰ untersuchte wasserfreie Mikroemulsion ist die des Typs Formamid - *n*-Alkan - C_{*i*}E_{*j*}-Tensid. Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, dass nichtionische C_{*i*}E_{*j*}-Tenside Formamid und *n*-Alkan ineffizienter ineinander solubilisieren als Wasser und *n*-Alkan. Zudem verschieben sich die Phasengrenzen durch die Verwendung von Formamid stark zu höheren Temperaturen. Um diesen Temperaturtrend sowie die Effizienzniedrigung zu kompensieren, wurden Tenside mit längerer Kohlenstoffkette *i* verwendet. Auf die Ergebnisse von *Schubert et al.* aufbauend wird in diesem Abschnitt das Tensid C₁₂E₄ statt des bisher verwendeten C₁₀E₄ Tensids verwendet.

¹⁰ Kahlweit, Strey et al., 1991; Schubert and Strey, 1991; Schubert, Busse et al., 1993.

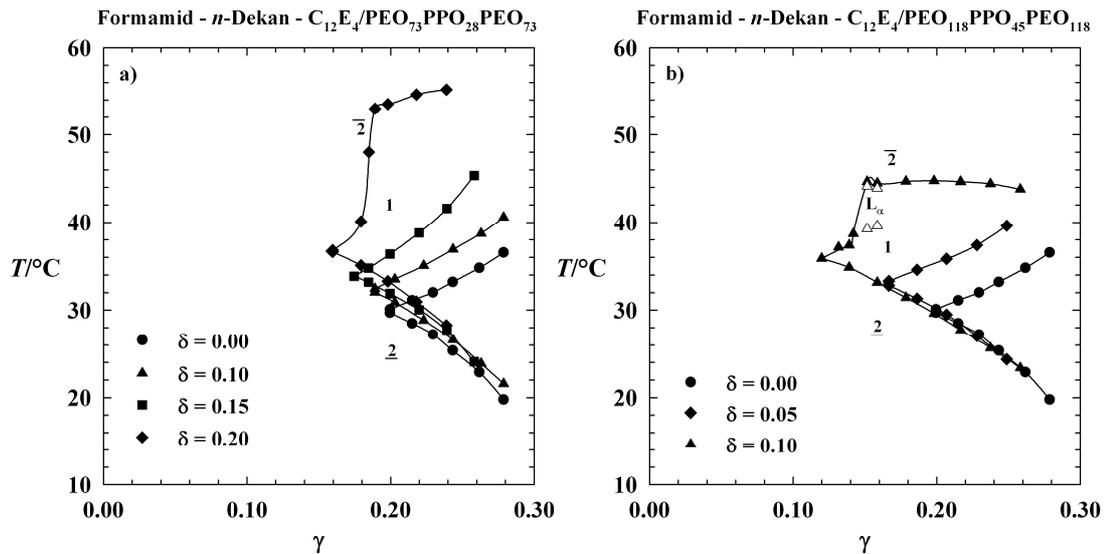


Abb. 4.12: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme Formamid - *n*-Dekan - C_{12}E_4 mit $\phi = 0.50$ und unterschiedliche Polymeranteil δ in der Polymer/Tensid-Mischung (a) mit $\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ (PE6800) und (b) mit $\text{PEO}_{118}\text{PPO}_{45}\text{PEO}_{118}$ (F98). Mit zunehmendem δ , nimmt die Effizienz zu. Bei $\delta = 0.20$ verformt sich die obere $1 \rightarrow \bar{2}$ Phasengrenze.

Um den Einfluss der Pluronic®-Polymere auf wasserfreie Formamid-Mikroemulsionen zu untersuchen wird im Folgenden ausgehend vom System Formamid - *n*-Dekan - $\text{C}_{12}\text{E}_4/\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ (PE6800) bei $\phi = 0.50$ der Polymermassenbruch δ in der Polymer/Tensid-Mischung schrittweise erhöht (Abb. 4.12 a). Der \tilde{X} -Punkt des polymerfreien Systems liegt bei einem Tensidmassenbruch von $\tilde{\gamma} = 0.197$ und einer Phaseninversionstemperatur von $\tilde{T} = 29.88^\circ\text{C}$. Erhöht man den Polymeranteil auf $\delta = 0.10$, so verschieben sich die Phasengrenzen geringfügig um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.01$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 2.37^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen. Erhöht man den Polymeranteil weiter auf $\delta = 0.20$, so bleibt der Trend erhalten und der \tilde{X} -Punkt verschiebt sich im Vergleich zum polymerfreien Ausgangssystem um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.038$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 6.82^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen. Dabei weist das Phasendiagramm des Systems mit $\delta = 0.20$ keine symmetrische Form mehr auf, weil sich die obere Phasengrenze $1 \rightarrow \bar{2}$ stärker zu höheren Temperaturen verschiebt als die untere. Der Polymerzusatz scheint also einen stärkeren Einfluss auf die obere Mischungslücke des Formamid-(Tensid/Polymer)-Systems zu haben.

Um zu überprüfen, ob die Effizienzsteigerung in formamidhaltigen Mikroemulsionen genau wie die in wasserhaltigen Mikroemulsionen von der Größe der Polymerblöcke abhän-

gig ist, wurde ausgehend vom gleichen Basissystem wie in Abb. 4.12 a) das Tensid schrittweise durch das Pluronic®-Polymer PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ (F98) ersetzt. Dieses Polymer wurde ausgewählt, weil es in wasserhaltigen Mikroemulsionen die größte Effizienzsteigerung aller untersuchten Pluronic®-Polymere bei $\delta = 0.10$ bewirkt (siehe Tab. 8.10). Abb. 4.12 b) stellt die Ergebnisse dieser Untersuchung dar. Tatsächlich ist in dem System mit dem Pluronic®-Polymer PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ bei gleichem Polymermassenbruch ($\delta = 0.10$) die Verschiebung des \tilde{X} -Punktes zu höheren Temperaturen ($\Delta\tilde{T} = 5.98^\circ\text{C}$) und zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen ($\Delta\tilde{\gamma} = 0.077$) stärker als im System mit dem kleineren PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ Polymer. Dieses Verhalten lässt den Schluss zu, dass die Effizienzsteigerung der Pluronic®-Polymere in wasserfreien Formamid-Mikroemulsionen genauso wie die Effizienzsteigerung in wasserhaltigen Mikroemulsionen insbesondere von der Anzahl der PEO-Einheiten in den beiden hydrophilen Polymerblöcken abhängt.

Vergleicht man die Effizienzsteigerung der Pluronic®-Polymere in den wasserfreien formamidhaltigen Mikroemulsionen quantitativ mit der der wasserhaltigen Mikroemulsionen bei gleichem Polymermassenbruch von $\delta = 0.20$, so stellt man fest, dass die Effizienzsteigerung in dem Formamidsystem mit PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ ($\Delta\tilde{\gamma} = 0.038$) halb so groß ist wie die Effizienzsteigerung im wasserhaltigen Mikroemulsionssystem ($\Delta\tilde{\gamma} = 0.067$). Jedoch ist die Effizienzsteigerung im Formamidsystem mit PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ und einem Polymermassenbruch von $\delta = 0.10$ ($\Delta\tilde{\gamma} = 0.077$) größer als die Effizienzsteigerung in wasserhaltigen Mikroemulsionssystem ($\Delta\tilde{\gamma} = 0.055$).

Glycerin

Eine andere, insbesondere für technische Anwendungen interessante nichtwässrige polare Komponente stellt Glycerin¹¹ dar, welches z.B. als Befeuchtungsmittel in der Kosmetik- und Pharmabranche dient. Daher wird in diesem Abschnitt der Einfluss von Pluronic®-Triblockcopolymeren auf das Phasenverhalten von glycerinhaltigen Mikroemulsionen untersucht.

In Abb. 4.13 ist das Phasenverhalten der Systeme H₂O/NaCl/Glycerin - *n*-Dekan - C₁₀E₆ ohne (ungefüllte Kreise, $\delta = 0.00$) und mit dem Polymer PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ (gefüllte Kreise, $\delta = 0.10$) bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ dargestellt. Hier wurde das hydrophilere Tensid

¹¹ Kahlweit, Strey et al., 1990.

$C_{10}E_6$ anstatt des bisher als Standardtensid verwendeten $C_{10}E_4$ ausgewählt um die Phasen-inversionstemperatur des Systems soweit wie möglich zu höheren Temperaturen zu verschieben. Der \tilde{X} -Punkt des polymer- und glycerinfreien Systems liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.215$ und bei $\tilde{T} = 67.25^\circ\text{C}$. Erhöht man in dem glycerinfreien System den Polymermassenbruch in der Polymer/Tensid-Mischung auf $\delta = 0.10$, verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.025$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 2.78^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen.

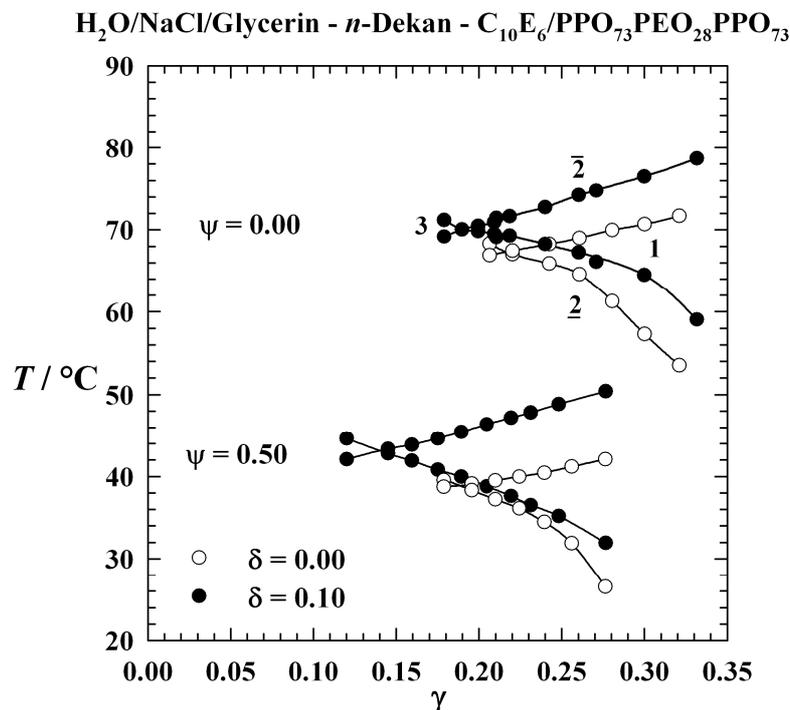


Abb. 4.13: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_6/\text{PPO}_{73}\text{PEO}_{28}\text{PPO}_{73}$ bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ für unterschiedliche Glyceringehalte $\psi = 0.00$ und $\psi = 05.0$ sowie $\delta = 0.00$ und $\delta = 0.10$. Mit zunehmendem Glyceringehalt, verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt zu tieferen Temperaturen und etwas kleineren Tensidmassenbrüchen. Vergleicht man die durch das Polymer verursachte Effizienzsteigerung, so ist diese im glycerinhaltigen System stärker.

Erhöht man den Glyceringehalt auf $\psi = 0.50$ in beiden Systemen, verschieben sich erwartungsgemäß deren Phasengrenzen zu deutlich tieferen Temperaturen. Dies liegt daran, dass die OH-Gruppe der Glycerinmoleküle und die Kopfgruppe des Tensids um das Hydratwasser konkurrieren. Der Zusatz von Glycerin führt also dazu, dass die Tensidkopfgruppe weniger hydratisiert wird. Interessanterweise stellt man fest, dass die durch das Polymer ver-

ursachte Effizienzsteigerung im glycerinhaltigen System ($\Delta\tilde{\gamma} = 0.046$) größer ist als im glycerinfreien System. Auch die Verschiebung des \tilde{X} -Punktes zu höheren Temperaturen fällt mit $\Delta\tilde{T} = 4.1^\circ\text{C}$ deutlich stärker aus als in dem System ohne Glycerin.

Um der stärkeren Effizienzsteigerung bei hohen Glyceringehalten bzw. niedrigeren Temperaturen auf den Grund zu gehen, wurde der Einfluss des Glycerinanteils ψ in der H₂O/NaCl/Glycerin-Mischung auf die Effizienzsteigerung des Polymers PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ systematisch untersucht. In der folgenden Abb. 4.14 sind die Tensidmassenbrüche $\tilde{\gamma}$ (a) und die Temperatur \tilde{T} am \tilde{X} Punkte der Systeme H₂O/NaCl/Glycerin - *n*-Dekan - C₁₀E₆/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ ohne (gefüllte Kreise, $\delta = 0.00$) und mit dem Polymer (ungefüllte Dreiecke, $\delta = 0.10$) bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ als Funktion des Glyceringehalts ψ dargestellt.

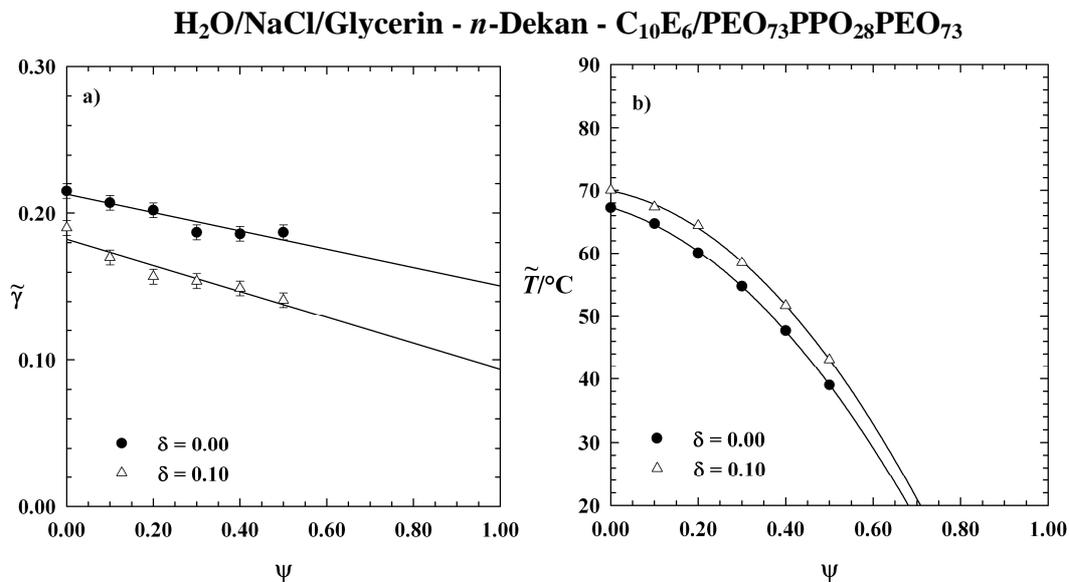


Abb. 4.14: Auftragung von $\tilde{\gamma}$ (a) und \tilde{T} (b) des Systems H₂O/NaCl/Glycerin - *n*-Dekan - C₁₀E₄ ohne (gefüllte Kreise) und mit dem PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ ($\delta = 0.10$, ungefüllte Dreiecke) bei $\phi = 0.50$; $\varepsilon = 0.001$ als Funktion des Glyceringehalts ψ . Mit zunehmendem ψ verschieben sich die Tensidmassenbrüche sowie die Temperaturen des \tilde{X} -Punktes zu niedrigeren Werten. Dabei wird die durch das Polymer verursachte Effizienzsteigerung mit zunehmendem ψ stärker.

Man erkennt, dass die Phaseninversionstemperatur \tilde{T} sowie der Tensidmassenbruch $\tilde{\gamma}$ am \tilde{X} -Punkt mit steigendem Glyceringehalt ψ in der hydrophilen Phase erwartungsgemäß abnehmen. Auch hier ist zu erkennen, dass die durch das Polymer verursachte Effizienzsteigerung mit steigendem Glycerinanteil ψ zunimmt. Ob dieser Trend auf die Wechsel-

wirkung des Polymers mit dem Glycerin oder die tiefere Temperatur zurückzuführen ist, wird im Folgenden anhand technischer Tensidsysteme gezeigt.

4.1.7 Technische Mikroemulsionsysteme

In den bisherigen Kapiteln wurde das Phasenverhalten ternärer Mikroemulsionssysteme mit reinen Tensiden untersucht. Reine Tenside des Typs C_iE_j sind in der Herstellung aufwendig. Daher sind sie sehr teuer und für industrielle Anwendungen nicht relevant. Technische Tenside desselben Typs dagegen sind preiswert und kosten oft nicht mehr als 2 Euro pro kg. Im Gegensatz zu den reinen Tensiden besitzen die technischen Tenside eine breite Verteilung in der Anzahl an Ethoxygruppen und einen kleinen Anteil an Restalkohol. Im Folgenden wird das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit diesen von der Firma BASF bezogenen technischen Tensiden charakterisiert. Zunächst wird das Phasenverhalten der mittelkettigen Lutensol®XL-Tenside (C₁₀E_j mit $j = 4-8$) ausführlich beschrieben. Dann werden die Phasendiagramme der längerkettigen Lutensol®TO-Tenside (C₁₂₋₁₄E_j mit $j = 5-8$), und die Lutensol®AO-Tenside (C_{13/15}E_j mit $j = 5, 7, 8$) charakterisiert und deren \tilde{X} -Punkte in Form eines \tilde{X} -Punkt-Gitters aufgetragen. Um zu überprüfen ob der „Boosting“-Effekt in den technischen Mikroemulsionssystemen auch auftritt, wurde dann der Einfluss des Pluronic®-Polymers PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ auf das Phasenverhalten der Systeme mit den Lutensol®XL-Tensiden untersucht.

Lutensol®-Tenside

Um Mikroemulsionen mit technischen Tensiden herzustellen geht man von einem gut charakterisierten Mikroemulsionssystem mit reinem Tensid aus und ersetzt schrittweise das reine Tensid durch das zu untersuchende technische Tensid. In Rahmen meines Spezialpraktikums¹² wurde ausgehend vom System H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄ ($\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.0058$) das Tensid C₁₀E₄ schrittweise durch das technische Tensid Lutensol®XL60 ersetzt. Dabei verschob sich der \tilde{X} -Punkt des C₁₀E₄-Systems von $\tilde{T} = 30.14^\circ\text{C}$ auf $\tilde{T} = 54.10^\circ\text{C}$ und von $\tilde{\gamma} = 0.131$ auf $\tilde{\gamma} = 0.173$. Von diesen Ergebnisse ausgehend wurden alle anderen Phasendiagramme der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/Lutensol®XL40 - 80-Tenside mit $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.0058$ charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Abb. 4.15 dargestellt.

¹² Tchekountieu Mboumi, 2003.

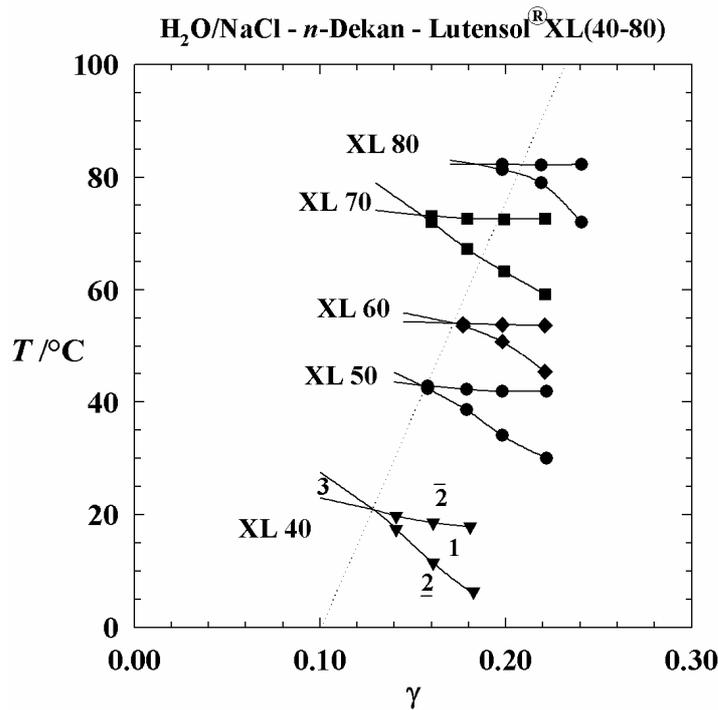


Abb. 4.15: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{Lutensol}^\text{®}\text{XL}(40\text{-}80)$ bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.0058$. Mit steigender Ethoxygruppenanzahl wird das System ineffizienter und hydrophiler, d. h. das Phasenverhalten verschiebt sich zur höheren Temperaturen und Tensidmassenbrüchen. Eine Ausnahme bildet das System mit dem Tensid Lutensol[®]XL70.

Ersetzt man das Tensid Lutensol[®]XL60 durch das Tensid Lutensol[®]XL50, so verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.018$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 11.2^\circ\text{C}$ zu tieferen Temperaturen. Dieser Trend bleibt mit weiter abnehmender Ethoxygruppenanzahl erhalten, so dass der \tilde{X} -Punkt des Systems mit dem Tensid Lutensol[®]XL40 bei $\tilde{\gamma} = 0.129$ und $\tilde{T} = 20.86^\circ\text{C}$ liegt. Der \tilde{X} -Punkt hat sich somit im Vergleich zu dem System mit Lutensol[®]XL60 um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.044$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 33.24^\circ\text{C}$ zu tieferen Temperaturen verschoben. Zieht man eine Linie durch die \tilde{X} -Punkte der drei gemessenen Phasendiagramme, kann man die Lage der \tilde{X} -Punkte andere Tensidsysteme extrapolieren. Merkwürdigerweise weicht der \tilde{X} -Punkt des Lutensol[®]XL70-Systems von dem erwarteten Trend des Tensidmassenbruchs zu höheren Werten ab ($\tilde{\gamma} = 0.155$). Der Trend der Phaseninversionstemperatur bleibt jedoch erhalten ($\tilde{T} = 73.22^\circ\text{C}$). Der \tilde{X} -Punkt des System mit Lutensol[®]XL70 hat sich im Vergleich zu dem \tilde{X} -Punkt des Lutensol[®]XL60-Systems um

$\Delta\tilde{\gamma} = 0.018$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 19.12$ °C zu höheren Temperaturen verschoben. Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass das Lutensol®XL70-Tensid eine andere EO-Verteilung und C- Kettenlängen als die anderen Lutensol®XL-Tenside aufweist. Der \tilde{X} -Punkt des Systems mit Lutensol®XL80 weicht nur leicht von dem erwarteten Trend des Tensidmassenbruchs ab. So verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt dieses Systems im Vergleich zu dem System mit Lutensol®XL70 erwartungsgemäß zu höheren Tensidmassenbrüchen ($\Delta\tilde{\gamma} = 0.03$) und Temperaturen ($\Delta\tilde{T} = 9.04$ °C). Außerdem fällt bei genauer Betrachtung der Phasendiagramme auf, dass der Extraktionseffekt mit zunehmender Ethoxygruppenanzahl, bzw. zunehmender Temperatur abnimmt.

\tilde{X} -Punkt-Gitter

Die technischen Tenside gewinnen in industriellen Anwendungen immer mehr an Bedeutung. Daher wurde das Phasenverhalten von anderen technischen Systemen des Typs H₂O/NaCl - *n*-Dekan - Lutensol®-Tensiden (TO, AO) bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$ charakterisiert und deren \tilde{X} -Punkte neben den \tilde{X} -Punkten der Lutensol®XL-Tensidsysteme in Form eines \tilde{X} -Punkt-Gitters dargestellt (siehe Abb. 4.16).

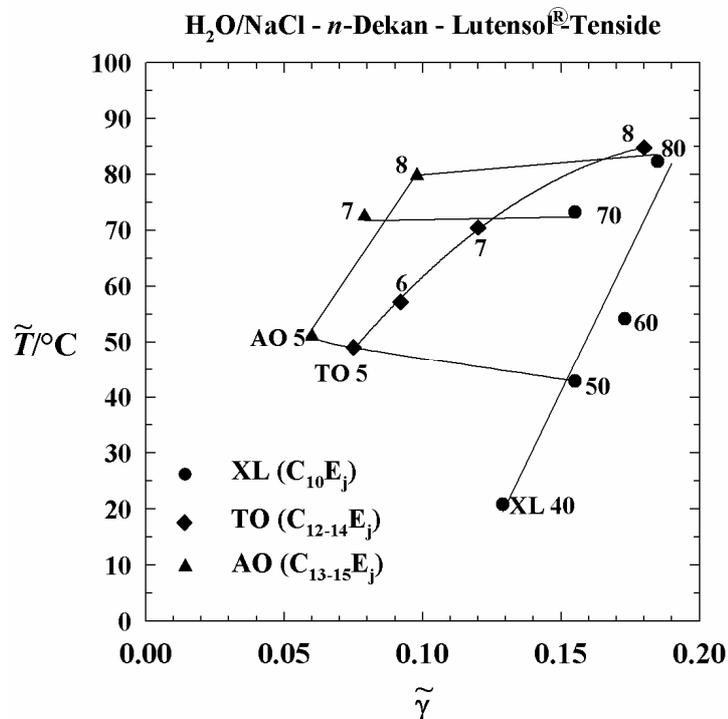


Abb. 4.16: \tilde{X} -Punkt-Gitter der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - Lutensol®-Tenside (XL, TO, AO) bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$.

Obwohl einige \tilde{X} -Punkte nicht gemessen werden konnten, da die Lutensol®-Tenside AO4, AO6, TO4 nicht mehr erhältlich sind, können die Trends, die in dieser Abbildung beobachtet werden wie folgt zusammengefasst werden:

- bei konstanter C-Kettenlänge (i): mit steigender Ethoxygruppenanzahl (j) verschieben sich die \tilde{X} -Punkte zu höheren Temperaturen und zu höheren Tensidmassenbrüchen (Ausnahme Lutensol®XL70). Der Verlauf ist im Vergleich zu den Systemen mit Reintensiden nicht linear.
- Bei konstanter Ethoxygruppenanzahl (j): mit steigender C-Kettenlänge des Tensids ist eine Effizienzzunahme zu verzeichnen. Die dabei zu erwartete Temperaturabnahme ist nur in einigen Fällen zu beobachten.

Die beiden vom Verhalten der Systeme mit Reintensiden abweichenden Trends, d.h. die nicht lineare Zunahme des Tensidmassenbruchs mit steigender Ethoxygruppenanzahl und die nahezu konstante Phaseninversionstemperatur bei steigender C-Kettenlänge) lassen sich mit der breiten Verteilung der Anzahl an Ethoxygruppen und der daraus resultierenden Extraktion der hydrophober Tensidbestandteile in das n -Dekan erklären.

Einfluss des Triblockcopolymer PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃

Ein weiterer Schritt in Richtung des Einsatzes des „*efficiency Boosting*“-Effekts in der technischen Anwendung ist die Steigerung der Effizienz von technischen Tensiden Wasser und Öl zu solubilisieren durch die Zugabe von technischen Blockcopolymeren. Daher wird im Folgenden der Einfluss des Pluronic®-Polymers PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ auf das Phasenverhalten der Systeme H₂O/NaCl - n -Dekan - Lutensol®XL bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und $\delta = 0.10$ untersucht.

Wie in Abb. 4.17 zu sehen ist, bewirkt die Zugabe des Pluronic®-Polymers PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ (PE6800) in allen Systemen eine Steigerung der Effizienz. Die Phasengrenzen verschieben sich also zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und zu höheren Temperaturen. Liegt der \tilde{X} -Punkt des polymerfreien Systems mit Lutensol®XL40 bei $\tilde{\gamma} = 0.122$ und $\tilde{T} = 21.80^\circ\text{C}$, so befindet er sich im polymerhaltigen System bei $\tilde{\gamma} = 0.09$ und $\tilde{T} = 42.10^\circ\text{C}$. Der \tilde{X} -Punkt hat sich also um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.032$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 20.30^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen verschoben. Offensichtlich ist allerdings, dass die Effizienzsteigerung mit zunehmender Anzahl an Ethoxygruppen abnimmt. So ist sie am größten im Lutensol®XL50 ($\Delta\tilde{\gamma} = 0.04$) und am

kleinsten im Lutensol®XL70-System ($\Delta\tilde{\gamma} = 0.01$). Außerdem nimmt die durch das Polymer verursachte Verschiebung der Phasengrenzen zu höheren Temperaturen mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad der Lutensol®XL-Tenside ab. So verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt des Systems mit Lutensol®XL40 um $\Delta\tilde{T} = 15.50^\circ\text{C}$ während er sich im System mit Lutensol®XL70 nur um $\Delta\tilde{T} = 7.20^\circ\text{C}$ verschiebt.

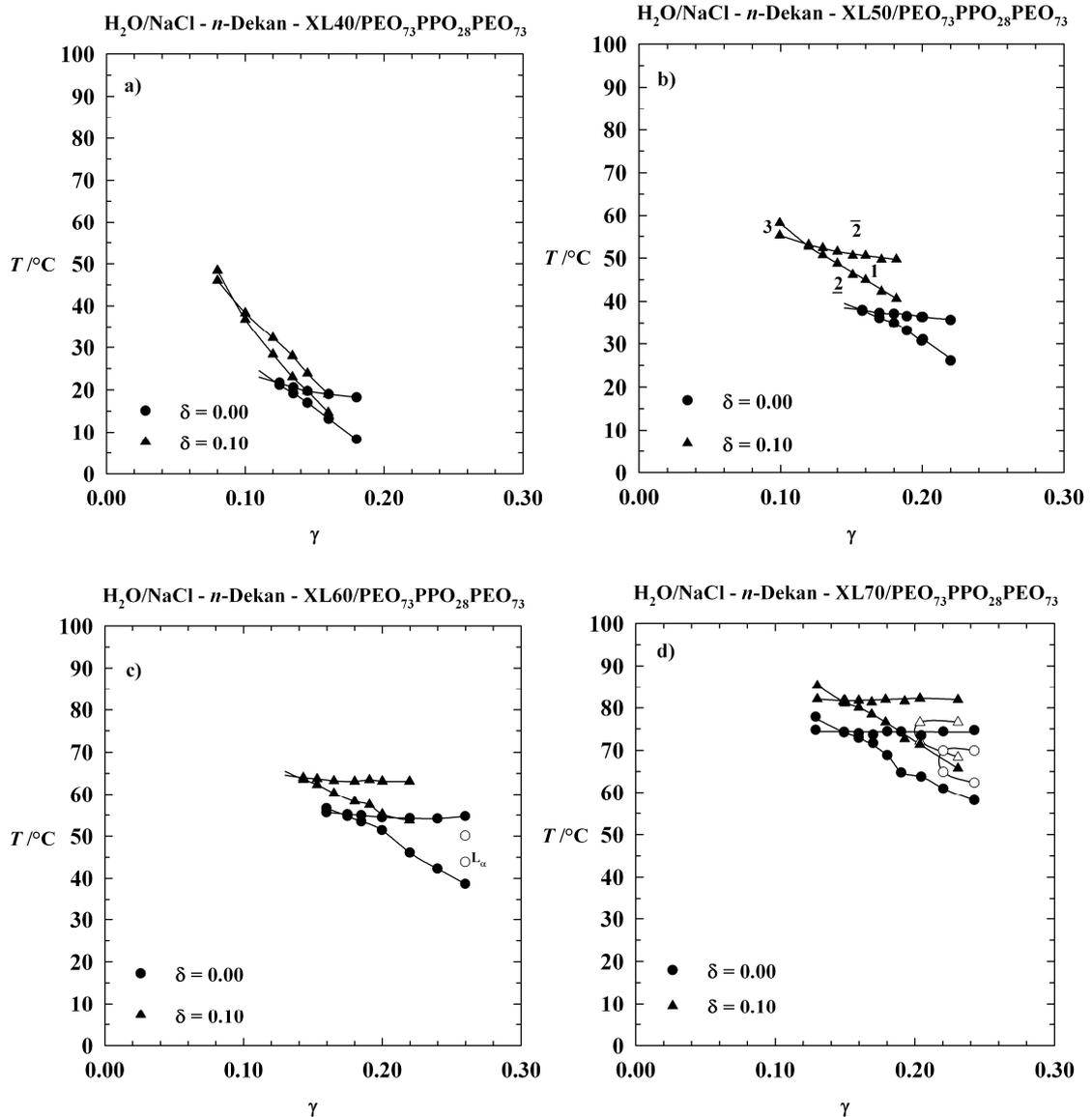


Abb. 4.17: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - Lutensol[®]XL(40 - 70) bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$ ohne ($\delta = 0.00$, Kreise) und mit dem Pluronic[®]Polymer PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ (PE6800) ($\delta = 0.10$, Dreiecke). Die durch das Polymer verursachte Effizienzsteigerung nimmt mit steigendem Ethoxylierungsgrad des Lutensol[®]XL-Tensids und damit steigender Temperatur ab.

Einfluss von Glycerin

In Kap 4.1.6, Abb. 4.13 wurde der Einfluss der Zugabe von Glycerin zu einer Mikroemulsion mit dem reinen Tensid $C_{10}E_6$ eingehend untersucht. Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Effizienzsteigerung in den glycerinhaltigen Systemen deutlich größer als im System ohne Glycerin ist. Zudem wird die Temperatur des \tilde{X} -Punktes durch die Zugabe von Glycerin zu tieferen Werten verschoben. Eine mögliche Erklärung für die größere Effizienzsteigerung in glycerinhaltigen Systemen könnte dennoch die bessere Hydratisierung der PEO-Blöcke bei tieferen Temperaturen sein.

Um diese Vermutungen zu überprüfen, wird unter den untersuchten technischen Tensidsystemen mit Polymeren, das System mit dem Lutensol®XL70-Tensid ausgewählt. Dieses System zeigt im Vergleich zu den anderen Systemen (mit XL40, XL50, XL60) nur eine sehr kleine Effizienzsteigerung.

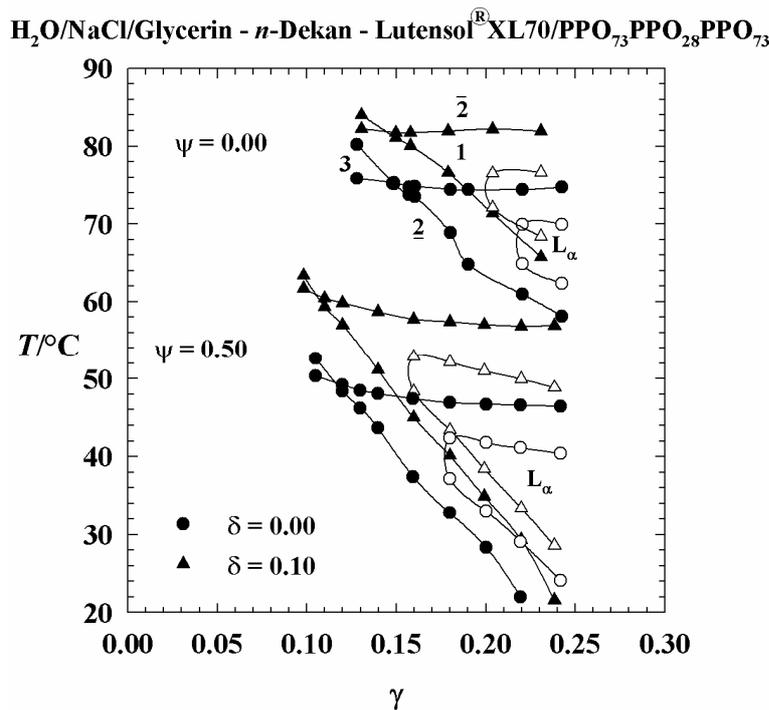


Abb. 4.18: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $H_2O/NaCl/Glycerin - n\text{-Dekan} - Lutensol^{\text{®}}XL70/PPO_{73}PEO_{28}PPO_{73}$ (PE6800) bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ für $\delta = 0.00$ und $\delta = 0.10$ sowie $\psi = 0.00$ und $\psi = 0.10$. Analog dem Verhalten von reinen Tensidsystemen (Abb. 4.13) ist die durch das Polymer verursachte Effizienzsteigerung im glycerinhaltigen System größer.

Zu dem System $H_2O/NaCl - n\text{-Dekan} - Lutensol^{\text{®}}XL70$ mit und ohne dem Polymer $PEO_{73}PPO_{28}PEO_{73}$ wird im Folgenden Glycerin zugegeben ($\psi = 0.50$) und das Phasenverhalten ermittelt. Der Einfluss der Glycerinzugabe auf das Phasenverhalten ist in Abb. 4.18

dargestellt und in Abb. 4.19 a) und b) zusammengefasst.

In Abb. 4.18 sind wieder die bereits in Abb. 4.17 d) gezeigten Phasendiagramme der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{Lutensol}^{\text{®}}\text{XL70}$ ohne (gefüllte Kreise) und mit dem Polymer $\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ ($\delta = 0.10$, gefüllte Dreiecke) dargestellt. Ersetzt man 50% des Wassers durch Glycerin ($\psi = 0.50$), so verschieben sich die Phasengrenzen der beiden Systeme zu tieferen Temperaturen. Analog zum reinen Tensidsystem (vgl. Abb. 4.13) ist die Effizienzsteigerung durch das Polymer im glycerinhaltigen System größer als im glycerinfreien. Die lamellare Phase, die im glycerin- und polymerfreien System ($\delta = 0.00$, $\psi = 0.00$) vorhanden ist, dehnt sich mit zunehmendem Polymer- sowie Glycerinanteil zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen hin aus.

Um den beobachteten Trends auf den Grund zu gehen wurde auch in diesem technischen Tensidssystem der Einfluss des Glycerins auf die Effizienzsteigerung des Polymers systematisch untersucht, in dem der Glycerinanteil in der hydrophilen Phase schrittweise von $\psi = 0.00$ auf $\psi = 0.50$ gesteigert wird. In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst dargestellt, in dem sowohl $\tilde{\gamma}$ als auch \tilde{T} als Funktion des Glyceringehalts ψ aufgetragen sind.

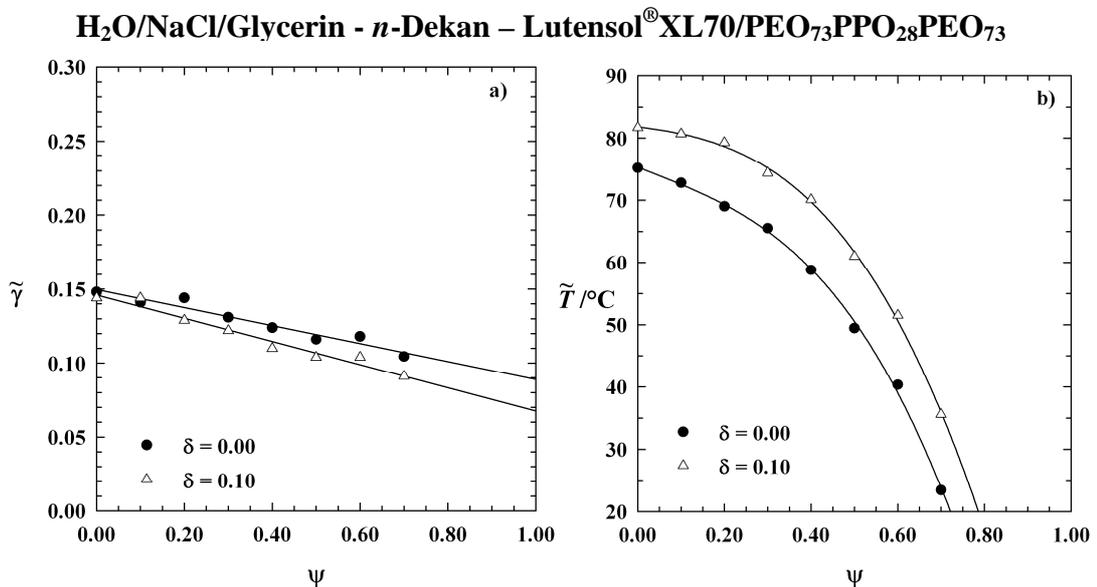


Abb. 4.19: Auftragung von a) $\tilde{\gamma}$ und b) \tilde{T} des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin} - n\text{-Dekan} - \text{Lutensol}^{\text{®}}\text{XL70}/\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ (PE6800) bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und $\delta = 0.00$ und $\delta = 0.10$ als Funktion der Glycerinanteil ψ . Mit zunehmendem ψ verschieben sich die Tensidmassenbrüche $\tilde{\gamma}$ am \tilde{X} -Punkt leicht und die Phaseninversionstemperaturen \tilde{T} stark zu niedrigeren Werten.

Man erkennt, dass in polymerfreien- und in polymerhaltigen Systemen die Phaseninversi-

onstemperatur als auch der Tensidmassenbruch mit steigendem Glycingehalt ψ abnehmen (analog zu Abb1-13). Zudem wird die durch das Polymer verursachte Effizienzsteigerung mit zunehmender ψ und damit niedriger Temperaturen systematisch stärker. Dieser Trend könnte auf die bessere hydratisierung der PEO- Blöcke bei tieferen Temperaturen zurückzuführen sein.

4.2 Mikrostruktur

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss des Pluronic®-Triblockcopolymers PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ auf die Mikrostruktur des Mikroemulsionssystems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄ bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und mit verschiedenen Anteilen des Polymers in der Polymer/Tensid-Mischung von $\delta = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ (vgl. Einfluss auf das Phasenverhalten, Abb. 4.4) mit Hilfe von Neutronenkleinwinkelstreuungsmessungen (SANS) untersucht. Die Messungen wurden am FRM2 in München mit Hilfe des Spektrometers KWS-2 durchgeführt. Die Wellenlänge der Neutronen wurde auf 4.5 Å und die der Probe zu Detektor-Abstand auf 1.9 m bzw. 8 m eingestellt. Gemessen wurde in unmittelbarer Nähe des \tilde{X} -Punktes (Abb. 4.20 a) und bei einem konstantem Anteil an Polymer und Tensid von $\gamma = 0.142$ (Abb. 4.20 b). Alle SANS-Experimente wurden im sogenannten „*Bulkkontrast*“ durchgeführt, d.h. das anstatt H₂O wurde D₂O verwendet, und alle anderen Komponenten wurden protoniert ausgewählt. Dadurch unterscheiden sich die Streulängendichten der Bulkphasen Wasser und Öl, so dass die Periodizität der beiden unterschiedlichen Subphasen detektiert werden kann.

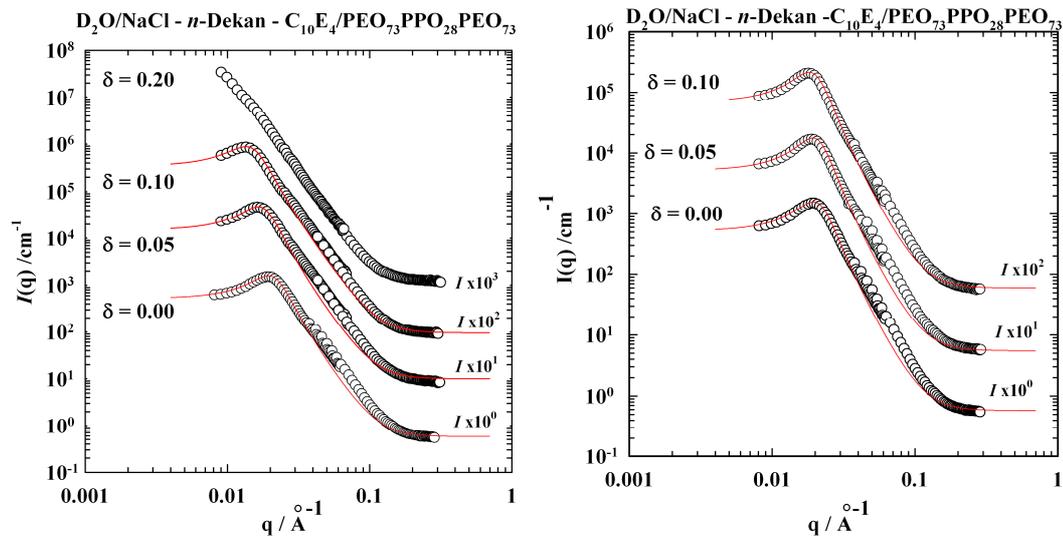


Abb. 4.20: SANS-Messungen an den Systemen $D_2O/NaCl - n\text{-Dekan} - C_{10}E_4/PEO_{73}PPO_{28}PEO_{73}$ bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und bei verschiedenen Anteilen des Polymer in der Polymer/Tensid-Mischung $\delta = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$. a) gemessen jeweils hinten dem \tilde{X} -Punkt der jeweiligen Probe, b) bei konstantem Gesamtamphiphilanteil von $\gamma = 0.142$. Alle Kurven wurden mit Hilfe der *Strey-Teubner* Formel angepasst.

Dabei ist die Streuintensität I doppellogarithmisch gegen den Streuvektor q aufgetragen. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Streukurven jeweils mit den Faktor 10 versetzt aufgetragen. Wie in den Abbildungen zu sehen ist, folgen alle Streukurven dem typischen Verlauf von bikontinuierlich strukturierten Mikroemulsionen. Bei kleinen q -Werten beginnend steigt die Intensität zunächst an, durchläuft ein ausgeprägtes Maximum und fällt dann mit q^{-4} ab. Bei großen q -Werten erreicht sie dann den inkohärenten Untergrund. Bei der effizienten Mikroemulsion mit einem Polymeranteil in der Polymer/Tensid-Mischung von $\delta = 0.20$ wandert der Streupeak aus dem Messbereich heraus und konnte mit dem zur Verfügung stehenden q -Bereich nicht gemessen werden.

Diskutiert man die in Abb. 4.20 a) und b) zunächst qualitativ so fällt auf, dass sich der Streupeak, der am \tilde{X} -Punkt gemessenen Streukurven mit steigendem Polymeranteil δ wie erwartet zu kleineren q -Werten verschiebt. Gleichzeitig nimmt die bei kleinen δ -Werten gemessener Streuintensität zu. Wird der bei kleineren γ -Werten gemessenen Polymeranteil δ bei konstantem Anteil γ von Tensid und Polymer in der Mischung erhöht, verschiebt sich der Streupeak nur geringfügig zu kleineren q -Werten, d.h. die Struktur wird nur wenig größer. Dies ist bei nur leicht abnehmendem Grenzfläche-zu-Volumen-Verhältnis nicht anders zu erwarten.

Aus der quantitativen Analyse der Streudaten und insbesondere des Streumaximums lässt sich die charakteristische Strukturgröße in bikontinuierlichen bestimmen. Wie *Teubner* und *Strey* gezeigt haben, kann durch

$$I(q) = \frac{8\pi c_2 \langle \eta^2 \rangle / \xi_{TS}}{a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

mit der mittleren Fluktuation der Streulängendichte eines Zweikomponentensystems

$$\langle \eta^2 \rangle = \phi_a \phi_b (\Delta \rho^2) \quad (\text{Gl. 4.4})$$

die Form des Streumaximums einer bikontinuierlich strukturierten Mikroemulsion im Bulkkontrast beschrieben werden. Dabei ist $\Delta \rho$ der Streulängendichtedifferenz von D₂O und *n*-Dekan. ϕ_a sowie ϕ_b sind die Volumenbrüche der deuterierten und protonierten Komponenten. Die Parameter a_2 , c_1 und c_2 stammen von der Landau-Ginzburg Ordnungparameter-Entwicklung. Sie stehen mit der Periodizität d_{TS} und der Abweichung von der Periodizität ξ_{TS} über

$$d_{TS} = 2\pi \left(\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{0.5} - \left(\frac{c_1}{4c_2} \right) \right)^{-0.5} \quad (\text{Gl. 4.5})$$

und

$$\xi_{TS} = \left(\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{0.5} + \left(\frac{c_1}{4c_2} \right) \right)^{-0.5} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

in Beziehung. Der Durchmesser einer Domäne ξ entspricht dabei der Hälfte des Wiederholungsabstands d_{TS} von Wasser- und Öldomäne, d.h.

$$\xi = \frac{d_{TS}}{2}. \quad (\text{Gl. 4.7})$$

Eine Möglichkeit die Ordnung einer Mikrostruktur bzw. die Stärke der Amphiphilie eines Mikroemulsionssystems zu quantifizieren bietet der „*Amphiphilicity*“-Faktor

$$f_a = \frac{c_1}{\sqrt{4a_2c_2}}. \quad (\text{Gl. 4.8})$$

Für die in effizienten Systemen dominierende lamellare Phase besitzt dieser den Wert -1 . Für bikontinuierlich strukturierte Mikroemulsionen findet man üblicherweise Werte zwischen $f_a = -0.9$ und -0.7 . Bei $f_a = 0$ liegt die sogenannte „*Lifshitz Line*“, die mit dem Verschwinden des Strukturpeaks übereinstimmt. Erreicht f_a den Wert 1 , so verliert die Mikro-

emulsion vollständig ihre quasiperiodische Ordnung. Dieser Wert kennzeichnet deshalb die „*Disorder Line*“.

Im Abb. 4.20 a) stellt man fest, dass sich die Streukurve des Systems D₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄ mit und ohne Polymer bis auf kleinere, auf Mehrfachstreuung zurückzuführende, Abweichungen im Bereich des q^{-4} -Abfalls sehr gut mit der *Teubner-Strey* Formel beschreiben lassen. Die aus der Anpassung der Streudaten erhaltenen Parameter sind in der Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Tab. 4.1: Abweichung von der Periodizität ξ_{TS} , Wiederholungsabstand d_{TS} , „*Amphiphilicity*“-Faktor f_a , sowie Messtemperatur und Tensidmassenbruch des Systems D₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄ /PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ mit $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und verschiedenen Polymeranteilen δ in der Polymer/Tensid-Mischung, gemessen hinten dem \tilde{X} -Punkt des jeweiligen Systems.

δ	$T/^\circ\text{C}$	γ	$\xi_{TS} [\text{\AA}]$	$d_{TS} [\text{\AA}]$	f_a
0.00	27.50	0.141	155	306	-0.82
0.05	28.80	0.127	189	363	-0.83
0.10	30.31	0.112	199	436	-0.78

Man sieht mit steigendem Anteil des Polymers in den Polymer/Tensid-Mischung, dass sich der Wiederholungsabstand d_{TS} sowie die Abweichung von der Periodizität ξ_{TS} zunehmen. Aufgrund des abnehmendem Tensidmassenbruchs γ ist dies auch zu erwarten. Der „*Amphiphilicity*“-Faktor f_a liegt mit -0.78 bis -0.83 in für gut strukturierte Mikroemulsionen typischen Bereich.

Auch die in Abb. 4.20 b) gezeigten Ergebnisse der SANS-Messungen wurden mit Hilfe der *Teubner-Strey* Formel angepasst. Hier wurde bei einem konstantem Anteil an Gesamtamphiphil von $\gamma = 0.141$ gemessen. Die aus der Anpassung erhaltenen Parameter sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Tab. 4.2: Abweichung von der Periodizität ξ_{TS} , Wiederholungsabstand d_{TS} , „Amphiphilicity“-Faktor f_a , sowie Messtemperatur und Tensidmassenbruch des Systems D₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ mit $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und verschiedenen Polymeranteilen δ in der Polymer/Tensid-Mischung, gemessen bei einem konstanten Anteil an Gesamtamphiphil $\gamma = 0.142$.

δ	$T/^\circ\text{C}$	γ	$\xi_{TS} [\text{Å}]$	$d_{TS} [\text{Å}]$	f_a
0.00	27.50	0.141	155	306	-0.82
0.05	29.00	0.141	167	311.	-0.84
0.10	30.73	0.142	168	328.	-0.82

Durch den mit steigendem Polymeranteil δ abnehmenden Anteil des Tensids C₁₀E₄ in der Mischung nimmt sowohl der Wiederholungsabstand d_{TS} als auch die Abweichung von der Periodizität ξ_{TS} zu. Der „Amphiphilicity“-Faktor f_a liegt wieder zwischen -0.82 und -0.84 und nimmt im Gegensatz zu den von *Jakobs et al.* für die PEP5-PEO5 beobachtete Trend mit δ nicht zu.

4.3 Diskussion

Die Zugabe der Pluronic®-Triblockcopolymere zu dem System H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄, bewirkt wie im Kapitel 4.1 gezeigt, entweder eine Effizienz- oder abnahme. Welches der beiden Phänomene auftritt hängt mit der Verteilung des Pluronic®-Polymers zwischen interner Wasser/Öl-Grenzfläche und den Wasser- bzw. Öl-Domänen zusammen. Tatsächlich haben *Byelov et al.* festgestellt¹³, dass die Effizienz des Tensids durch Polymere am meisten gesteigert wird, wenn sich das Polymer nicht (bzw. nur geringfügig) in den Öl- noch in den Wasser-Domänen löst. Löst es sich jedoch in diesen Domänen wird die effizienzsteigernde Wirkung des Polymers geschwächt und die Effizienz des Tensids nimmt drastisch ab („Anti-Boosting“-Effekt). Zum anderen könnte die Anwesenheit von möglichen Beiprodukten in der Polymerprobe die Effizienz beeinflussen.

¹³ Byelov D., Frielingshaus H., Holderer O., Allgaier J., Richter D., *Langmuir* 20, 10433

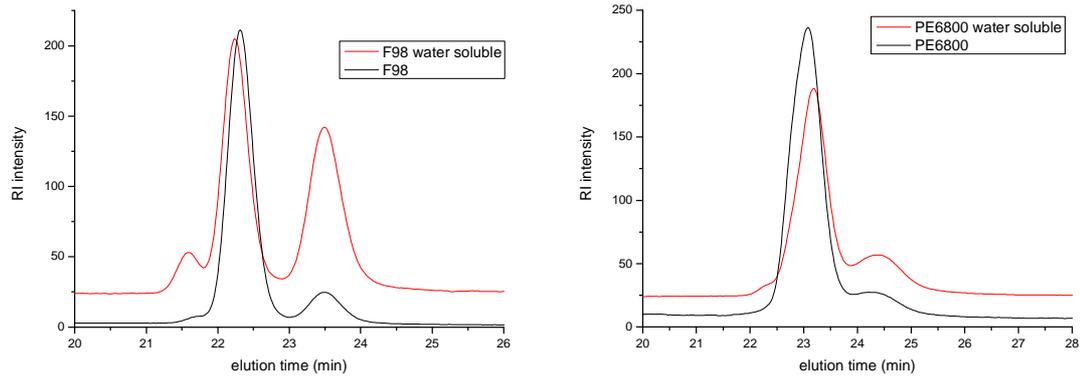


Abb. 4.21: Gelpermationschromatographie (GPC)-Diagramme der effizienzsteigernden Pluronic®-Polymere $\text{PEO}_{118}\text{PPO}_{45}\text{PEO}_{118}$ (F98, links), $\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ (PE6800, rechts). Aufgetragen ist der Unterschied zwischen dem Brechungsindex des Lösungsmittels und der Probe (RI) in Abhängigkeit der Zeit. Die Kurve ist ein Maß für die Verteilung des Molekulargewichts des Polymers (schwarze Linie) und des Polymers in der Wasser-Exzess-Phase (rote Linie) des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ bei $\gamma = 0.025$, $\delta = 0.10$, $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und $\tilde{T} = 33.9^\circ\text{C}$ ($\text{PEO}_{118}\text{PPO}_{45}\text{PEO}_{118}$), $\tilde{T} = 33.5^\circ\text{C}$ ($\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$).

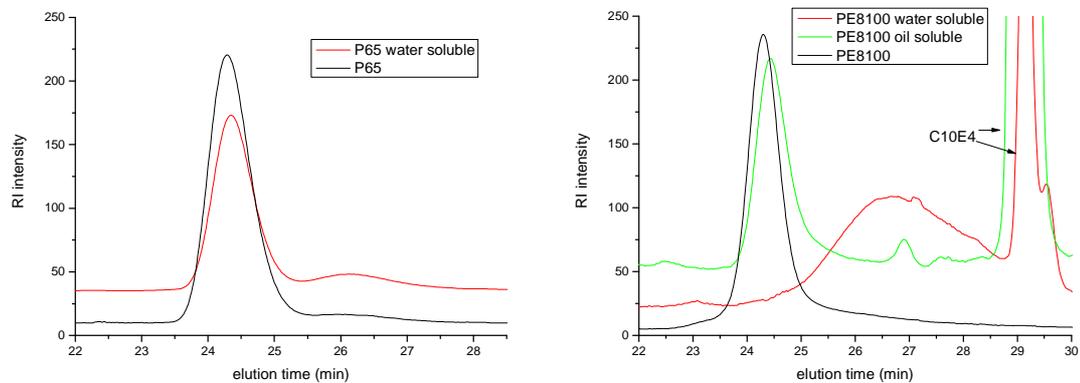


Abb. 4.22: Gelpermationschromatographie Diagramme des Polymers $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{20}$ (links) und des effizienzverringernenden $\text{PEO}_3\text{PPO}_{40}\text{PEO}_3$ Polymers (rechts). Aufgetragen ist der Unterschied zwischen dem Brechungsindex des Lösungsmittels und der Probe (RI) in Abhängigkeit der Zeit. Die Kurve ist ein Maß für die Verteilung des Molekulargewichts des Polymers (schwarze Linie) und des Polymers in der Wasser- (rote Linie) bzw. Öl-Exzess-Phase (grüne Linie) des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ bei $\gamma = 0.025$, $\delta = 0.10$, $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und $\tilde{T} = 34^\circ\text{C}$ ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{20}$), $\tilde{T} = 31.5^\circ\text{C}$ ($\text{PEO}_3\text{PPO}_{40}\text{PEO}_3$).

Um zu überprüfen, wie sich das Polymer zwischen Grenzfläche und Wasser- bzw. Ölphasen verteilt, wurde das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{Pluronic}^\circledast$ -Triblockcopolymer bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und mit einem Polymeranteil von $\delta = 0.10$ in

der Polymer/Tensid-Mischung im Dreiphasengebiet angesetzt ($\gamma = 0.025$). Die Exzess-Phasen (Öl und Wasser) wurden nach dem vollständigen Absetzen der Probe bei der Phaseninversionstemperatur abgezogen und mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht. Weiter wurde mit derselben Methode die Zusammensetzung (Molekulargewicht) ausgewählter Polymere bestimmt. Als effizienzsteigernde Polymere wurde PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ (F98, bewirkt die größte Effizienzsteigerung des Basissystems bei $\delta = 0.10$) und das in viele Untersuchungen verwendeten PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ (PE6800) ausgewählt. Als effizienzverringertes Polymer wurde PEO₃PPO₄₀PEO₃ (PE8100) ausgewählt. Um diese Untersuchungen zu ergänzen, wurde außerdem das Polymer PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀ (P65), das weder die Effizienz des Tensids erhöht, noch erniedrigt ausgewählt. Die Abb. 4.21 und Abb. 4.22 zeigen die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Die GPC-Diagramme der effizienzsteigernden Polymere PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ (links) und PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ (rechts) sind in Abb. 4.21, die der effizienzverringerten Polymere PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀ (links) und PEO₃PPO₄₀PEO₃ (rechts) in Abb. 4.22 dargestellt. Aufgetragen wurde der Unterschied zwischen dem Brechungsindex des Lösungsmittels und der Probe (RI) in Abhängigkeit der Zeit. Die schwarze Linie in den Diagrammen ist ein Maß für die Verteilung des Molekulargewichts des Polymers. Die aus den GPC-Diagrammen (Maximum des Peaks) ermittelten Molekulargewichte M_p sind in Tab. 4.3 zusammengefasst, dargestellt.

Tab. 4.3: Vergleich der molaren Zusammensetzung ermittelt durch NMR mit der vom Hersteller vorgegebenen Zusammensetzung: Molekulargewicht des Polymers aus der GPC-Kurve (M_p), Herstellerangabe (M_w), und aus Zahlenmittel berechnet (M_n).

Polymer	Molare Zusammensetzung m(EO) / n(PO)		Molekulargewicht des Polymers		
	NMR	Hersteller- angabe	M_w (Hersteller)	M_p (GPC)	M_n (Zahlenmittel)
PEO ₁₁₈ PPO ₄₅ PEO ₁₁₈	5.51	5.24	13.000	12400	10.800
PEO ₇₃ PPO ₂₈ PEO ₇₃	4.74	5.21	8.060	7.690	6.780
PEO ₂₀ PPO ₃₀ PEO ₂₀	1.29	1.33	3.510	3.760	3.200
PEO ₃ PPO ₄₀ PEO ₃	0.20	0.15	2.590	3.720	2.780

Vergleichend wurden außerdem das vom Hersteller angegebene Molekulargewicht (M_w)

und das berechnete Zahlenmittel (M_n) eingetragen. Zudem sind die mit Hilfe der NMR ermittelten molaren Zusammensetzung als Verhältnis der Ethylenoxid-zu-Propylenoxid-Einheiten ($m(\text{EO})/m(\text{PO})$) angegeben. Dabei wurde das Molekulargewicht M_w aus der Summenformel des Herstellers berechnet und sollte mit dem Zahlenmittel M_n identisch sein. Der größere Wert von M_w deutet an, dass niedermolekulare Beiprodukte vorhanden sind, die in die Berechnung von M_n aus der Summenformel nicht eingehen. Da sich das Molekulargewicht M_p auf das Hauptsignal der GPC-Kurve bezieht, ist die Übereinstimmung mit den Herstellerangaben gut. Aus der Reihe fällt das Polymer PEO₃PPO₄₀PEO₃.

Die rote Linie in den GPC-Diagrammen ist wie oben bereits erwähnt ein Maß für die Verteilung der Polymere in den Exzess Phasen. In Abb. 4.21 (links) sieht man dass der Anteil des niedermolekularen Beiprodukts (23-24 min.) im PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈-Polymer in der Wasser-Exzess-Phase stark erhöht ist. Daher wird angenommen, dass es sich bei diesen Beiprodukten um Diblockcopolymeren handelt, die nur sehr kurze hydrophobere PPO-Blöcke besitzen. Über den molekularen Aufbau des in der Wasser-Exzess-Phase stark angereicherten hochmolekularen Nebenprodukts (21-22 min.) kann keine Aussage getroffen werden. Das Signal des Hauptprodukts (22-22.5 min) ist in der Wasser-Exzess-Phase leicht zu höheren Molekulargewichten verschoben.

Das Polymer PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ (PE6800, Abb. 4.21 (rechts)) zeigt grundsätzlich das gleiche Verhalten wie das Polymer PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈. Hier ist aber das Hauptsignal leicht zu kleineren Molekulargewichten verschoben. Die Anreicherung des niedermolekularen Nebenprodukts in Wasser ist relativ betrachtet geringer als bei dem Polymer PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈. Dies beruht wahrscheinlich auf der besseren Löslichkeit des Hauptprodukts in Wasser aufgrund des kleineren Gesamtmolekulargewichts.

Auch die GPC-Kurve des Polymers PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀, das die Effizienz des Tensids C₁₀E₄ nicht beeinflusst, ähnelt der des Polymers PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃. Allerdings ist hier kein hochmolekulares und nur wenig niedermolekulares Nebenprodukt vorhanden, so dass im Wesentlichen das Hauptprodukt zu Wasserlöslichkeit beiträgt. Das Hauptsignal ist gegenüber dem in der Wasser-Exzess-Phase nur wenig zu kleineren Molekulargewichten verschoben.

Betrachtet man das GPC des effizienzverringern Polymeren PEO₃PPO₄₀PEO₃, so fällt auf, dass fast ausschließlich das niedermolekulare Beiprodukt wasserlöslich ist, was sich mit der hydrophoben Natur des Gesamtpolymeren erklären lässt. Wahrscheinlich handelt es

sich um Diblöcke, die aufgrund der geringen Molekulargewichte wasserlöslich sind. Ein großer Teil des Polymers löst sich wie die GPC-Kurve der Öl-Exzess-Phase (grüne Linie) anzeigt im *n*-Dekan.

Tab. 4.4: Analyse der Löslichkeit der Triblockcopolymere in den Exzess-Phasen des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/Pluronic®-Polymere bei $\gamma = 0.025$, $\delta = 0.10$, $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$ und $\tilde{T} = 34^\circ\text{C}$ (PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀), $\tilde{T} = 31.5^\circ\text{C}$ (PEO₃PPO₄₀PEO₃), $\tilde{T} = 34^\circ\text{C}$ (PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀), $\tilde{T} = 31.5^\circ\text{C}$ (PEO₃PPO₄₀PEO₃).

Polymer	Anteil in H ₂ O Gew. %	Anteil in Öl Gew. %
PEO ₁₁₈ PPO ₄₅ PEO ₁₁₈	13	--
PEO ₇₃ PPO ₂₈ PEO ₇₃	40	--
PEO ₂₀ PPO ₃₀ PEO ₂₀	31	--
PEO ₃ PPO ₄₀ PEO ₃	4	6

Die NMR- und GPC-Ergebnisse bestätigen die starke Effizienzsteigerung des Polymers PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ (F98). Das große Molekulargewicht des Polymers und die Größe des PPO-Blocks sorgen dafür, dass nur 13% des Polymers in Wasser gelöst sind, der Rest ist grenzflächenaktiv. Das Polymer PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ besitzt sowohl einen geringen Molekulargewicht als auch einen kleineren PPO-Block und ist damit zu 40% im Wasser gelöst. Trotzdem bewirkt das Polymer eine Effizienzsteigerung. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Stickerpolymere mit kurzen Sticken (C₈E₁₀₀), die zu einem hohen Anteil in der wässrigen Phase gelöst sind aber dennoch eine Effizienzsteigerung bewirken¹⁴. Das Polymer PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀ besitzt ein kleines Molekulargewicht, deshalb ist keine starke Effizienzsteigerung zu erwarten. Da die Molmasse dieses Polymers noch kleiner ist als die der beiden anderen Polymere, löst es sich trotz des relativ großen PPO-Block mit 31 Gew.% recht gut in Wasser. So heben sich die sogenannte „*efficiency*“- und „*Anti-efficiency*“-Boosting-Effekte gegeneinander auf. Das Polymer PEO₃PPO₄₀PEO₃ besitzt kurze PPO-Blöcke und zeigt deshalb eine Effizienzverringern. Interessant sind hier die Öllöslichkeit und die hohe Grenzflächenaktivität, trotz der kurzen hydrophilen Gruppe.

¹⁴ Frank C., Frielinghaus H., Allgaier J., Richter D., *Lamgmuir* **24**, 6036 (2008)

5 “Giants microemulsions” mit Pluronic®-Polymeren

Basierend auf die Ergebnissen von *Stefan Müller*, der in seiner Doktorarbeit hocheffiziente Mikroemulsionen mit Tensidmassenbrüchen von $\gamma = 0.02$ formuliert hat¹, soll in diesem Kapitel versucht werden die gleichen Ergebnissen mit dem Zusatz von kommerziell erhältlichen Pluronic®-Triblockcopolymeren zu erzielen. Für diese Untersuchungen wurden nur Triblockcopolymeren, die einen “*Boosting-Effekt*“ zeigen, verwendet (siehe Abb. 8.1, Tab. 8.10 in Anhang). Um diese Untersuchungen attraktiv für industrielle Anwendungen zu machen wurden anschließend die reinen Tenside des Typs C_iE_j durch technische Tenside (Lutensol®XL) ersetzt.

5.1 Reine Tenside

5.1.1 Formulierungen mit PPO₇₃PPO₂₈PEO₇₃

Variation des Glyceringehalts

Ausgangspunkt für diese Untersuchungen ist das Phasenverhalten des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ bei einem konstanten Anteil des Polymers in der Polymer/Tensid-Mischung von $\delta = 0.225$, bei $\epsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$ ($\psi = 0.00$, Kreise).

Wie in Abb. 5.1 zu sehen ist, wird ein Großteil des Einphasengebietes wie für effiziente Mikroemulsionssysteme zu erwarten ist, von einer lamellaren Phase bedeckt. Hier wurde kein \tilde{X} -Punkt ermittelt, weil der zwischen der lamellaren Phase und der oberen bzw. unteren Phasengrenze liegende Einphasenkanal ab dem Tensidmassenbruch $\gamma = 0.10$ so klein ist, dass die Probe nur trüb erscheint. Um diese lamellare Phase zu destabilisieren sowie die, bei niedrigeren Tensidmassenbrüchen auftretende Streuung der Mikroemulsion zu minimieren wurde der Glyceringehalt ψ in der Wasser/Glycerin-Mischung erhöht. Ab $\psi = 0.30$ nimmt die Ausdehnung der lamellaren Phasen deutlich ab, so dass der \tilde{X} -Punkt

¹ Müller, 2003.

des Systems, der bei $\tilde{\gamma} = 0.045$ und $\tilde{T} = 25.50^\circ\text{C}$ liegt ermitteln werden kann.

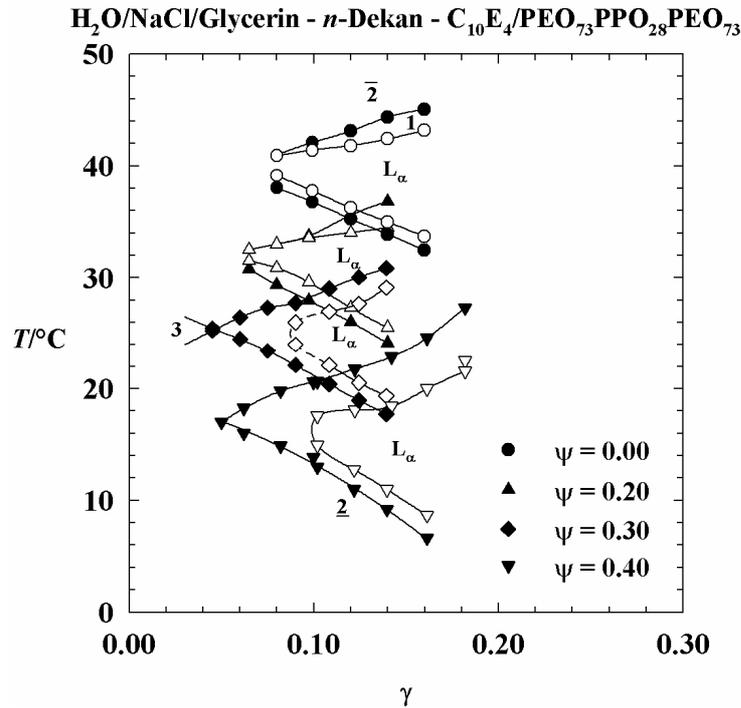


Abb. 5.1: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ (PE6800) bei $\delta = 0.225$, $\varepsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$. Die Variation des Glyceringehalts reicht von $\psi = 0.00$ bis $\psi = 0.40$. Mit zunehmender Anteil ψ an Glycerin in der Wasser/Glycerin-Mischung nimmt die Ausdehnung der lamellaren Phase (L_α) ab aber die Effizienz bleibt im Rahmen des Messfensters nahezu konstant.

Erhöht man den Glyceringehalt weiter auf $\psi = 0.40$ nimmt die Ausdehnung der lamellaren Phase weiter ab. Jedoch wird das Polymer/Tensid-Gemisch leicht ineffizienter (der \tilde{X} -Punkt verschiebt sich um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.015$ zu höheren Werten). Erhöht man den Polymeranteil von $\delta = 0.225$ auf $\delta = 0.25$ in dem System mit $\psi = 0.30$, so verschiebt sich die lamellare Phase schneller als der \tilde{X} -Punkt zu kleineren Tensidmassenbrüchen. Daher kann weder die Spitze der lamellaren Phase noch der \tilde{X} -Punkt des Systems ermitteln werden (hier nicht gezeigt).

Ölvariation

Wie bereits in Abb. 5.1 zu sehen ist kann mit der Zugabe von Glycerin im System die lamellare Phase destabilisiert aber keine Effizienzsteigerung erzielt werden. Um die Effizienz weiter zu steigern wurde in einem System kleineren Polymergehalt, das Öl variiert. So wird im dem in Abb. 4.4 schon dargestellten Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ (PE6800, Kreise) bei einem Konstantem Anteil des

Polymer in der Polymer/Tensid-Mischung von $\delta = 0.20$, *n*-Dekan durch *n*-Oktan ersetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 5.2 dargestellt.

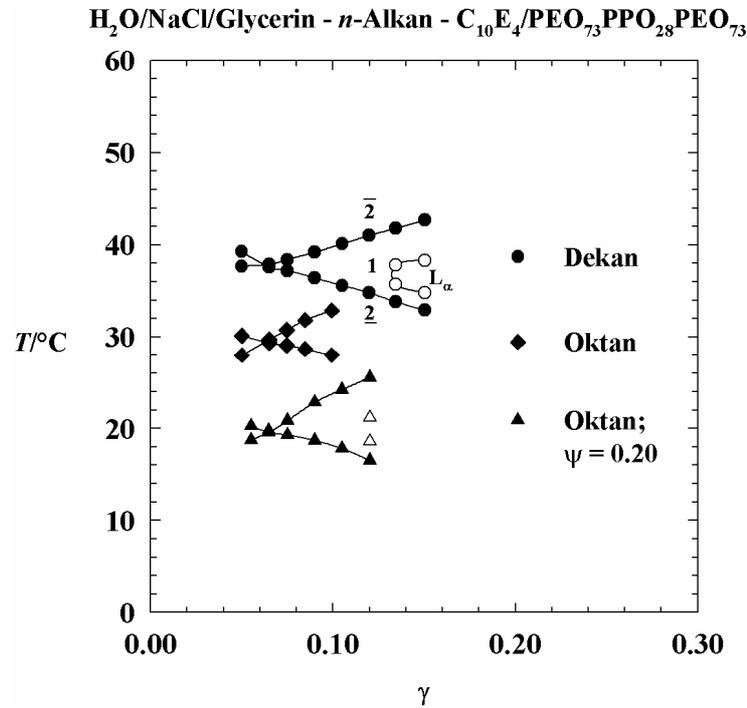


Abb. 5.2: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme H₂O/NaCl- *n*-Alkan - C₁₀E₄ /PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ und des Systems H₂O/NaCl/Glycerin - *n*-Oktan - C₁₀E₄ /PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ bei $\psi = 0.20$ für $\delta = 0.20\varepsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$.

Der \tilde{X} -Punkt des Systems mit *n*-Dekan liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.063$ und $\tilde{T} = 37.72^\circ\text{C}$. Wie hier zu sehen ist, konnte durch das Ersetzen von *n*-Dekan durch *n*-Oktan der \tilde{X} -Punkt zwar um $\Delta\tilde{T} = 8.22^\circ\text{C}$ zu tieferen Temperaturen verschoben werden aber der Tensidmassenbruch des \tilde{X} -Punktes blieb im Rahmen des Messfensters unverändert ($\Delta\tilde{\gamma} = 0.003$). Auch durch die Erhöhung des Glyceringehalts in der Wasser/Glycerin-Mischung von $\psi = 0.00$ auf $\psi = 0.20$ wurde das Polymer/Tensid-Gemisch nicht effizienter.

Tensid- und Glycerinvariation

Wie im Kapitel 2 schon erwähnt, können durch den Einsatz von längerkettigen Tenside hocheffiziente Mikroemulsionen formuliert werden. So wurde anstatt des bisher verwendeten C₁₀E₄-Tensids, die längerkettige C₁₂E_j-Tenside mit $j = 5, 6$ verwendet.

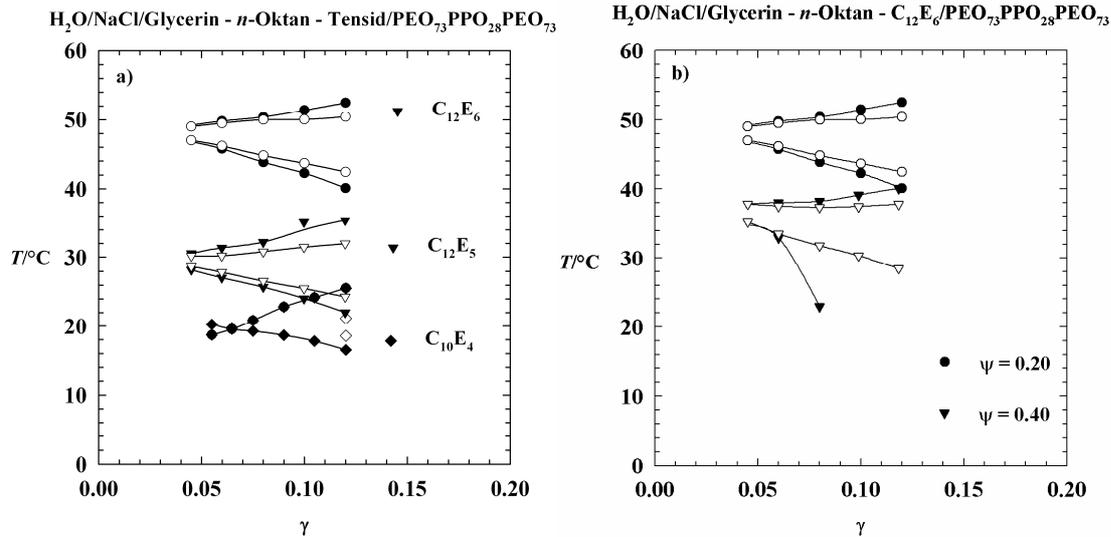


Abb. 5.3: a) $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $H_2O/NaCl/Glycerin - n\text{-Oktan} - C_jE_j/PEO_{73}PPO_{28}PEO_{73}$ mit $\psi = 0.20$ und b) der Systeme $H_2O/NaCl/Glycerin - n\text{-Oktan} - C_{12}E_6/PEO_{73}PPO_{28}PEO_{73}$ mit $\psi = 0.20$ und $\psi = 0.40$ bei $\delta = 0.20$, $\varepsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$.

In Abb. 5.3 a) ist das Phasenverhalten der Systeme $H_2O/NaCl/Glycerin - n\text{-Oktan} - C_{12}E_j/PEO_{73}PPO_{28}PEO_{73}$ mit $j = 5, 6$ bei $\delta = 0.20$, $\psi = 0.20$, $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$ dargestellt. Zum Vergleich ist wieder das in Abb. 5.2 dargestellte Phasendiagramm des Systems mit $C_{10}E_4$ abgebildet. Wie erwartet sind die Systeme mit den $C_{12}E_j$ -Tensiden effizienter und hydrophiler. Es tritt aber in deren Einphasengebieten eine lamellare Phase auf, die sich im Vergleich zu der lamellaren Phase im $C_{10}E_4$ -System so zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen hin ausdehnt, so dass deren \tilde{X} -Punkte nur extrapoliert werden können. Um die lamellare Phase zu destabilisieren und somit den \tilde{X} -Punkt des Systems zu ermitteln, wurde im System $H_2O/NaCl/Glycerin - n\text{-Oktan} - C_{12}E_6/PEO_{73}PPO_{28}PEO_{73}$ der Glyceringehalt von $\psi = 0.20$ auf $\psi = 0.40$ erhöht (Abb. 5.3 b). Man sieht, dass auch hier kein \tilde{X} -Punkt ermittelt werden kann. Die Ausdehnung der lamellaren Phase bleibt trotz der Erhöhung des Glyceringehalts nahezu unverändert. Die untere Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ verschiebt sich bei größeren Tensidmassenbrüchen stärker zu tieferen Temperaturen.

In diesem Abschnitt lieferte das System $H_2O/NaCl/Glycerin - n\text{-Dekan} - C_{10}E_4/PEO_{73}PPO_{28}PEO_{73}$ mit $\delta = 0.225$, $\psi = 0.30$, $\varepsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$ den niedrigsten Tensidmassenbruch am \tilde{X} -Punkt. Hier konnte durch den kombinierten Einsatz von Polymer und Glycerin der zur Solubilisierung notwendige Tensidmassenbruch auf $\tilde{\gamma} = 0.045$ erniedrigt werden. Längerkettige $C_{12}E_j$ -ermöglichen zusammen mit den Pluronic®-Polymer eine effiziente Solubilisierung. Die bis zu kleineren Tensidmassenbrüchen ausgedehnte

lamellare Phase verhindert jedoch die Bestimmung des \tilde{X} -Punktes. Sie bleibt trotz Erhöhung des Glyceringehalts unverändert.

5.1.2 Formulierungen mit PPO₁₀₃PPO₃₉PEO₁₀₃

Wie schon in Kap.4 erwähnt und aus der Tab.8.10 in Anhang zu entnehmen ist, bewirkt die Zugabe des Polymers PEO₁₀₃PPO₃₉PEO₁₀₃ zu einer Mikroemulsionssystem eine stärkere Effizienzsteigerung als die Zugabe des in Kap. 5.1 verwendeten Polymers. Leider stabilisiert es bei höherem Anteil δ des Polymers in der Polymer/Tensid-Mischung die lamellare Phase stärker.

Variation des Öl- und Glyceringehalts

Ausgangspunkt ist hier das System H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₁₀₃PPO₃₉PEO₁₀₃ mit einem Anteil von Polymer in der Polymer/Tensid-Mischung von $\delta = 0.15$ bei $\epsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$ (Abb. 5.4 a). Um die Effizienz zu erhöhen wurde genauso wie in Abb. 5.2, *n*-Dekan durch *n*-Oktan ersetzt.

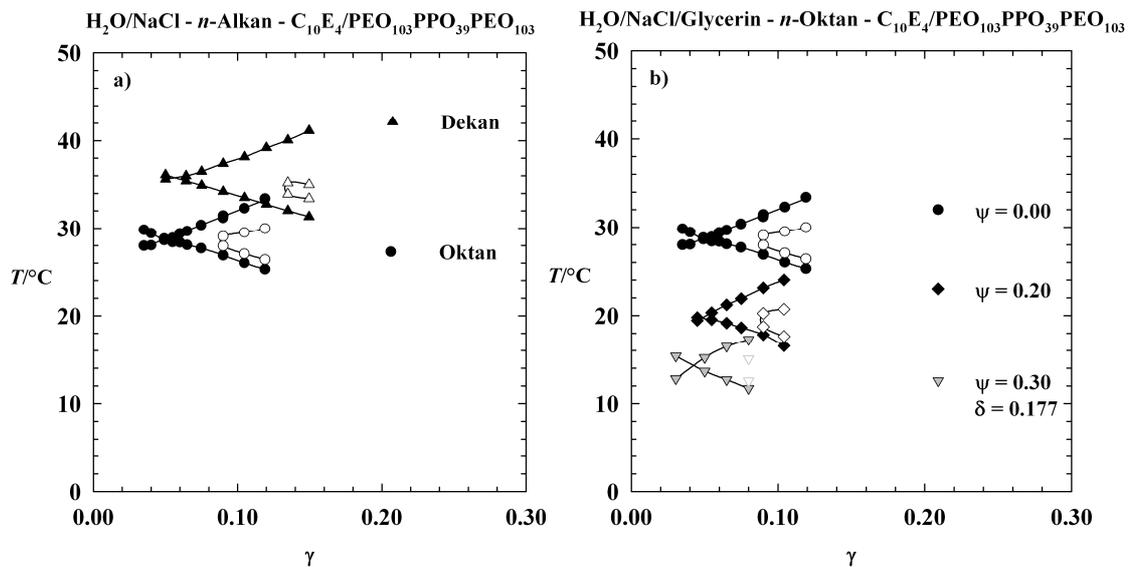


Abb. 5.4: a) $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme H₂O/NaCl/ - *n*-Dekan/Oktan - C₁₀E₄/PEO₁₀₃PPO₃₉PEO₁₀₃ mit einem Anteil δ des Polymers in der Polymer/Tensid-Mischung von $\delta = 0.15$ und b) der Systeme H₂O/NaCl/Glycerin - *n*-Oktan - C₁₀E₄/PEO₁₀₃PPO₃₉PEO₁₀₃ bei $\epsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$ mit unterschiedliche Polymer- ($\delta = 0.15, 0.177$) und Glyceringehalt ($\psi = 0, 020, 0.30$) bei $\epsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$. Mit steigender Polymer- und Glyceringehalt nimmt die Effizienz zu und die lamellare Phase wird destabilisiert.

Hier verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt des Systems mit *n*-Dekan von $\tilde{T} = 35.80^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.057$ auf $\tilde{T} = 29.59^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.053$. Außerdem dehnt sich die lamellare Phase des *n*-Oktan-Systems im Vergleich zu dem System mit *n*-Dekan stärker zu niedrigeren

Tensidmassenbrüchen hin.

Abb. 5.4 b) zeigt die Glycerinvariation ausgehend vom in Abb. 5.4a) dargestellten System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEO}_{103}\text{PPO}_{39}\text{PEO}_{103}$ mit einem Polymergehalt von $\delta = 0.15$ bei $\varepsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$. Erhöht man den Glyceringehalt auf $\psi = 0.20$, liegt nun der \tilde{X} -Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0.049$ und $\tilde{T} = 19.80^\circ\text{C}$. Der \tilde{X} -Punkt hat sich somit um $\Delta\tilde{T} = 9.79^\circ\text{C}$ deutlich zu tieferen Temperaturwerten und um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.004$ nur leicht zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen verschoben. Erhöht man gleichzeitig den Glycerin- ($\psi = 0.30$) und den Polymergehalt ($\delta = 0.177$), bleibt der Temperaturtrend erhalten und die Effizienz des Systems nimmt zu, so dass der \tilde{X} -Punkt nun bei $\tilde{T} = 14.30^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.042$ liegt. Somit hat sich der \tilde{X} -Punkt im Vergleich zum glycerinfreien Oktan-System um $\Delta\tilde{T} = 14.49^\circ\text{C}$ zu tieferen Temperaturen und geringfügig um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.007$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen verschoben.

Polymermischung

Wie schon im Abschnitt 4.1.3 gezeigt, wurde die lamellare Phase des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEO}_{103}\text{PPO}_{39}\text{PEO}_{103}$ mit $\delta = 0.15$ bei $\varepsilon = 0.001$ und $\phi = 0.50$ destabilisiert. Dazu wurde eine kleine Menge Polymer $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{20}$ gegeben und das Polymer-zu-Polymermischungsverhältnis Δ variiert. Im Folgenden wird danach die Untersuchungen im hocheffizienten System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5/\text{PEO}_{103}\text{PPO}_{39}\text{PEO}_{103}$ mit $\delta = 0.15$, $\psi = 0.20$ bei $\varepsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$ mit Polymer zu Polymermischungsverhältnis $\Delta = 0.40$ und 0.50 dargestellt.

Man sieht im System mit $\Delta = 0.40$ (Dreiecke), dass eine lamellare Phase sich bis zu kleineren Tensidmassenbrüchen ausdehnt und die Ermittlung des \tilde{X} -Punktes verhindert. Erhöht man das Polymer zu Polymermischungsverhältnis auf $\Delta = 0.50$, verschieben sich die Phasengrenze zu höheren Temperaturen, aber die Lage und Ausdehnung der lamellaren Phase bleibt unverändert. Extrapoliert man den \tilde{X} -Punkt des jeweiligen Systems, so erreicht man eine Effizienz von $\tilde{\gamma} = 0.03$.

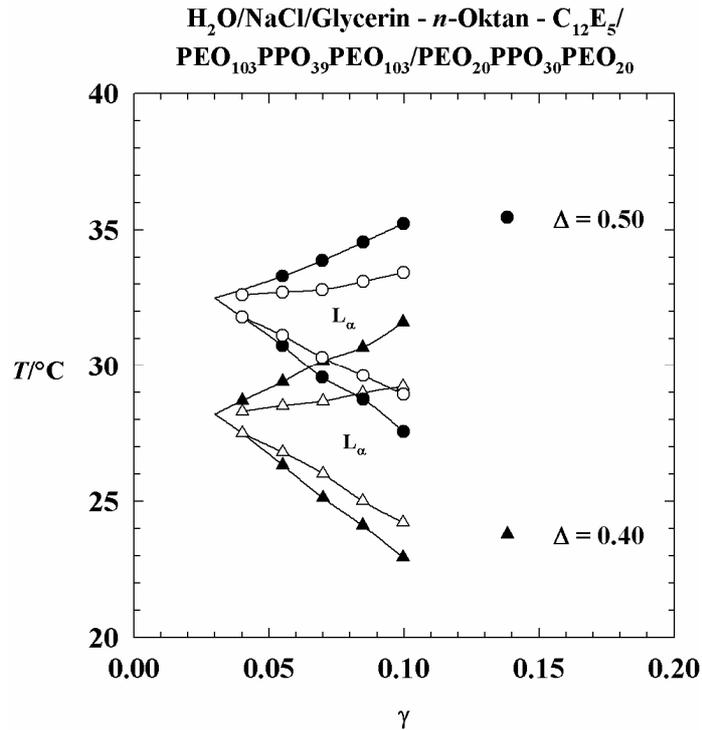


Abb. 5.5: $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5 / \text{PEO}_{103}\text{PPO}_{39}\text{PEO}_{103} / \text{PEO}_{20}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{20}$ bei $\delta = 0.15$, $\psi = 0.20$, $\varepsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$ und mit unterschiedlichen Polymer-zu-Polymermischungsverhältnissen $\Delta = 0.40$ und 0.50 .

In diesem Abschnitt wurde mit dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4 / \text{PEO}_{103}\text{PPO}_{39}\text{PEO}_{103}$ mit $\delta = 0.177$, $\psi = 0.30$, bei $\varepsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$ der zur Solubilisierung notwendige Tensidmassenbruch auf $\tilde{\gamma} = 0.042$ erniedrigt werden. Leider konnte durch den Einsatz der Polymermischung in dem hocheffizienten Mikroemulsionssystem kein \tilde{X} -Punkt ermittelt werden.

5.1.3 Formulierungen mit $\text{PO}_{118}\text{PPO}_{45}\text{PEO}_{118}$

Anschließend sollte auch der Versuch unternommen werden, hocheffiziente Mikroemulsionen mit der Zugabe des Polymers $\text{PEO}_{118}\text{PPO}_{45}\text{PEO}_{118}$ zu formulieren. Dieses Polymer wurde an dieser Stelle ausgewählt weil es wie schon erwähnt, im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ die größte Effizienzsteigerung erzielte (vgl. siehe Tab. 8.10 und Abb. 8.1 im Anhang).

Ausgangspunkt für diese Untersuchungen ist das im Kap 4.1.3 (siehe Abb. 4.8).dargestellte Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4 / \text{PEO}_{118}\text{PPO}_{45}\text{PEO}_{118}$ bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$ mit einem Polymermassenbruch in der Polymer/Tensid-Mischung von $\delta = 0.15$

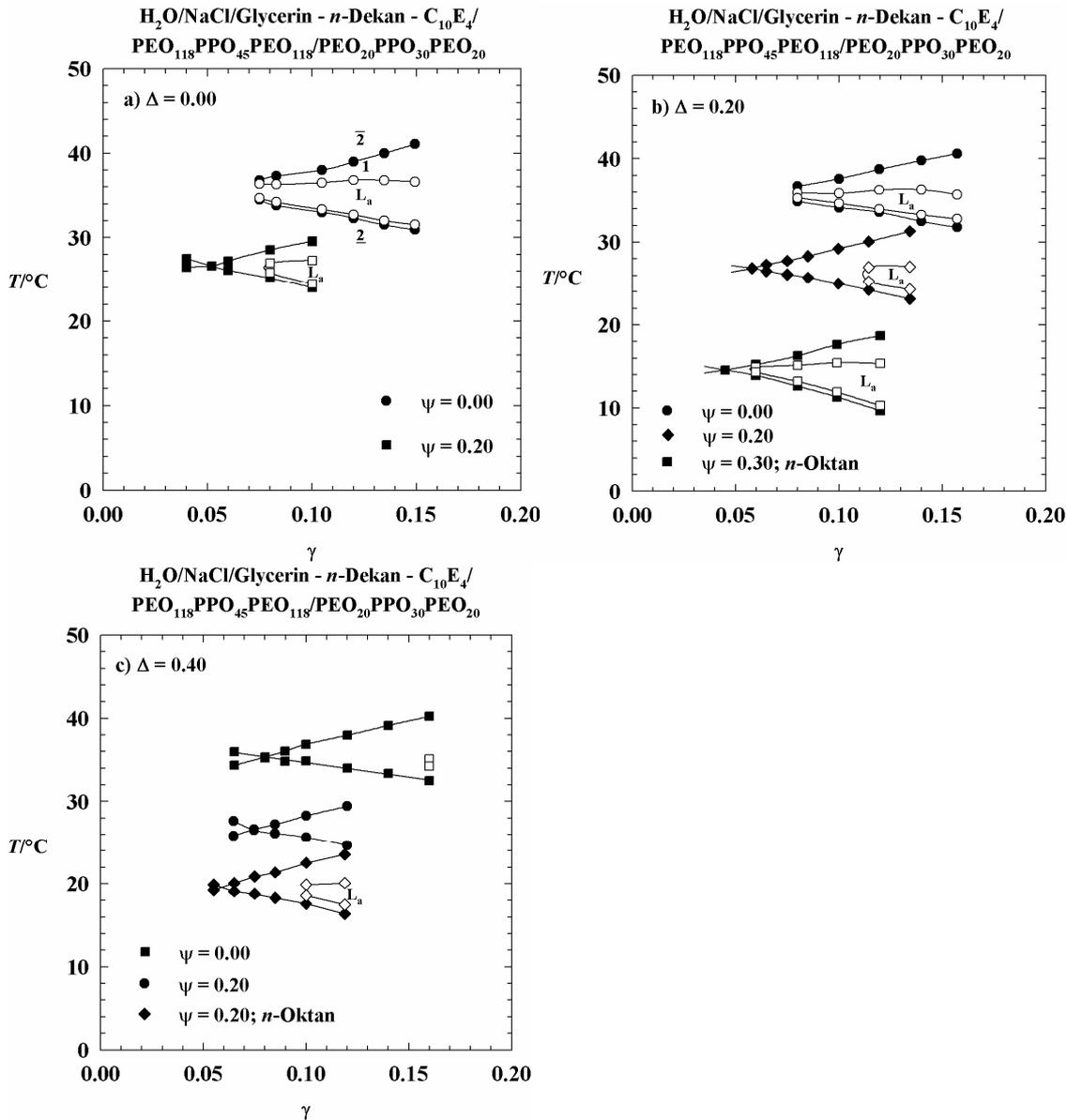


Abb. 5.6: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEO}_{118}\text{PPO}_{45}\text{PEO}_{118}/\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{20}$ bei $\delta = 0.15$, $\psi = 0.20$, $\varepsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$ und mit unterschiedlichen Polymer zu Polymermischungsverhältnissen $\Delta = 0.00$ a), $\Delta = 0.20$ b) und $\Delta = 0.40$ c).

Man erkennt in Abb. 5.6 a) dass die lamellare Phase das Einphasengebiet dieses hocheffizienten Mikroemulsionssystems so dominiert, dass der \tilde{X} -Punkt nur extrapoliert werden kann. Erhöht man den Glycerinanteil in der Wasser/Glycerin-Mischung auf $\psi = 0.20$, verschieben sich die Phasengrenzen zu niedrigeren Temperaturen. Zudem nimmt die Ausdehnung der lamellaren Phase so ab, dass der \tilde{X} -Punkt ermittelt werden kann. Dieser liegt dann bei $\tilde{T} = 26.60^{\circ}\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.052$.

Um unsere Ziel weiter zu verfolgen wurde das in Abb. 4.8 schon gezeigte System

H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₁₈/PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀ bei $\phi = 0.50$ $\varepsilon = 0.001$ mit $\delta = 0.15$ und einem Polymer-zu-Polymermischungsverhältnis $\Delta = 0.20$ ausgewählt (Abb. 5.6 b). Hier ist die lamellare Phase durch die Zugabe des Polymers PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀ schon leicht destabilisiert. Erhöht man den Glyceringehalt in der Wasser/Glycerin-Mischung auf $\psi = 0.20$, nimmt die Ausdehnung der lamellaren Phase so stark ab, dass der \tilde{X} -Punkt ermittelt werden kann. Er liegt bei $\tilde{T} = 26.86^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.058$. Durch das Ersetzen von *n*-Dekan durch *n*-Oktan und bei gleichzeitiger Erhöhung des Glyceringehalts in der Wasser/Glycerin-Mischung konnte \tilde{X} -Punkt des Systems auf $\tilde{T} = 14.56^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.045$ erniedrigt werden.

Anschließend wurde als Ausgangspunkt das Phasenverhalten des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₁₈/PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀ ($\delta = 0.15$, $\Delta = 0.40$, $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$). Hier wurde lamellare Phase durch die Zugabe des Polymers PEO₂₀PPO₃₀PEO₂₀ ($\Delta = 0.40$) so stark destabilisiert, dass die Spitze der lamellare Phase zu hohen Tensidmassenbrüchen hin verschoben hat. Durch das Ersetzen des Öls und die Erhöhung des Glyceringehalts konnte der zur Solubilisierung notwendige Tensidmassenbruch von auf $\tilde{\gamma} = 0.06$ erniedrigt werden.

5.2 Technische Tenside Lutensol®XL

Nach der Formulierung von effizienten Mikroemulsionen mit weniger als 5 Gew.% reinen Tensids des Typs C_iE_j wurden um die Kosten zu reduzieren, reine Tenside durch technische Tenside vollständig ersetzt. Wie Voruntersuchungen gezeigt haben, sind die mittelkettige technische Tenside Lutensol®XL-Tenside dafür am besten geeignet. Sie sind von allen charakterisierten technischen Tensiden (Lutensol®TO, AN, AO), die einzigen, die keine lamellare Phase in dem gemessenen Messfenster stabilisieren (siehe Abb. 4.15). Von den Lutensol®XL-Tensiden wurde XL50 für die folgende Untersuchungen ausgewählt, weil es die größte Effizienzsteigerung H₂O/NaCl - *n*-Dekan - Lutensol®XL/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ bei dem Polymergehalt von $\delta = 0.10$ erzielte (siehe Abb. 4.15).

5.2.1 Glycerin- und Ölvariation

Abb. 5.7 zeigt das in Abb. 4.17 b) schon dargestellte Phasenverhalten des Systems H₂O/NaCl - *n*-Dekan - Lutensol®XL50/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ mit

einem Polymeranteil in der Polymer-Tensid-Mischung von $\delta = 0.10$ (Dreiecke). Der \tilde{X} -Punkt des Systems liegt bei $\tilde{T} = 53.50^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.116$. Wie bereits in Abb. 4.17 b) gezeigt, weisen die Phasengrenzen dieses Systems keine symmetrische Form auf. Sie sind bei niedrigeren Tensidmassenbrüchen zu höheren Temperaturen verzerrt. Um die bei niedrigeren Tensidmassenbrüchen auftretende Streuung zu minimieren wurde im nächsten Schritt der Anteil an Glycerin von $\psi = 0.00$ auf $\psi = 0.20$ erhöht (Kreise).

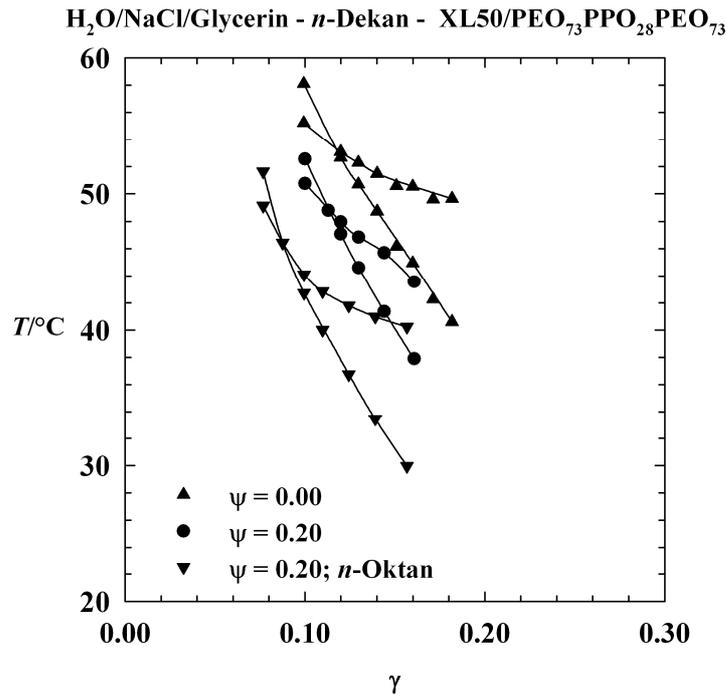


Abb. 5.7: $T(\gamma)$ -Schnitt der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - Lutensol®XL50/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ ohne (Dreiecke) und mit Glycerin ($\psi = 0.20$, Kreise) und des Systems H₂O/NaCl/Glycerin - *n*-Oktan -XL50/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ mit $\psi = 0.20$. Alle Systeme wurden mit einem Polymermassenbruch in der Polymer/Tensid -Mischung von $\delta = 0.10$ und bei $\phi = 0.50$ und $\epsilon = 0.001$ gemessen. Mit steigendem Glyceringehalt und durch das Ersetzen von *n*-Dekan durch *n*-Oktan wird das System effizienter und hydrophober.

Dabei verschob sich der \tilde{X} -Punkt um $\Delta\tilde{T} = 4.7^\circ\text{C}$ zu tieferen Temperaturen und geringfügig um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.003$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen. Anschließend wurde um die Effizienz des glycerinhaltigen Systems weiter zu erhöhen *n*-Dekan durch *n*-Oktan ersetzt. Dadurch liegt der \tilde{X} -Punkt des Systems bei $\tilde{T} = 46.44^\circ\text{C}$ und $\tilde{\gamma} = 0.88$ und hat sich somit im Vergleich zum Anfangssystem um $\Delta\tilde{T} = 7.06^\circ\text{C}$ zu tieferen Temperaturen und geringfügig um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.03$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen verschoben. Bemerkenswert an

diesem Phasendiagramm ist, dass sich die Phasengrenzen bei niedrigeren Tensidmassenbrüchen stärker zu höheren Temperaturen verschieben

5.2.2 Vorsättigung der Exzess-Phasen

Wie in Abb. 5.7 zu sehen, sind die Phasengrenzen des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin} - n\text{-Oktan} - \text{Lutensol}^{\text{®}}\text{XL50}/\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ mit $\delta = 0.10$, $\psi = 0.20$, bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$ bei niedrigeren Tensidmassebrüchen zu höheren Temperaturwerten verzerrt. Grund hierfür ist der schön erwähnte Extraktionseffekt des Tensids aus der Grenzfläche in die Öl- und Wasserdomänen sowie in die Exzess-Phasen. Um diese Extraktion des Tensids in die Exzess-Phasen zu verhindern, muss man die Exzess-Phasen zuerst monomer mit Tensid absättigen. Dies geschieht durch die Verwendung der Exzess-Phasen, die aus dem Dreiphasengebiet des polymerfreien und glycerinhaltigen Systems gewonnen werden.

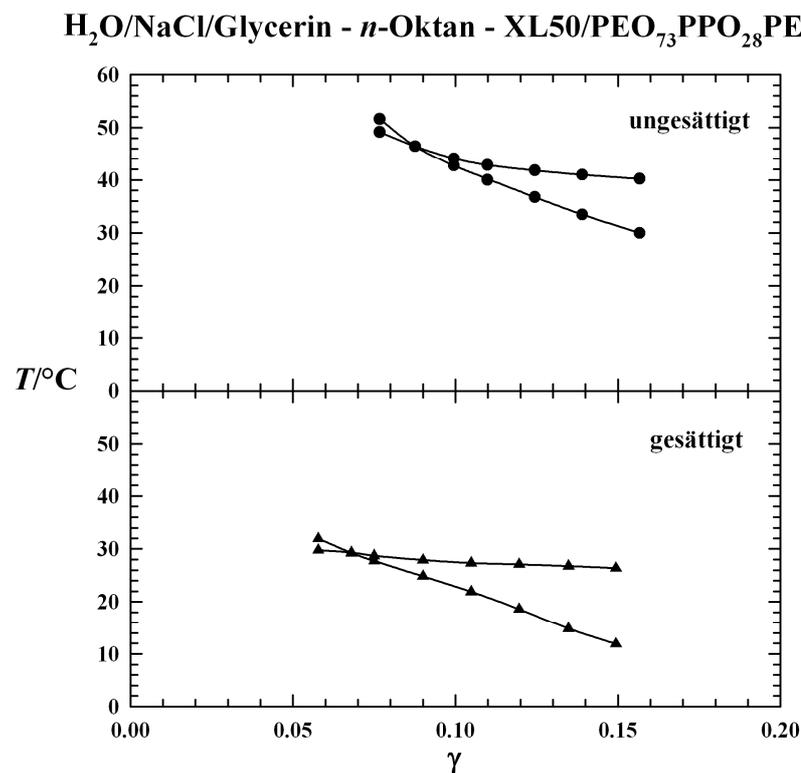


Abb. 5.8: $T(\gamma)$ -Schnitte des ungesättigten (Kreise) und des monomer gesättigten (Dreiecke) Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin} - n\text{-Oktan} - \text{Lutensol}^{\text{®}}\text{XL50}/\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ mit $\delta = 0.10$, $\psi = 0.20$, $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$. Die obere Phasengrenze des Fisches mit den gesättigten Exzessphasen ist weniger stark verzerrt.

Bei Proben, die mit monomer abgesättigten Wasser und Ölphasen hergestellt werden, ist sichergestellt, dass sich das verwendete Tensid und Polymer vollständig in der Grenzfläche aufhält (zumindest, unter der Annahme, dass sich das Polymer nicht in Wasser und Öl löst

und es die cmc nicht verändert).

Abb. 5.8 zeigt das Phasenverhalten des monomer gesättigten Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin}$ - n -Oktan - Lutensol[®]XL50/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ mit einem Polymeranteil in der Polymer/Tensid-Mischung von $\delta = 0.10$ (Dreiecke). Zum Vergleich wurde noch das schon dargestellte Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin}$ - n -Oktan - XL50/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ in Abb. 5.7 gezeigt. Man erkennt, dass sich die Phasengrenzen des monomer gesättigten Systems bei niedrigeren Tensidmassenbrüchen nicht mehr zu höheren Temperaturen verschieben. Der \tilde{X} -Punkt des Systems wandert von $\tilde{T} = 46.44^\circ\text{C}$ auf $\tilde{T} = 29.40^\circ\text{C}$ und von $\tilde{\gamma} = 0.088$ auf $\tilde{\gamma} = 0.067$. Somit hat sich der \tilde{X} -Punkt um $\Delta\tilde{T} = 17.04^\circ\text{C}$ zu tieferen Temperaturen und um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.021$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen verschoben. Im Folgenden werden die abgesättigten Komponenten in eckige Klammern geschrieben und mit dem Index „ges“ für gesättigt, versehen.

5.2.3 Effizienzsteigerung

Um die Effizienz weiter zu steigern, wurde im gesättigten System $[\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}}$ - $[n\text{-Oktan}]_{\text{ges}}$ - XL50/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ mit $\delta = 0.10$, $\psi = 0.20$, $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$, der Polymeranteil in der Tensid-Polymer-Mischung δ weiter erhöht. Wie man in Abb. 5.9 sieht, verschiebt sich erwartungsgemäß der \tilde{X} -Punkt durch die Erhöhung des Polymeranteils δ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen. Der \tilde{X} -Punkt des Systems mit $\delta = 0.10$ liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.067$ und verschiebt sich auf $\tilde{\gamma} = 0.055$ für das System mit $\delta = 0.15$. Außerdem erkennt man, dass sich die obere Phasengrenze des Systems wieder leicht zu höheren Temperaturen verschiebt, was auf die Löslichkeit des Polymers im Wasser bzw. im Öl zurückzuführen ist. Bei diesem Polymeranteil tritt im Einphasengebiet eine lamellare Phase auf. Bei einer weiter Erhöhung des Polymeranteils auf $\delta = 0.20$ dominiert die lamellare Phase das Einphasengebiet und erschwert daher die Bestimmung der Phasengrenzen (hier nicht dargestellt).

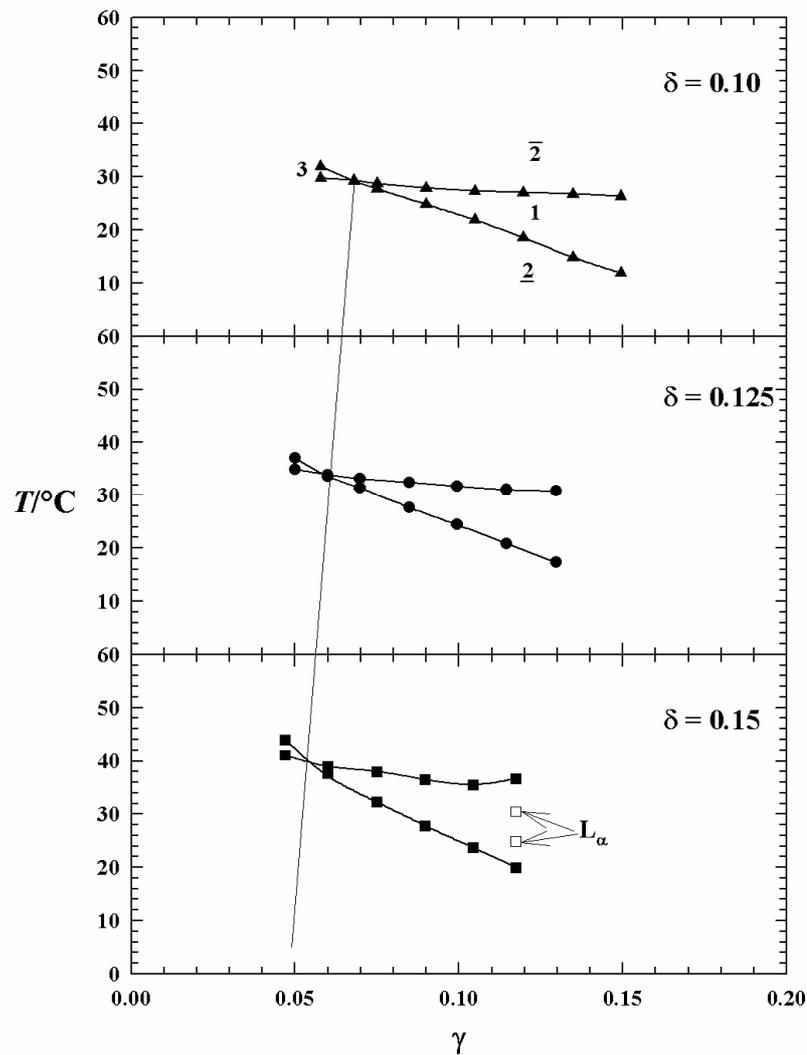


Abb. 5.9: $T(\gamma)$ -Schnitte des monomer gesättigten Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Dekan}]_{\text{ges}} - \text{Lutensol}^{\text{®}}\text{XL50}/\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ bei $\psi = 0.20$, $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.001$ für $\delta = 0.10$ bis $\delta = 0.15$. Mit zunehmendem Polymergehalt δ nimmt die Effizienz zu.

An dieser Stelle werden die Ergebnisse des Phasenverhaltens von nichtionischen hocheffizienten Mikroemulsionen mit Pluronic®-Triblockcopolymeren zusammengefasst. Das Ziel hocheffiziente Mikroemulsionen mit Pluronic®-Triblockcopolymeren wurde weitgehend erreicht. Eine wichtige Voraussetzung dabei ist allerdings die Minimierung des Brechungsindexunterschieds zwischen Wasser und Ölphase. Denn die starke Streuung der Probe, die bei niedrigen Tensidmassenbrüchen auftritt wird minimiert und die Probe kann optisch weiter detektiert werden. So wird in einem Glycerinhaltigen System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ mit $\delta = 0.225$, $\psi = 0.30$ bei $\varepsilon = 0.001$, $\phi = 0.50$ durch die Zugabe des Polymers $\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ eine Effizienz von $\gamma = 0.42$ erreicht. Eine vergleichbare Effizienz wurde auch im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEO}_{103}\text{PPO}_{39}\text{PEO}_{103}$

(($\delta = 0.177, \psi = 0.30, \varepsilon = 0.001, \phi = 0.50$) und in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEO}_{118}\text{PPO}_{45}\text{PEO}_{118}/\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{20}$ ($\delta = 0.15, \Delta = 0.20, \psi = 0.20, \varepsilon = 0.001, \phi = 0.50$) erzielt. Außerdem konnte in technischen Mikroemulsionsystemen gezeigt werden, dass es aufgrund der Löslichkeit des Tensids und Polymers in den Exzessphasen, notwendig ist die Wasser- bzw. Ölphase mit Tenside monomer abzusättigen. Danach wurde im monomer gesättigten System $[\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Dekan}]_{\text{ges}} - \text{XL50}/\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ ($\delta = 0.15, \psi = 0.20, \phi = 0.50, \varepsilon = 0.001$) eine Effizienz von $\gamma = 0.05$ erreicht. Bei den technischen Tensiden wurden leider die Untersuchungen abgebrochen, da das technische Tensid XL50 nicht mehr von BASF hergestellt wird.

6 Tropfen Mikroemulsionen

In diesem Kapitel soll der Effekt des Polymers auf Mikroemulsionstöpfen untersucht werden. Um die Mikrostrukturen in nichtionische Mikroemulsionen zu untersuchen eignen sich T -(w_i)-Schnitten durch das Phasenprisma. Abb. 6.1 zeigt exemplarisch einen schematischen T - w_B -Schnitt eines effizienten ternären Systems des Typs H_2O - Öl - nichtionisches Tensid.

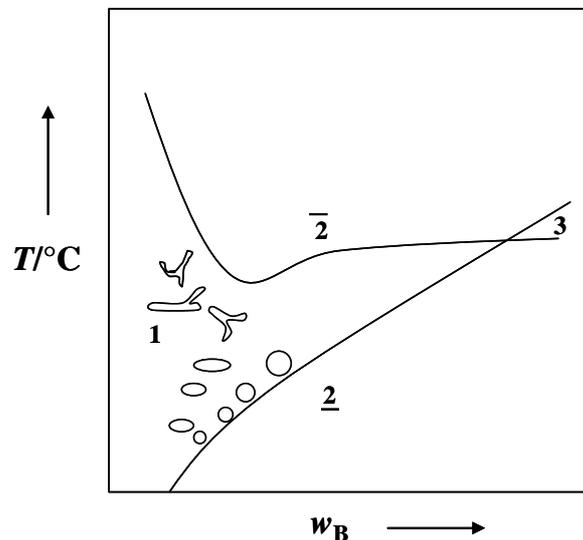


Abb. 6.1: Schematischer T - w_B -Schnitt in einem effizienten ternären nichtionischen System H_2O - Öl - C_iE_j . Man erkennt einen Einphasenkanal, der zwei Zweiphasengebiete $\bar{2}$ und $\underline{2}$ voneinander trennt. An der unteren Phasengrenze, auch "emulsification failure boundary" bezeichnet, liegen Öltröpfchen dispergiert in einer kontinuierlichen Wasserphase vor.¹

In dem, in diesem Abschnitt vorwiegend verwendeten $T(w_B)$ -Schnitt wird der Massenbruch an Amphiphil γ_a in Wasser

$$\gamma_a = \frac{m_C + m_D}{m_A + m_C + m_D} \quad (\text{Gl. 6.1})$$

konstant gehalten und der Massenbruch des Öls w_B zur gesamten Mischung

¹ Wielpütz, 2006.

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B + m_C + m_D} \quad (\text{Gl. 6.2})$$

in Abhängigkeit der Temperatur variiert.

Dieser T - w_B -Schnitt zeichnet sich durch ein konstantes Amphiphil-zu-Wasser-plus-Amphiphil-Massenverhältnis γ_a aus. Ausgehend vom binären System Wasser - Tensid wird Öl hinzugegeben und für verschiedene Ölmassenbrüchen in der Gesamtmischung w_B die Temperaturexension des Einphasengebietes gemessen. Die obere Phasengrenze entsteht aus dem binären Wasser-Tensid System und scheidet die untere Phasengrenze bei der Temperatur T_1 . An den Schnittpunkt beider Kurve, entsteht das Dreiphasengebiet und man kann berechnen wieviel Öl mit dem eingesetzten Tensid maximal solubilisiert werden kann. Das Minimum, das bei obere Grenze liegt ist ein Maß für die Effizienz eines gegebenen Tensids (je tiefer der Minimum desto effizienter das Tensid und desto stärker die Mikrostrukturierung). Die untere Phasengrenze, an der eine Vielzahl an Strukturen gefunden wird, wird als „*emulsification failure boundary*“, bezeichnet. Entlang dieser Kurve liegen bei kleineren w_B -Werten kugelförmige Tropfchen vor, die mit steigenden w_B -Werten größer werden und mit steigender Temperatur zunächst in elongierte mizellare Strukturen und dann in Zylindernetzwerke übergehen. Wie bei der „*Kahlweit-Fisch*“ werden auch hier die gleichen Phasenabfolgen gefunden: Mit steigender Temperatur findet man die Zustände ($\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \bar{2}$) und mit steigender w_B -Werte bei der Temperatur T_1 , die Zustände ($1 \rightarrow 3$).

Phasendiagramme

Für diese Untersuchungen wurde zu dem pseudo binären System $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ bei einem Tensidmassenbruch $\gamma_a = 0.04$, n -Dekan hinzugegeben. Um zu überprüfen ob ein Polymer, das die Effizienz des Tensids stärker erhöht auch am meisten Öl solubilisieren kann wurde das Pluronic[®] $\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ durch das Pluronic[®] $\text{PEO}_{104}\text{PPO}_{39}\text{PEO}_{104}$ ersetzt. Ergebnisse diese Untersuchungen sind in Abb. 6.2 dargestellt.

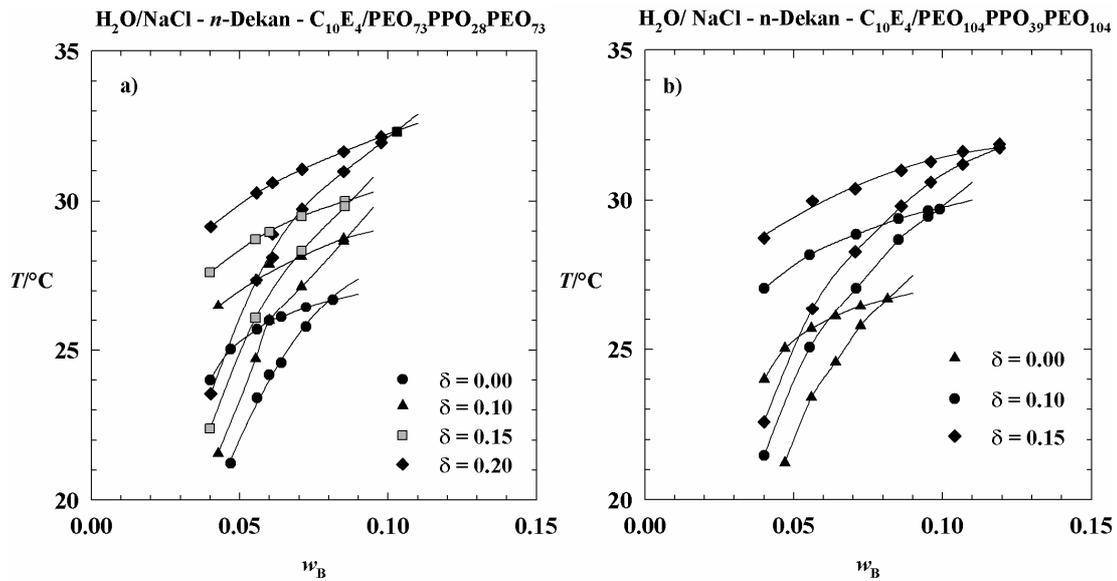


Abb. 6.2: T - w_B -Schnitte bei einem konstanten Öl-Tensid-Verhältnis $\gamma_a = 0.04$ für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n$ -Dekan - $\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ (a) und das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n$ -Dekan - $\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEO}_{104}\text{PPO}_{39}\text{PEO}_{104}$ (b) bei $\varepsilon = 0.001$ und mit verschiedenen Polymeranteil δ in der Polymer/Tensid-Mischung. Man erkennt, dass die polymerhaltigen Systeme deutlich mehr Öl aufnehmen können als das polymerfreie System.

Abb. 6.2 a) zeigt die T - w_B -Schnitte bei einem konstanten Öl-Tensid-Verhältnis $\gamma_a = 0.04$ für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n$ -Dekan- $\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ ($\varepsilon = 0.001$) und mit verschiedenen Polymeranteil δ in der Polymer/Tensid-Mischung. Man erkennt, dass sich die Phasengrenzen des polymerfreien Systems bei $w_B = 0.081$ schneiden, d.h., dass das verwendete Tensid C_{10}E_4 maximal 8 % Öl (n -Dekan) aufnehmen kann. Der Schnittpunkt dieses Systems liegt bei einer Temperatur $T = 26.70^\circ\text{C}$. Ersetzt man 10% C_{10}E_4 durch das Polymer $\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$, verschieben sich die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen ($T = 28.70^\circ\text{C}$) und zu leicht höheren w_B -Werten ($w_B = 0.085$). d.h. dass das polymerhaltige System hydrophiler wird und zu dem mehr Öl solubilisieren kann. Dabei verschiebt sich bei niedrigeren w_B -Werten die untere Phasengrenze stärker zu tieferen Temperaturen. Dieser Trend bleibt mit zunehmendem Polymeranteil δ in der Polymer/Tensid-Mischung erhalten. Der Schnittpunkt des Phasendiagramms mit $\delta = 0.20$ liegt dementsprechend bei $T = 32.30^\circ\text{C}$ und $w_B = 0.103$. Der Schnittpunkt hat sich somit im Vergleich zu dem System ohne Polymer um $\Delta T = 5.6^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen und um $\Delta w_B = 0.022$ zu höheren w_B -Werten.

Abb. 6.2 b) zeigt die gleichen T - w_B -Schnitte (alle anderen Parameter sind gleich geblieben) für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n$ -Dekan- $\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEO}_{104}\text{PPO}_{39}\text{PEO}_{104}$. Hier wurde das Polymer $\text{PEO}_{73}\text{PPO}_{28}\text{PEO}_{73}$ durch das Polymer $\text{PEO}_{104}\text{PPO}_{39}\text{PEO}_{104}$ ersetzt weil es in den Mikro-

emulsionssystemen, die in Kapitel 4 untersucht wurde die Effizienz des Tensids am meisten steigert. Im Folgenden sollte überprüft werden ob das Tensid durch die Zugabe dieses Polymers auch mehr Öl solubilisieren kann. Tatsächlich stellt man bei vergleichbarem Polymeranteil δ in der Polymer/Tensid-Mischung, dass das Tensid C₁₀E₄ mehr Öl aufnehmen kann. So werden bei $\delta = 0.15$ im System mit PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃. nur 8.8 % Öl solubilisiert während im System mit PEO₁₀₄PPO₃₉PEO₁₀₄ 12% solubilisiert werden.

Desweiteren können die Radien der Mikroemulsionsstropfen an der „*Emulsification failure boundary*“ für die oben dargestellten Systeme unter Kenntnis des Tensidvolumens v_c und der Kopfgruppenfläche des Tensids a_c berechnet werden. Unter Berücksichtigung der Polydispersität ergibt sich

$$r_o = 3 \frac{v_c}{a_c} * \frac{\phi_B + \frac{\phi_{c,i}}{2}}{\phi_{c,i}} * \frac{1+p^2}{1+3p^2}. \quad (\text{Gl. 6.3})$$

Dabei ist r_o der Radius des Tröpfchens, v_c das Volumen und a_c die Fläche eines Tensidmolekuls. ϕ_B ist der Volumenbruch an Öl und $\phi_{c,i}$ der Gesamtvolumenbruch des Tensids in der Grenzfläche. Dieser wird ermittelt, indem man annimmt dass die monomere Löslichkeit des Tensids C₁₀E₄ in Wasser vernachlässigbar ist und im *n*-Dekan etwa $\gamma_{bmon} = 0.0122$ ist². Die Polydispersität p für dieses System ist auf $p = 0.2$ abgeschätzt³. Als Volumen wird für das Tensid C₁₀E₄ ein $v_c = 579\text{\AA}^3$ eingesetzt.

Tab. 6.1: Berechnete Radien der Mikroemulsionsstropfen entlang der „*emulsification failure boundary*“, aus Gleichung 6.3 für das System H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃

Polymer	δ	w_B	ϕ_B	$\phi_{c,i}$	r_o/nm
PEO ₇₃ PPO ₂₈ PEO ₇₃	0.00	0.06	0.0757	0.0239	12.32
PEO ₇₃ PPO ₂₈ PEO ₇₃	0.10	0.06	0.0760	0.0204	14.19
PEO ₇₃ PPO ₂₈ PEO ₇₃	0.15	0.06	0.0761	0.0187	15.39
PEO ₇₃ PPO ₂₈ PEO ₇₃	0.20	0.6	0.0763	0.0169	16.85

Man erkennt aus Tab. 6.1, dass die Mikroemulsionsstropfen mit steigender Polymeranteil δ in der Polymer/Tensid-Mischung größer werden.

Die gegenüber dem C₁₀E₄-Tensid hydrophileren Pluronic[®]-Triblockcopolymere bewirken

² Burauer, 2001.

³ Sottmann, Strey et al., 1997.

in Tropfen Mikroemulsionen genauso wie in den vorher untersuchten bikontinuierlichen Mikroemulsionsystemen eine Verschiebung der Temperatur zu höheren Werten. Diese Temperaturverschiebung wird durch den Einfluss des Polymers auf die Änderung der mittleren Krümmung des amphiphilen Films kompensiert.

7 Zusammenfassung

Der kürzlich von *Jakobs et al.*¹ entdeckte „*efficiency Boosting*“-Effekt ermöglicht eine drastische Senkung des zur Formulierung von Mikroemulsionen benötigten Tensidbedarfs. Damit werden diese thermodynamisch stabilen und auf der Nanoskala strukturierten Mischungen für viele technische Anwendungen attraktiv. Allerdings sind die von *Jakobs et al.* zur Effizienzsteigerung eingesetzten Diblockcopolymere des Typs Poly(ethylenpropylen)-co-Poly(ethylenoxid) (PEP_x-PEO_y) technisch schwierig herzustellen und daher sehr teuer. Im Hinblick auf eine industrielle Anwendung des Effektes werden daher kostengünstige und kommerziell erhältliche amphiphile Blockcopolymere benötigt, die die Effizienz von Tensiden steigern. Aussichtsreiche Kandidaten sind die leicht herstellbaren Diblockcopolymere des Typs Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (PAO_x-PEO_y)² als auch die kommerziell erhältlichen und weit verbreiteten Pluronic[®]-Triblockcopolymere des Typs Poly(ethylenoxid)-co-Poly(propylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (PEO_mPPO_nPEO_m).

Diese Arbeit geht daher der Fragestellung nach, ob diese beiden Polymerklassen die Formulierung von effizienten Mikroemulsionen ermöglichen und welchen Einfluss die Polymere auf die Eigenschaften von balancierten Mikroemulsionssystemen haben. Ausgangssystem für alle Untersuchungen ist das wohlbekannte nichtionische System H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄ bei gleichen Volumina von Wasser und Öl ($\phi = 0.50$) sowie einem kleinem Anteil von NaCl in der H₂O/NaCl-Mischung zur Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkungen ($\epsilon = 0.001$). Um den Einfluss der technisch relevanten amphiphilen Blockcopolymere auf das Eigenschaften von Mikroemulsionen zu untersuchen, wurde der Polymeranteil δ in der Polymer/Tensid-Mischung erhöht und sowohl das Phasenverhalten als auch die Mikrostruktur gemessen.

So konnte im ersten Teil dieser Arbeit gezeigt werden, dass alle in dieser Arbeit untersuchten PAO_x-PEO_y-Blockcopolymere die Effizienz des Tensids C₁₀E₄ Wasser und *n*-Dekan

¹ Jakobs, Sottmann et al., 1999.

² Synthetisiert und zur Verfügung gestellt von Dr. J. Allgaier (Arbeitsgruppe Prof. D. Richter, IFF, FZ Jülich)

zu solubilisieren enorm steigern (Abb. 3.2). Ein überraschendes Ergebnis ist, dass sogar die Zugabe des wenig amphiphilen Poly(propylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid)-Polymers eine Effizienzsteigerung bewirkt, die stärker ist als die der amphiphileren Polymere Poly(oktylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) und Poly(hexylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid) (Abb. 3.3 und Abb. 3.4). Die effizientesten Polymer/Tensid-Mischungen werden durch die Zugabe des Poly(butylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid)-Polymers erreicht.

Diese Ergebnisse legen nahe, dass sich die technisch relevanten PAO_x-PEO_y-Polymere wie die von *Jakobs et al.* eingesetzten PEP_x-PEO_y-Polymere in die Grenzfläche zwischen Wasser und Öl einlagern. Der „*efficiency Boosting*“-Effekt der PAO_x-PEO_y-Polymere sollte somit auch auf die Änderung der biegeelastischen Eigenschaften der Membran durch die amphiphilen Polymere zurückzuführen sein. Die Analyse der Daten durch die Auftragung des Tensidvolumenbruchs am \tilde{X} -Punkt gegen die Polymerbedeckung zeigte, dass nur das Polymer PBO10-PEO10 die gleiche Effizienzsteigerung wie die PEP_x-PEO_y-Polymere erreicht (Abb. 3.10). Die anderen PAO_x-PEO_y-Polymere zeigen auch in dieser Auftragung eine geringere Effizienzsteigerung und weichen somit deutlich von dem theoretisch erwarteten Verhalten ab. Auch die durch die PAO_x-PEO_y-Polymere verursachte Änderung der Phaseninversionstemperatur, d.h. der Krümmung des amphiphilen Films ist unerwartet. Obwohl für alle verwendeten PAO_x-PEO_y-Polymere die „*end-to-end*“-Abstände des hydrophilen PEO-Blocks größer sind als die des hydrophoben PAO-Blocks, verschiebt z.B. das PBO10-PEO10-Polymer die Phaseninversion wie erwartet zu höheren Temperaturen während das POO10-PEO10-Polymer die Phaseninversion zu tiefen Temperaturen verschiebt (Abb. 3.11).

Ob auch die kommerziell erhältlichen Pluronic[®]-Triblockcopolymer die Formulierung von effizienten Mikroemulsionen ermöglichen wurde im zweiten Teil dieser Arbeit untersucht. So konnte durch systematische Messungen des Phasenverhaltens gezeigt werden, dass nur 5 der 22 untersuchten Pluronic[®]-Polymere die Effizienz des C₁₀E₄-Tensids Wasser und Dekan zu solubilisieren steigern (Abb. 8.1 - 8.4). Dabei scheint das Größenverhältnis der Polymerblöcke zu bestimmen, ob die Pluronic[®]-Polymere eine effizienzsteigernde oder effizienzverringende Wirkung zeigen. So wird durch das Pluronic[®]-Polymer eine Effizienzsteigerung erzielt und die lamellare Phase destabilisiert (Abb. 4.2), wenn die Anzahl der Ethylenoxide (EO)-Einheiten größer ist als die der Propylenoxid (PO)-Einheiten. Ist hingegen die Anzahl an PO-Einheiten größer als die der EO-Einheiten, so nimmt die Effizienz des Tensid/Polymer-Gemischs ab. Wird die effizienzsteigernde Wirkung der

Pluronic[®]-Triblockcopolymeren mit der amphiphilen Diblockcopolymeren des Typs PEP_x-PEO_y³ verglichen, so zeigt sich, dass letztere die Effizienz deutlich stärker steigern (Abb. 4.5). Um z.B. Wasser und Dekan mit einem Polymer/Tensid-Massenbruch von $\tilde{\gamma} = 0.083$ solubilisieren zu können, muss doppelt soviel Tensid C₁₀E₄ durch das Polymer PEO₁₁₈PPO₄₅PPO₁₁₈ (F98, $\delta = 0.09$) ersetzt werden als durch das Polymer PEP5-PEO5 ($\delta = 0.05$).

Die Wirkung der effizienzsteigernden Pluronic[®]-Polymere auf die Mikrostruktur der wohl-bekannteren Mikroemulsion D₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄ wurde am Beispiel des Polymers PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ (PE6800) untersucht. Dazu wurden Neutronenkleinwinkelstreuungsmessungen im *Bulk*kontrast durchgeführt und die Streukurven mit Hilfe der *Teubner-Strey* Formel ausgewertet. Aus den direkt hinter dem \tilde{X} -Punkt mit steigendem Polymeranteil δ durchgeführten Messungen ergab sich, dass die Abweichung von der Periodizität d_{TS} der Struktur und die Korrelationslänge ξ_{TS} mit steigendem Polymeranteil δ zunimmt. Anders als für das PEP5-PEO5-Polymer bleibt die Ordnung der Struktur, für die der „*Amphiphilicity*“-Faktor ein Maß ist, bei konstant gehaltenem Massenbruch an Polymer und Tensid von $\gamma = 0.141$ konstant (Kapitel 4.2).

Um einen weiteren Schritt in Richtung des Einsatzes des „*efficiency Boosting*“-Effekts in der technischen Anwendungen zu machen wurden die reinen C_iE_j-Tensiden durch technische Tenside desselben Typs ersetzt. Die in dieser Arbeit durchgeführte systematische Charakterisierung des Phasenverhalten der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - Lutensol[®](XL, TO, AO) gibt dem Anwender ein Rezept zur Formulierung technischer Mikroemulsionen mit vorgegebener Phaseninversionstemperatur und Effizienz an die Hand (Abb. 4.16). Anschließend wurde der Einfluss des Pluronic[®]-Polymers PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ auf das Phasenverhalten der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - Lutensol[®]XL untersucht (Abb. 4.17). Dabei wurde gefunden, dass dieses Pluronic[®]-Polymer die Effizienz aller Lutensol[®]XL-Tenside steigert. Überraschenderweise nimmt die Stärke der Effizienzsteigerung mit zunehmender Anzahl an Ethylenoxidgruppen ab. Da in industriellen Prozessen meist Additive wie Glycerin (Pharmazie), Formamid (organische Synthese), oder schwer solubilisierbare Öle (Erdöl) verwendet werden, wurde auch der Einfluss dieser Komponenten auf die effizienzsteigernde Wirkung des Pluronic[®]-Polymers PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ untersucht. Dabei wurde gefunden, dass die Effizienzsteigerung dieses Polymers im System mit Hexan sehr klein ist

³ Jakobs, 2001.

allerdings mit zunehmender Ölkettenlänge immer größer wird (Abb. 4.11). Auch in den Systemen, in denen Wasser durch Formamid (vollständig, Abb. 4.12) oder Glycerin (teilweise, Abb. 4.13) ersetzt wurde, bewirkte das Pluronic[®]-Polymer eine Effizienzsteigerung. Abschließend wurden, aufbauend auf den Untersuchungen von *Müller et al.*, durch den Einsatz der kommerziell erhältlichen Pluronic[®]-Polymere hocheffiziente, technisch relevante Mikroemulsionen mit einem Polymer-plus-Tensid-Massenbruch von $\gamma = 0.04$ formuliert (Kapitel 5).

8 Anhang

Dieser Abschnitt erhält ergänzende Messungen, sowie Angaben zu Versuchsbedingungen und den verwendeten Substanzen.

8.1 Ergänzende Ergebnisse

8.1.1 Phasendiagramme der Pluronic[®]-Triblockcopolymere

Die folgende Abbildungen zeigen alle Phasenverhalten von Mikroemulsionsysteme mit Pluronic[®]-Polymere bei einem konstanten Wasser-zu-Öl-Verhältnis von $\phi = 0.50$, einem Salzgehalt von $\varepsilon = 0.001$ und einem Anteil von Polymer in der Polymer/Tensid-Mischung von $\delta = 0.10$. Wie in Kapitel 4 (Abb. 4.5) schon gezeigt, lassen sich die Pluronic[®]-Triblockcopolymere in effizienzverringende („*Anti-Boosting*“-Effekt) und effizienzsteigernde („*Boosting*“-Effekt) Polymere unterteilen. Die \tilde{X} -Punkte der Systeme sind in Tabelle 8.10 aufgelistet.

Effizienzsteigernde Polymere

H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/Blockcolymer

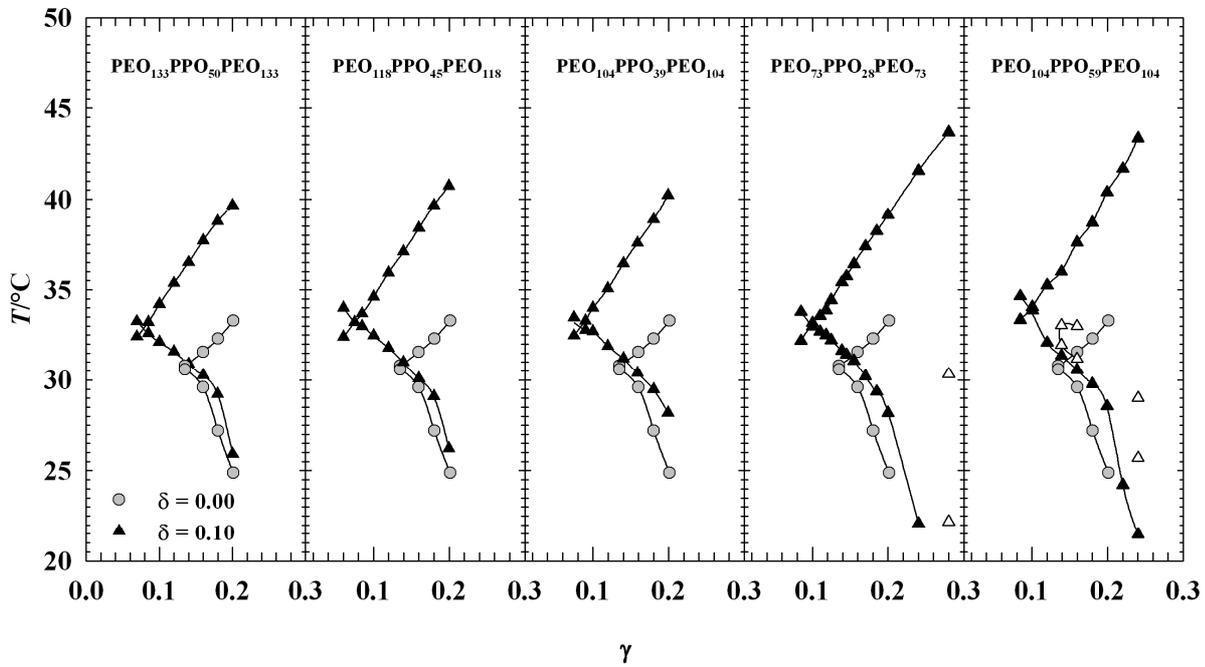


Abb. 8.1: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄ ohne (graue Kreise) mit dem Zusatz von verschiedenen Polymeren ($\delta = 0.10$; schwarze Dreiecke), bei $\phi = 0.50$; $\varepsilon = 0.001$. Alle Systeme mit dem Polymer/Tensid-Gemisch zeigen einen „*efficiencyBoosting*“-Effekt.

Effizienzverringemde Polymere

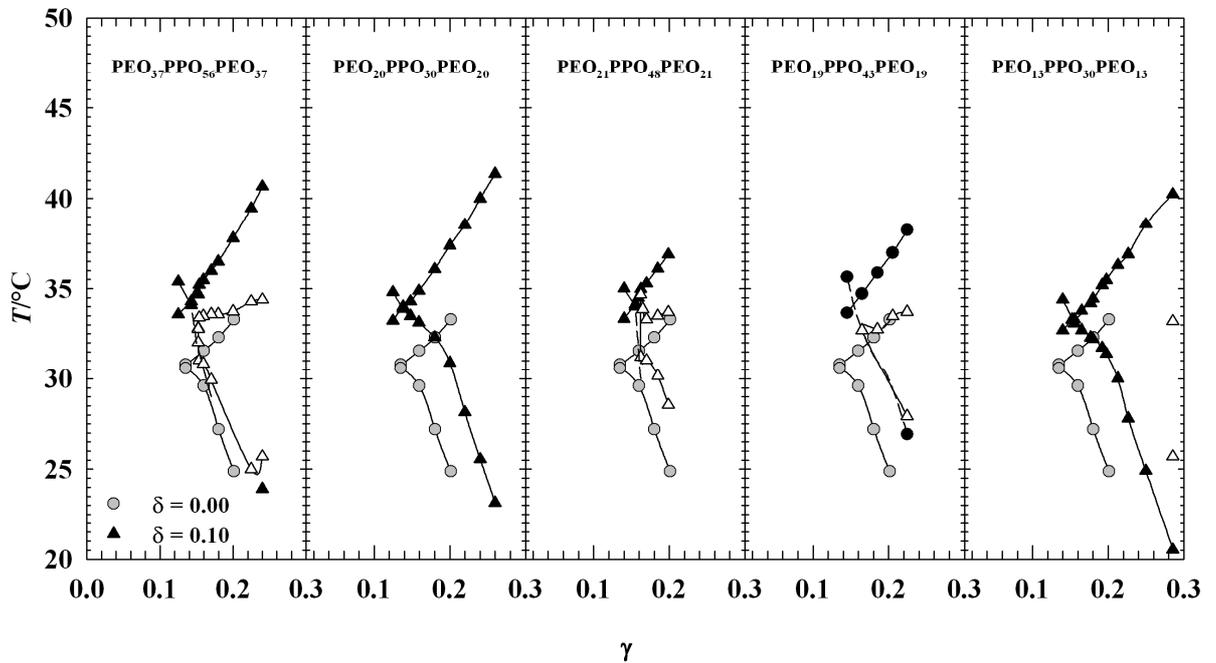
 $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{Polymer}$ 

Abb. 8.2: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ohne (graue Kreise) mit dem Zusatz von verschiedenen Polymeren ($\delta = 0.10$; schwarze Dreiecke), bei $\phi = 0.50$; $\varepsilon = 0.001$.

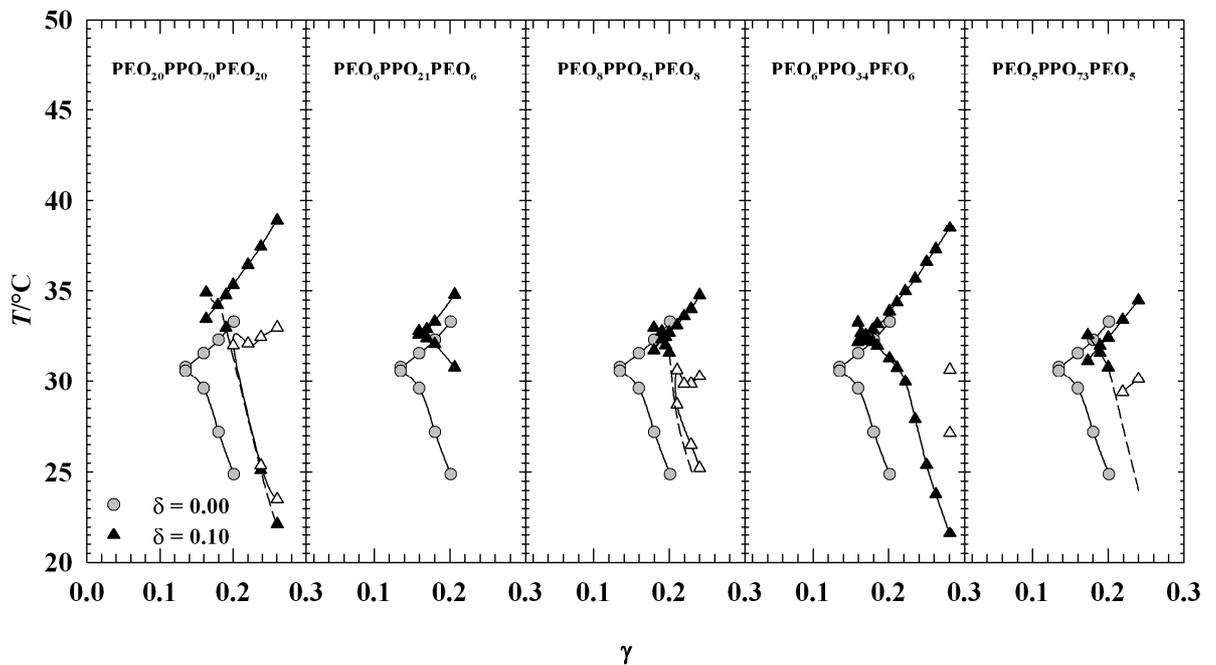
 $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{Polymer}$ 

Abb. 8.3: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ohne (graue Kreise) mit dem Zusatz von verschiedenen Polymeren ($\delta = 0.10$; schwarze Dreiecke), bei $\phi = 0.50$; $\varepsilon = 0.001$.

H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/Polymer

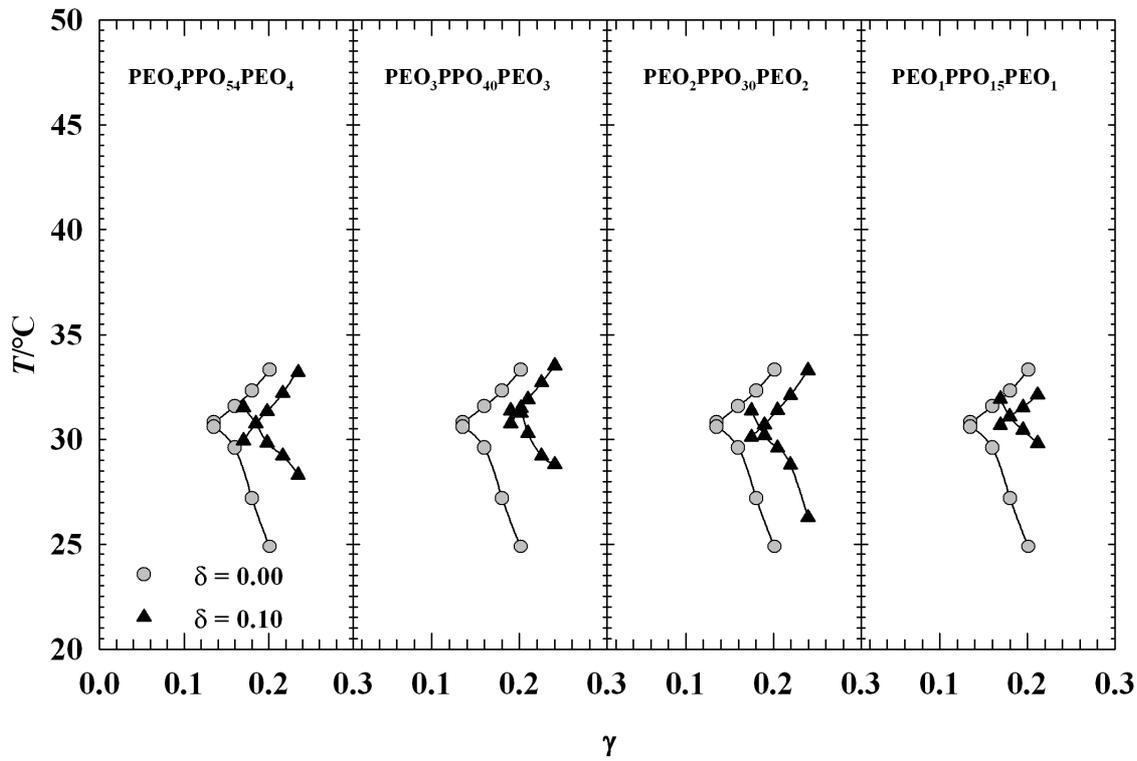


Abb. 8.4: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄ ohne (grau Kreise) mit dem Zusatz von verschiedenen Polymeren ($\delta = 0.10$; schwarze Dreiecke), bei $\phi = 0.50$; $\varepsilon = 0.001$.

Variation des Polymeranteils

Diese Abbildungen zeigen die in Kapitel 4.1.2 diskutierten Phasendiagramme der Mikroemulsionssysteme mit den effizienzsteigernden Pluronic[®]-Triblockcopolymeren bei $\phi = 0.50$; $\varepsilon = 0.001$ und für verschiedene Anteile von Polymer in der Polymer/Tensid-Mischung ($\delta = 0.00 - 0.15$). Die \tilde{X} -Punkte der Systeme sind in Tabelle 8.10 aufgelistet.

H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/Pluronic[®]-Polymere

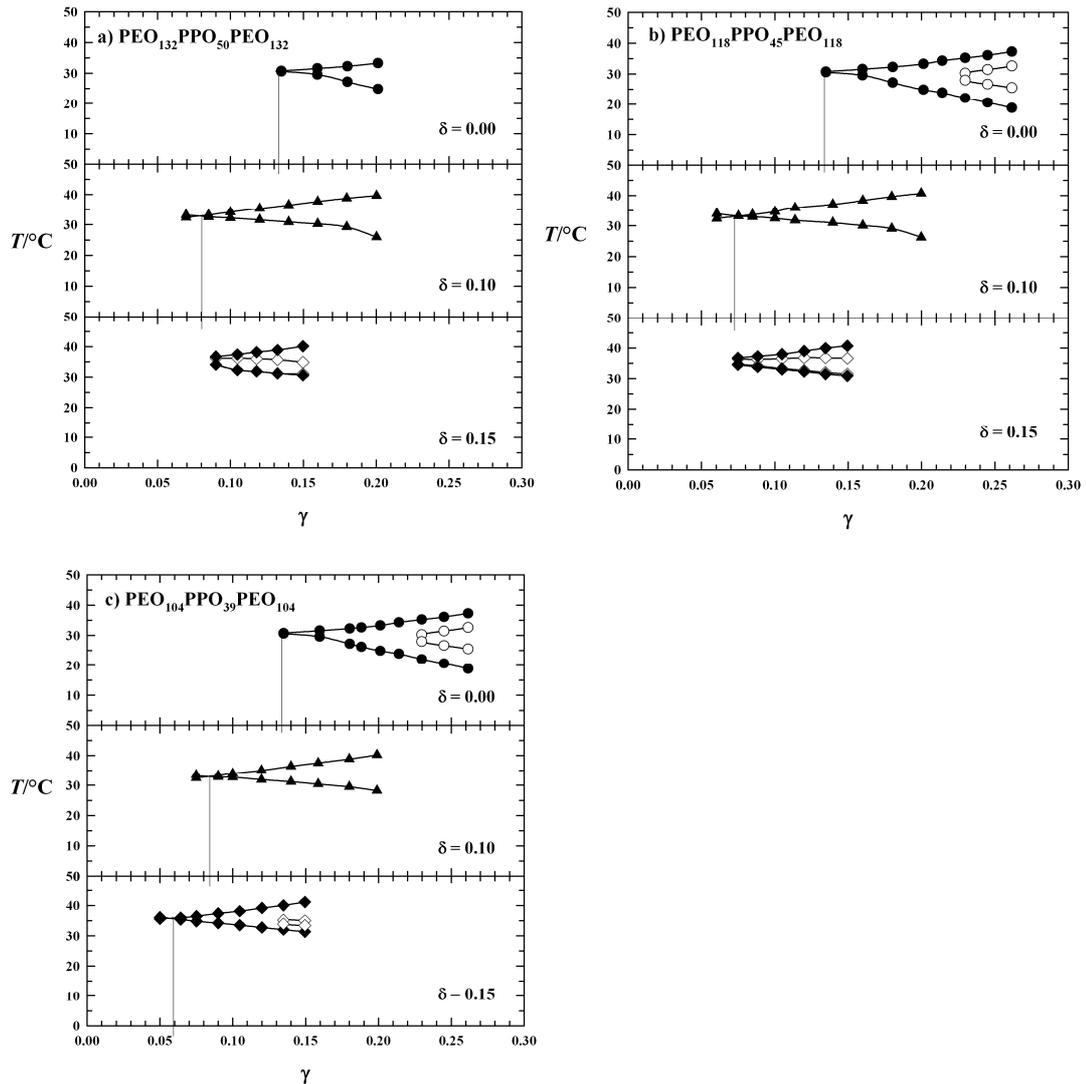


Abb. 8.5: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/Pluronic[®]-Polymere a) mit PEO₁₃₂PPO₅₀PEO₁₃₂ (F108), b) mit PEO₁₁₈PPO₄₅PEO₁₁₈ (F98) und c) mit PEO₁₀₄PPO₃₉PEO₁₀₄ (F88), bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.001$ und verschiedenen Polymeranteil δ in der Polymer/Tensid-Mischung. Mit zunehmendem Polymeranteil δ nimmt die Effizienz des Tensids zu. Zudem wird die lamellare Phase bei großen δ stabilisiert.

Phasendiagramme der technischen Tenside Lutensol[®](TO, AN)-Tenside

Diese Abbildungen zeigen die in Kapitel 4.1.7 diskutierten Ergebnisse der Phasendiagramme der längerkettigen Lutensol[®]TO-Tenside($C_{12-14}E_j$ mit $j = 5-8$) und die Lutensol[®]AO-Tenside($C_{13-15}E_j$ mit $j = 5, 7, 8$). Deren \tilde{X} -Punkte befinden sich in einem \tilde{X} -Punkt-Gitter (siehe Abb. 4.16). Genauso wie bei den Lutensol[®]XL-Tensiden fällt bei der Betrachtung der Phasendiagramme auf, dass der Extraktionseffekt mit zunehmender Ethoxygruppenanzahl, bzw. zunehmender Temperatur abnimmt. Außerdem findet man in den Phasendiagramme diesen längerkettigen Tensiden eine ausgeprägte lamellare Phase, die das Einphasengebiet dominiert.

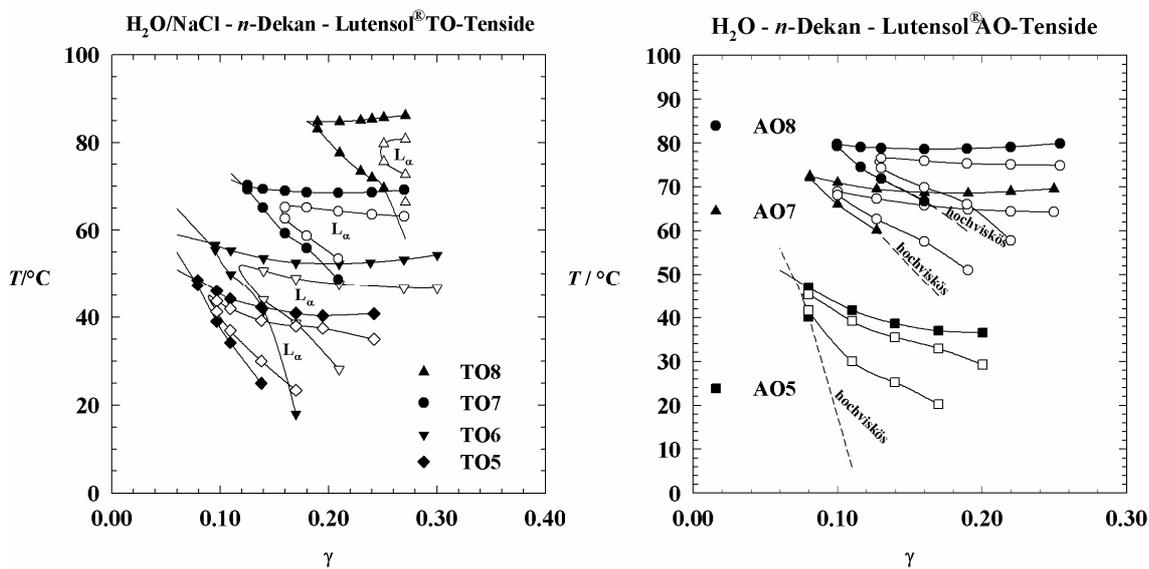


Abb. 8.6: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - C_{10}E_4/\text{technischen Tensiden Lutensol}^{\text{®}}\text{TO}$ ($C_{12/14}E_j$, links) und der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - C_{10}E_4/\text{technischen Tensiden Lutensol}^{\text{®}}\text{AO}$ ($C_{13/14}E_j$, rechts) bei $\phi = 0.50$, $\varepsilon = 0.0058$.

8.2 Charakterisierung der technischen Tenside: Walloxen(TR, NO)

Im Folgenden wird das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit diesen von der Firma Wall Chemie GmbH bezogenen technischen Tensiden charakterisiert. Walloxen Tenside sind technische nichtionische Tenside auf Basis von Fettalkoholen. Bei den Walloxen TR handelt es sich um technische $C_{13}E_j$ -Tenside mit mittleren EO-Kettenlängenverteilungen um $j = 4$ (TR40), 6 (TR60), 9 (TR90), 15 (TR150). Da die Verteilung der C-Kettenlänge der Walloxen NO-Tenside nicht bekannt ist, wurde als Abkürzung NP für die C-Kettenlänge ausgewählt, so kann z.B. für NO90 auch NP (**N**onyl**p**henol)E9 geschrieben werden. Diese technischen Tenside wurden an dieser Stelle für Voruntersuchungen für die Formulierungen von brennbaren Diesel-Mikroemulsionen ausgewählt (siehe Dissertation Lada Bermert¹, Kapitel 3.5.4). Wie üblich bei solcher Untersuchungen werden hier die Phasenverhalten bei einem konstanten Öl-zu-Wasser-plus-Öl-Massenverhältnis von $\alpha = 0.50$ dargestellt.

¹ Bermert, 2008.

8.2.1 Walloxen TR-Tenside

δ Variation.

Zur Charakterisierung der Tensidreihe Walloxen TR, wurde zunächst der Einfluss von Walloxen TR40 auf das Phasenverhalten eines Standardsystems untersucht. In einer Variation wurde ausgehend von dem bekannten Basissystem $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ das C_{10}E_4 teilweise durch das WalloxenTR40 ersetzt.

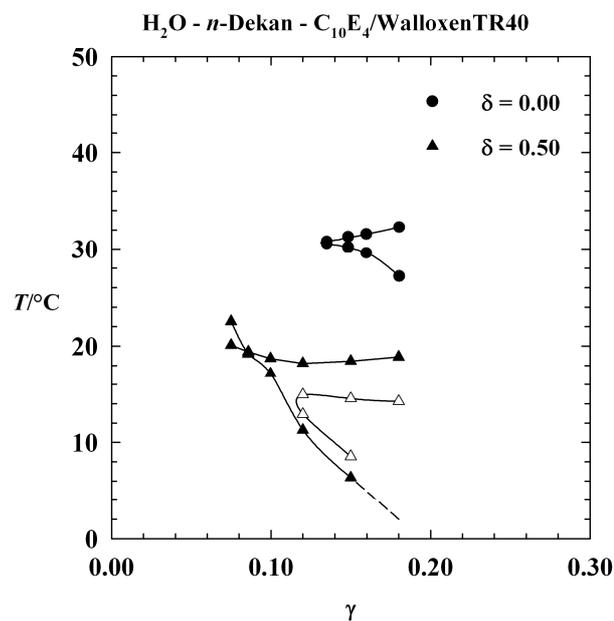


Abb. 8.7: $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{TR40}$ bei $\alpha = 0.50$ und bei einem Anteil an TR40 in der $\text{TR40}/\text{C}_{10}\text{E}_4$ -Mischung von $\delta = 0.00$ und 0.50 . Die $\text{TR40}/\text{C}_{10}\text{E}_4$ -Mischung wird bei $\delta = 0.50$ effizienter und hydrophober.

Wie in Abb. 8.7 zu erkennen ist, nimmt die Effizienz des Tensids mit zunehmendem Massenbruch an Walloxen TR40 zu. Zudem wird das Phasenverhalten zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Liegt der \tilde{X} -Punkt des Systems mit C_{10}E_4 ($\delta = 0.00$) bei $\tilde{\gamma} = 0.131$ und $\tilde{T} = 30.65^\circ\text{C}$, so befindet sich der des Systems mit $\delta = 0.50$ bei $\tilde{\gamma} = 0.085$ und $\tilde{T} = 19.35^\circ\text{C}$. Das Phasenverhalten hat sich also um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.045$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 11.3^\circ\text{C}$ zu tieferen Temperaturen verschoben. Hier dehnt sich eine lamellare Phase

Phasenverhalten der Systeme $H_2O/NaCl$ - *n*-Dekan - Walloxen TR

Um diese Tensidreihe vollständig zu charakterisieren wurde der Einfluss des Ethoxylierungsgrades der Walloxen TR-Tensiden auf das Phasenverhalten untersucht. Wie in Abb. 8.8 zu erkennen ist, nimmt die Effizienz des Systems mit zunehmendem Etoxylierungsgrad ab und das Phasenverhalten wird zu höheren Temperaturen verschoben. Liegt der \tilde{X} -Punkt des Systems mit TR60 bei $\tilde{\gamma} = 0.126$ und $\tilde{T} = 59.70^\circ\text{C}$, so befindet sich der des Systems mit TR90 bei $\tilde{\gamma} = 0.215$ und $\tilde{T} = 88.60^\circ\text{C}$. Der \tilde{X} -Punkt des Systems mit TR90 hat sich im Vergleich zu der mit TR60 um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.089$ zu höheren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 28.90^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen verschoben.

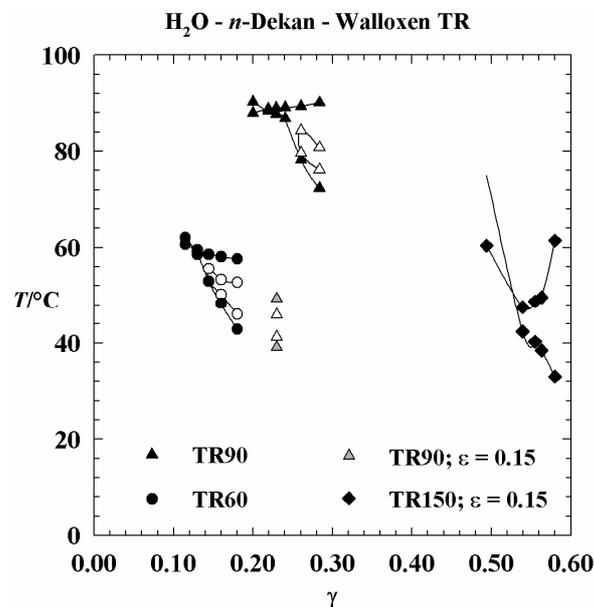


Abb. 8.8: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $H_2O/NaCl$ - *n*-Dekan - Walloxen TR(60, 90) bei $\alpha = 0.50$. Ebenfalls dargestellt ist das Phasendiagramm der Systeme $H_2O/NaCl$ - *n*-Dekan - Walloxen TR150 bei $\alpha = 0.50$ und $\varepsilon = 0.15$ sowie 2 Datenpunkte im TR90-System bei $\varepsilon = 0.10$. Mit steigendem Ethoxygruppenanzahl wird das System ineffizienter und hydrophiler.

Bei dieser Salzkonzentration können die Phasengrenze des Systems mit TR150 nicht gemessen werden, weil sie über 100°C liegen. Deswegen wurde die Salzkonzentration auf $\varepsilon = 0.15$ erhöht und 2 Punkte des TR90-Systems nochmals gemessen. Wie im Diagramm zu sehen ist, verschieben sich das Phasengrenzen nach Erhöhung der Salzkonzentration um ungefähr 39.65°C zu tieferen Temperaturen. Das Phasendiagramm für TR150 wurde anschließend charakterisiert. Der Fischschwanzpunkt dieses Systems liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.524$ und $\tilde{T} = 46^\circ\text{C}$.

Tensidmischungen

Wie wir anhand Abb. 8.7 und Abb. 8.8 zeigen konnten, ist das Tensid TR40 zu hydrophob und das TR150 (bzw. TR90) zu hydrophil. Setzt man beide Tenside als Tensidmischung ein, so kann die Effizienz sowie die Hydrophilie bzw. die Hydrophobie des Mikroemulsionssystems durch die Variation der Anteil des Tensids 2 in der Tensidmischung gesteuert werden.

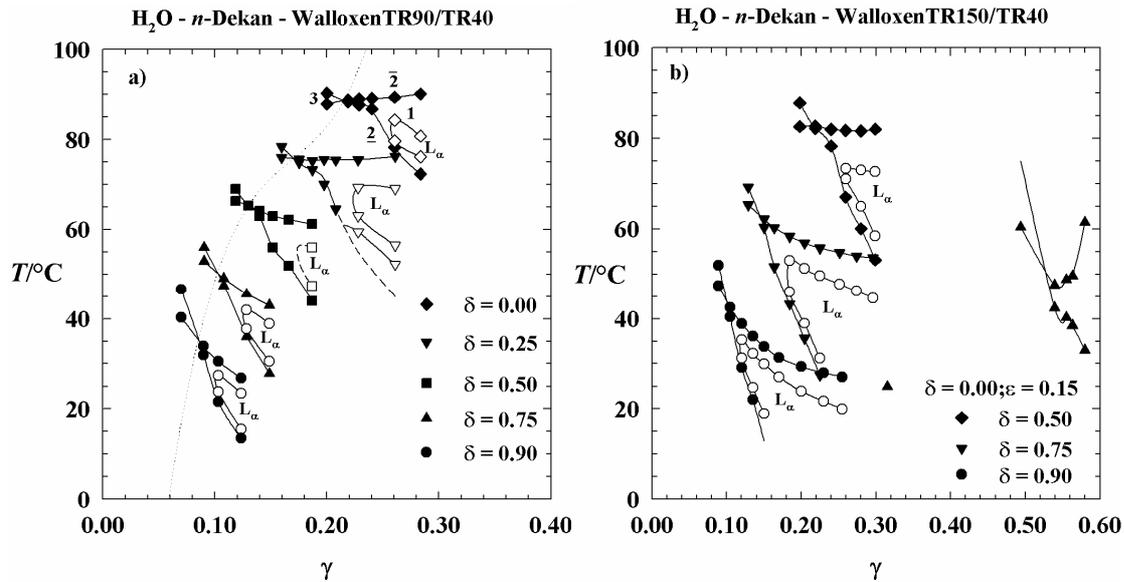


Abb. 8.9: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekane} - \text{Walloxen TR 90/T40}$ (links). Ebenfalls dargestellt ist das Phasendiagramm der Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekane} - \text{Walloxen TR150/TR40}$ (rechts) bei $\alpha = 0.50$. Mit steigendem Anteil an TR40 wird das System effizienter und hydrophober. Die ungefüllten Symbole repräsentieren die Phasengrenze der lamellaren Phase (L_α).

Die Phasendiagramme der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekane} - \text{Walloxen TR 90}$ (links) bei $\alpha = 0.50$ und verschiedenen Anteile δ an Tensid TR40 in der Tensidmischung sind in Abb. 8.9 (links) dargestellt. Der \tilde{X} -Punkt des Systems mit TR90 ($\delta = 0.00$) liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.215$ und $\tilde{T} = 88.60^\circ\text{C}$ liegt. Ersetzt man 25 Gew.% des Tensids TR90 durch TR40, so verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.045$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 12.9^\circ\text{C}$ zu tieferen Temperaturen. Die Tensidmischung TR90/TR40 ist somit effizienter und hydrophober als das Tensid TR90. Erhöht man den Anteil an TR40 in der Tensidmischung, bleibt dieser Trend erhalten, so dass sich der \tilde{X} -Punkt des Systems mit $\delta = 0.90$ bei $\tilde{\gamma} = 0.085$ und $\tilde{T} = 35.00^\circ\text{C}$ liegt. Das Phasenverhalten hat sich im Vergleich zum Anfangssystem um $\Delta\tilde{\gamma} = 0.13$ zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen und um $\Delta\tilde{T} = 53.6^\circ\text{C}$ zu tieferen Temperaturen verschoben. Außerdem sieht man dass die Ver-

schiebung der Phasengrenze zu höheren Temperaturen bei niedrigeren Tensidmassenbrüchen (Extraktionseffekt) mit zunehmendem δ größer wird. Das Phasendiagramm mit TR40 konnte nicht gemessen werden weil es wahrscheinlich unterhalb des Messfensters liegt.

In Abb. 8.9 rechts ist das Phasendiagramm der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - *n*-Dekan - Walloxen TR 150/TR40 bei $\alpha = 0.50$ dargestellt. Hier werden die gleichen Trends beobachtet wie in Abb. 8.9 (links), d.h. dass das System effizienter und hydrophober wird mit zunehmendem Anteil von TR40 in der Tensidmischung. Zudem wird auch der Extraktionseffekt mit zunehmender δ größer. Liegt der \tilde{X} -Punkt des Systems mit $\delta = 0.50$ bei $\tilde{\gamma} = 0.215$ und $\tilde{T} = 82.60^\circ\text{C}$, so befindet sich der des Systems mit $\delta = 0.90$ bei $\tilde{\gamma} = 0.10$ und $\tilde{T} = 43.60^\circ\text{C}$. Um die Temperatur des Systems mit TR150 bis zu einem gemessenen Messfenster zu erniedrigen, wurde wie schon in Abb. 8.8 erwähnt das Phasendiagramm mit TR150 mit einer Salzkonzentration auf $\varepsilon = 0.15$ charakterisiert. Der \tilde{X} -Punkt des Systems liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.524$ und $\tilde{T} = 46^\circ\text{C}$.

8.2.2 Walloxen NO-Tenside

Im Abschnitt 8.2.1 wurde die Vorgehensweise erläutert, wie neue Tensidklasse charakterisiert werden können. Im Folgenden wird diese Vorgehensweise auf die Walloxen NO-Tenside übertragen.

δ -Variation

Man erkennt dass \tilde{X} -Punkt des Systems mit dem Tensidgemisch C₁₀E₄/Walloxen NO40 sich im Vergleich zu dem System mit reinem C₁₀E₄ zu einer kleineren Tensidmassenbruch von $\tilde{\gamma} = 0.077$ und zu einer tieferen Temperaturen von $\tilde{T} = 9.40^\circ\text{C}$ sich verschiebt.

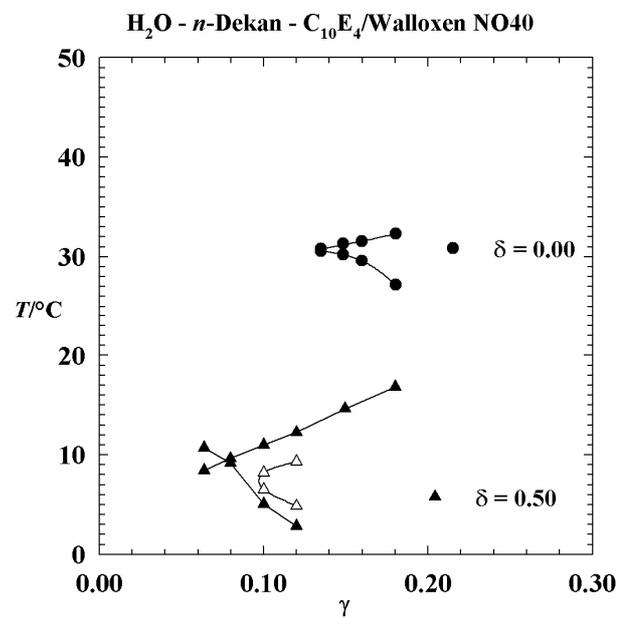


Abb. 8.10: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/Walloxen NO40 bei $\alpha = 0.50$ und bei einem Anteil an NO40 in der NO40/C₁₀E₄-Mischung von $\delta = 0.00$ und 0.50. Die NO40/C₁₀E₄-Mischung bei $\delta = 0.50$ ist effizienter und hydrophober.

Phasenverhalten der Systeme $H_2O/NaCl - n\text{-Dekan} - \text{Walloxen NO}$

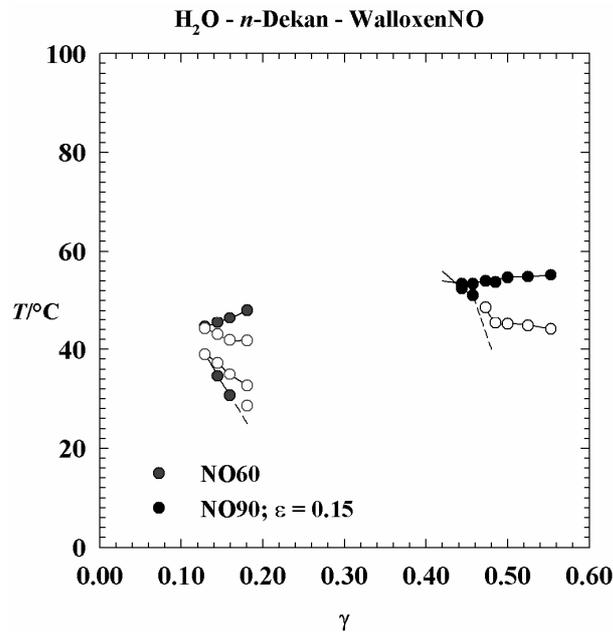


Abb. 8.11: $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems $H_2O/NaCl - n\text{-Dekan} - C_{10}E_4/\text{Walloxen NO60}$ bei $\alpha = 0.50$ und des Systems $H_2O/NaCl - n\text{-Dekan} - C_{10}E_4/\text{Walloxen NO90}$ bei $\alpha = 0.50$ und $\epsilon = 0.15$.

Die folgende Abbildung zeigt das Phasenverhalten des Systems $H_2O/NaCl - n\text{-Dekan} - \text{Walloxen NO60}$ bei $\alpha = 0.50$ und des Systems $H_2O/NaCl - n\text{-Dekan} - \text{Walloxen NO90}$ bei $\alpha = 0.50$ und einem Salzgehalt von $\epsilon = 0.15$. Der \tilde{X} -Punkt des Systems mit dem Tensid NO60 konnte nicht ermittelt werden, da eine lamellare Phase das Einphasengebiet dominiert und sich bis zu kleineren Tensidmassenbrüchen ausdehnt. Erhöht man den Ethoxylierungsgrad des Tensids von NO60 zu NO90 verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt wie erwartet zu höheren Temperaturen und Tensidmassenbrüchen. Bei diesem System muss man beachten dass das System mit einem Salzgehalt von $\epsilon = 0.15$ gemessen wurde.

Tensidmischungen

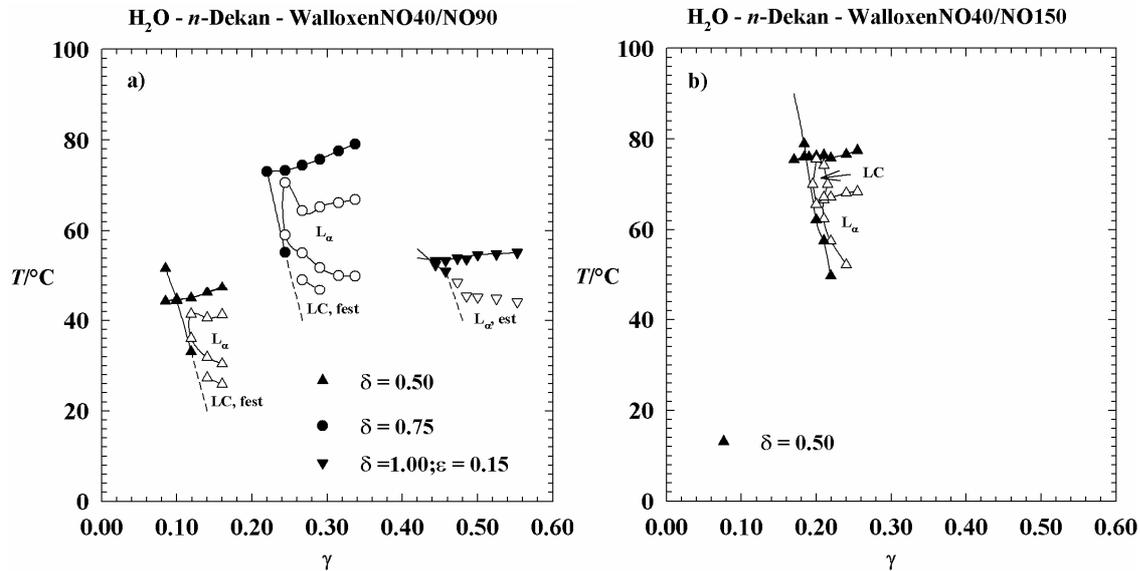


Abb. 8.12: $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - n -Dekan - Walloxen NO40/NO90 (a). Ebenfalls dargestellt ist das Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - n -Dekan - Walloxen NO40/NO150 (b) bei $\alpha = 0.50$.

Ausgangspunkt für diese Untersuchung in Abb. 8.12 a). ist das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - n -Dekan - Walloxen NO40/NO90 bei $\alpha = 0.50$, $\delta = 0.50$. Dessen \tilde{X} -Punkt liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.10$ und $\tilde{T} = 44.61^\circ\text{C}$. Erhöht man den Anteil an NO90 in der Tensidmischung, verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt zu höheren Temperaturen und Tensidmassenbrüchen. Dies spiegelt den allgemeinen Trend wieder, dass mit zunehmendem Anteil an hydrophilem Tensid in einer Tensidmischung, die Effizienz abnimmt. Außerdem verschiebt sich die lamellare Phase stärker zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen mit zunehmendem Anteil an NO90.

8.3 Experimentelle Methoden

8.3.1 Bestimmung des Phasenverhaltens

Die Messungen wurden in thermostatisierten Wasserbecken durchgeführt. Ein apparativer Aufbau ist in Abb. 27 dargestellt. Die Temperaturregelung erfolgte durch einen Einhängethermostaten (Firma Haake, Karlsruhe) und mit einer Genauigkeit von etwa ± 0.02 K. Mit einem Pt100-Temperaturfühler von Quat wurde die Temperatur kontrolliert. Die Komponenten wurden in folgender Reihenfolge in skalierte Reagenzgläser mit Schliff, Kurstoff-

stopfen und Rührfisch eingewogen: zuerst Öl, dann Tensid und anschließend Wasser, da bei Systemen mit effizienten Tensiden, durch die Zugabe von Tensid zu Wasser flüssigkristalline Phasen entstehen können, deren Viskosität sehr hoch ist. Durch einen abgeflachten Boden ist es möglich, bei höherer Drehzahl des Magnetrührers eine vollständige Durchmischung aller Komponenten sicherzustellen. Diese Reagenzgläser wurden mittels einer speziell angefertigten Halterung ins Wasserbecken eingehängt.



Abb. 8.10: Foto einer typischen Messanordnung zur Bestimmung des Phasenverhaltens. Sie besteht aus einem Wasserbecken, mit einem Hängethermostat, einem Magnetrührer, einem Probenhalter und zwei Polarisatoren, eine Lampe und einem Thermometer.

Dabei musste sichergestellt werden, dass sie mindestens bis zum Schliff ins Wasser eintauchen, um ein thermisches Gleichgewicht zwischen Dampfraum und Flüssigkeit zu gewährleisten. Durch diese Vorgehensweise wurde außerdem Verdampfungs- und Kondensationsvorgängen vorgebeugt, die zu Veränderungen der Zusammensetzung der Flüssigkeit und damit zu einer Änderung der Phasenübergangstemperaturen hätten führen können. Da reines Triolein licht- und luftempfindlich ist, wurde für jeden gemessenen Tensidmassenbruch ein neuer Ansatz eingewogen.

Technische Tenside besitzen ein Anteil von Restalkohol und bestehen aus Tensidmischungen. Außerdem besitzen sie eine breite Ethoxygruppenverteilung und andere Verunreinigungen. Wegen dieser Unreinheiten wurde die Messungen mancher Tenside erschwert, da die Phasengrenzen nur schwer bestimmt werden konnten; (z.B. Phasengrenze zwischen $\bar{2}$ bzw. $\underline{2}$ = trüb und 1 = weniger trüb).

8.3.2 Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS)

Streutheorie

Wellen werden näherungsweise elastisch an inhomogener Materie gestreut, wobei die Streufunktion die fouriertransformierte der Ortsfunktion ist. Bei der Neutronenkleinwinkelstreuung nutzt man dabei die vergleichsweise kleine Wellenlänge (3-30 Å) kalter Neutronen (0.1 – 10 MeV) aus, die in einer kontrollierten Uranspaltung erzeugt werden.



Der Neutronenfluss durch eine Fläche pro Sekunde $\phi(\mathbf{v})d\mathbf{v}$ entspricht einer *Maxwell*verteilung und ist abhängig von der Temperatur T des Moderators (in der Regel Helium bei $T = 20\text{K}$), sowie von der Anfangsgeschwindigkeit \mathbf{v} der Neutronen.

$$\phi(\mathbf{v}) \propto v^3 \exp\left(-\frac{1/2mv^2}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (\text{Gl. 8.2})$$

Aus der ersten Ableitung der *Maxwell*verteilung erhält man die maximale Geschwindigkeit der Neutronen v_{max} :

$$v_{\text{max}} = \left(\frac{3k_{\text{B}}T}{m}\right)^{1/2} \quad (\text{Gl. 8.3})$$

Über die Beziehung zwischen Wellenlänge λ und Geschwindigkeit \mathbf{v} nach *de Broglie*

$$\lambda = \frac{h}{m\mathbf{v}} \quad (\text{Gl. 8.4})$$

lässt sich die thermische Wellenlänge λ der Neutronen bestimmen. Ein Geschwindigkeitsselektor, dessen Selektionsbereich am Spektrometer D11 in Grenoble, Frankreich, 4 bis 40 Å beträgt, kann zur weiteren Monochromatisierung der Neutronen eingesetzt werden. Er besteht aus einer rotierenden Trommel mit helikalen Schlitzen, die bei entsprechender Umdrehungsfrequenz und Schlitzbreite nur von Neutronen der gewünschten Geschwindigkeit passiert werden kann. Um eine ausreichend hohe Intensität zu

gewährleisten, können auch Neutronen mit leicht abweichender Geschwindigkeit den Selektor passieren. Aus diesem Grund existiert eine Wellenlängeverteilung mit der folgenden Halbwertsbreite

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0.09. \quad (\text{Gl. 8.5})$$

Detektiert werden die in Vorwärtsrichtung gestreuten Neutronen, wobei der q -Vektor über die Wellenlänge λ und den Streuwinkel θ wie folgt definiert ist:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{Gl. 8.6})$$

Die Einheit des q -Vektors ist 1/Längeneinheit. Ein zweidimensionaler Detektor und die Variation des Probe zu Detektor Abstands erlaubt die Überstreichung eines q -Bereichs von $1 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.001 \text{ \AA}^{-1}$, so dass Mikrostrukturen in der Größenordnung von ca. 6 \AA bis zu 2000 \AA erfasst werden können. Dabei ist Streuintensität I_{SANS} abhängig von der Streulängendichtedifferenz $\Delta\rho$, die ihrerseits eine Funktion der makroskopischen Größen einer Komponente ist.

$$I_{\text{SANS}} \propto (\Delta\rho)^2 \quad (\text{Gl. 8.7})$$

mit

$$\rho = \sum_i b_i \frac{\rho^0 N_A}{M_w} \quad (\text{Gl. 8.8})$$

Dabei ist ρ^0 die makroskopische Dichte, M_w das Molekulargewicht der Komponente und N_A die Avogadrozahl.

Experimentelle Durchführung

Anhand der D-11 Anlage des Instituts Laue-Langevin in Grenoble wird im Folgenden der experimentelle Aufbau einer SANS-Anlage vorgestellt.

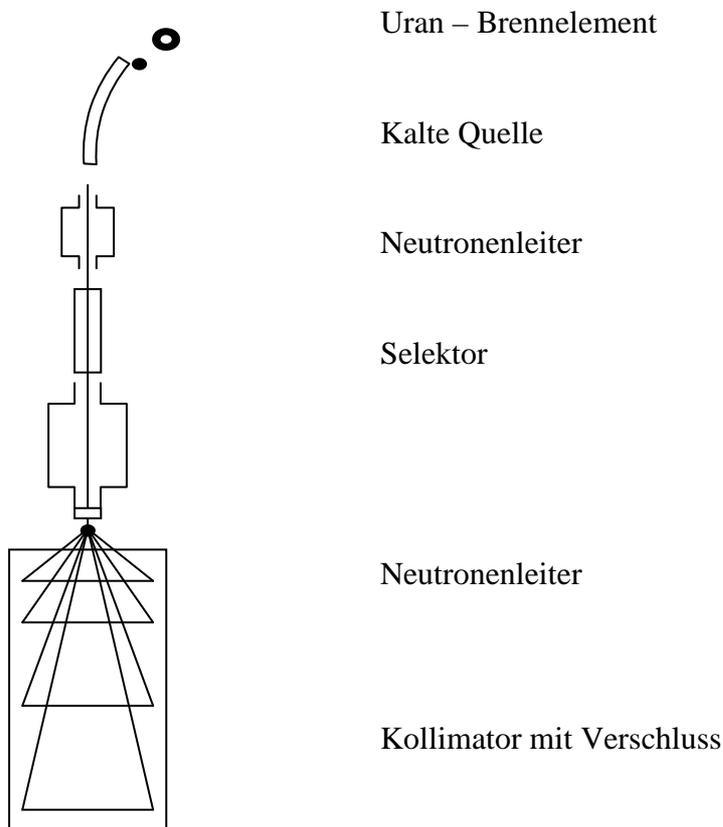


Abb.8 11: Schematischer Aufbau einer SANS-Facility entsprechend dem Aufbau des D-11 am Institut *Laue-Langevin* in Grenoble.

Die aus der oben dargestellten Kernreaktion (Gl. 6.2) gewonnenen Neutronen werden zunächst in einer sogenannte „kalte Quelle“, in der Regel Helium bei 20K, abgebremst, um eine engere Geschwindigkeitsverteilung zu erhalten. Der daran anschließende Neutronenleiter besteht aus einer mit ^{58}Ni -glasbeschichteten Röhre. Nur thermische Neutronen werden durch Totalreflexion weitergeleitet zum Selektor weitergeleitet. Der nach Gl. auf die erforderliche Geschwindigkeit reduzierte Neutronenstrahl wird mittels Lochblenden im Kollimator eingestellt, bevor er auf Probe und Zellhalter trifft. Der speziell angefertigte Zellhalter ist ferngesteuert thermostatisierbar. Quarzküvetten variabler Schichtdicke können in diesen eingespannt und Proben auf diese Weise temperaturabhängig untersucht

werden. Detektiert wird in Streurichtung mit Hilfe eines 64x64 cm BF₃-Detektors über eine Neutroneneinfangreaktion des Bors. Ein Beamstop schützt dabei die Detektorpixel vor Überlastung durch den Primärstrahl. Schadhafte Detektorpixel werden vor der Messung computergesteuert maskiert.

Auswertung von Streudaten

Um aus den Rohdaten die Streukurven und letztendlich die Domänengröße ξ der Mikrostruktur extrahieren zu können, müssen diese aufgrund der variablen Probe zu Detektor Abstände auf Absolutskala gebracht werden, um eine einheitliche Intensitätsskala für alle q -Bereiche gewährleisten zu können. Die absolute Streuintensität ergibt sich nach folgender Gleichung aus dem Verhältnis der Intensität der Probe (Sample) I_{Sa} zur Intensität der Wassermessung $I_{\text{H}_2\text{O}}$ multipliziert mit dem absoluten Wirkungsquerschnitt des Wassers, in den die Schichtdicken der Messküvetten von Wasser $d_{\text{H}_2\text{O}}$ und Probe d_{Sa} mit einfließen. Zusätzlich müssen die Intensitäten von Background I_{Bg} (Bg) und leerer Zelle I_{EC} (EC) unter Berücksichtigung der Transmissionen T_{Sa} , T_{EC} und $T_{\text{H}_2\text{O}}$ subtrahiert werden. Die Einheit von $I(q)$ ist cm^{-1} .

$$I(q) = \frac{I_{\text{Sa}} - I_{\text{Bg}} - \frac{T_{\text{Sa}}}{T_{\text{EC}}}(I_{\text{EC}} - I_{\text{Bg}})}{I_{\text{H}_2\text{O}} - I_{\text{Bg}} - \frac{T_{\text{H}_2\text{O}}}{T_{\text{EC}}}(I_{\text{EC}} - I_{\text{Bg}})} \frac{T_{\text{H}_2\text{O}} d_{\text{H}_2\text{O}}}{T_{\text{Sa}} d_{\text{Sa}}} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(\text{H}_2\text{O}) \quad (\text{Gl. 8.9})$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Streufunktion $I(q)$ der untersuchten bikontinuierlichen Mikroemulsionen nach *Teubner* und *Strey* über die Paarkorrelationsfunktion $\gamma(r)$, die die alternierende Abfolge der Wasser- und Öldomänen mit der Periodizität d_{TS} beschreibt, ausgewertet.

$$\gamma(r) = \frac{\sin(kr)}{kr} \exp\left(-\frac{r}{\xi_{\text{TS}}}\right) \quad (\text{Gl. 8.10})$$

mit

$$k = \frac{2\pi}{d_{\text{TS}}}$$

Aus der oben angenommenen Funktion $\gamma(r)$ kann über den allgemeinen Zusammenhang für einen isotropen Streuer die Intensität $I(q)$ berechnet werden, wobei sich die Streulängendichte aus den Volumenbrüchen der Domänen ϕ_{A} und ϕ_{B} ergibt.

$$I(q) = 4\pi\phi_A\phi_B(\Delta\rho)^2 \int_0^\infty dr\gamma(r)r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} \quad (\text{Gl. 8.11})$$

Durch Ausführen einer Fouriertransformation erhält man die *Teubner-Strey* Formel

$$I(q) = \frac{8\pi c_2 \langle \eta^2 \rangle / \xi_{\text{TS}}}{a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4} \quad (\text{Gl. 8.12})$$

Analog kann die *TS*-Formel auch aus einer Ordnungsparameterentwicklung mit negativem Gradiententerm ($c_1 < 0$) erhalten werden. Die Parameter a_2 , c_1 und c_2 mit der Periodizität d_{TS} und der Abweichung von der Periodizität ξ_{TS} über die beiden folgenden Zusammenhänge

$$d_{\text{TS}} = 2\pi \left(\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{0.5} - \left(\frac{c_1}{4c_2} \right) \right)^{-0.5} \quad (\text{Gl. 8.13})$$

$$\xi_{\text{TS}} = \left(\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{0.5} + \left(\frac{c_1}{4c_1} \right) \right)^{-0.5} \quad (\text{Gl. 8.14})$$

in Beziehung. Der Durchmesser einer Domäne ξ entspricht dabei der Hälfte des Wiederholungsabstands von Wasser- und Öldomäne d_{TS} .

$$\xi = \frac{d_{\text{TS}}}{2} \quad (\text{Gl. 8.15})$$

Für Bulkkontrastspektren wandelt sich die *TS*-Formel unter Einbeziehung der aus der Messung erhaltenen Intensitäten, sowie des inkohärenten Untergrunds I_{incoh} , in die folgende Form um:

$$I(q) = \frac{I_0}{\left(1 + \frac{I_0}{I_{\text{max}}} \right) \left(\frac{q^2}{q_{\text{max}}^2} - 1 \right)^2 + \frac{I_0}{I_{\text{max}}}} + I_{\text{incoh}} \quad (\text{Gl. 8.16})$$

Mit Hilfe dieser Anpassung lässt sich der für bikontinuierliche Strukturen typische Peak sehr gut beschreiben.

8.4 Tabellenanhang

8.4.1 Molmassen und Dichten der verwendeten Substanzen.

Tab. 8.1: Verwendete Öle und Additiv

Substanz	M /gmol ⁻¹	ρ^{20} /gcm ⁻³
H₂O	18.02	0.998
D₂O	20.03	1.105
Formamid	45.04	1.132
Glycerin	92.09	1.265
<i>n</i>-C₆H₁₄	86.18	0.660
<i>n</i>-C₈H₁₈	114.23	0.703
<i>n</i>-C₁₀H₂₂	142.29	0.730
<i>n</i>-C₁₂H₂₆	170.34	0.751
<i>n</i>-C₁₄H₃₀	198.39	0.762
<i>n</i>-C₁₆H₃₄	226.00	0.773
<i>n</i>-C₁₈H₃₆	534.80	0.780

Tab. 8.2: Verwendete reine Tenside

Tenside	M /gmol ⁻¹	ρ^{20} /gcm ⁻³
C₈E₃	262.39	0.948
C₈E₄	306.44	0.968
C₈E₅	350.49	0.991
C₁₀E₄	334.49	0.959
C₁₀E₅	378.55	0.973
C₁₀E₆	422.61	0.987
C₁₂E₅	406.60	0.967
C₁₂E₆	450.65	0.98
C₁₂E₇	494.70	0.990
AOT	444.57	

(entnommen aus²)² Sottmann, 1997.

Tab. 8.3: Verwendete technische Tenside (technische Bemusterung)

Bezeichnung	Abk.	C _i E _j	Hersteller	Anmerkung
Lutensol [®] XL40	XL40	C ₁₀ E ₄	BASF	C ₁₀ -Fettalkoholethoxylat (verzweigt)
Lutensol [®] XL50	XL50	C ₁₀ E ₅	BASF	
Lutensol [®] XL60	XL60	C ₁₀ E ₆	BASF	
Lutensol [®] XL70	XL70	C ₁₀ E ₇	BASF	
Lutensol [®] XL80	XL80	C ₁₀ E ₈	BASF	C ₁₃ -Oxoalkoholethoxylat
Lutensol [®] TO5	TO5	C ₁₃ E ₅	BASF	
Lutensol [®] TO6	TO6	C ₁₃ E ₆	BASF	
Lutensol [®] TO7	TO7	C ₁₃ E ₇	BASF	
Lutensol [®] TO8	TO8	C ₁₃ E ₈	BASF AG	
Lutensol [®] AO5	AO5	C _{13/15} E ₅	BASF AG	
Lutensol [®] AO7	AO7	C _{13/15} E ₇	BASF AG	
Lutensol [®] AO8	AO8	C _{13/15} E ₈	BASF AG	
Walloxen NO40	NO40	NPE ₄	WALL CHEMIE	Nonylphenoethoxylate
Walloxen NO60	NO60	NPE ₆	WALLCHEMIE	
Walloxen NO90	NO90	NPE ₉	WALL CHEMIE	
Walloxen NO150	NO150	NP ₁₅₀	WALL CHEMIE	
Walloxen TR40	TR40	C ₂₃ E ₄	WALL CHEMIE	
Walloxen TR60	TR60	C ₁₃ E ₆	WALL CHEMIE	
Walloxen TR90	TR90	C ₁₃ E ₉	WALL CHEMIE	
Walloxen TR150	TR150	C ₁₃ E ₁₅	WALL CHEMIE	

8.4.2 Poly(alkylenoxid)-co-Poly(ethylenoxid)-Polymeren.

Tab. 8.4: \tilde{X} -Punkte der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/Diblockcopolymeren bei $\phi = 0.50$; $\varepsilon = 0.001$

Polymerzusatz	δ	$\tilde{\gamma}$	$\tilde{T} / ^\circ\text{C}$	Polymerzusatz	δ	$\tilde{\gamma}$	$\tilde{T} / ^\circ\text{C}$
ohne	0.000	0.130	30.65	PBO10-PEO10	0.050	0.087	30.80
PPO5-PEO5-DEGME	0.050	0.111	31.20		0.075	0.075	31.10
	0.100	0.089	31.43		0.100	0.058	31.20
	0.150	0.075	33.35		0.126	0.042	31.28
					0.15	--	--
PPO5-PEO5-t-BuOH	0.050	0.112	31.18	PHO10-PEO10	0.025	0.119	30.62
	0.100	0.090	31.32		0.053	0.104	30.50
	0.150	0.083	32.80		0.075	0.095	30.50
PPO5-PEO5-OMe	0.050	0.			0.100	0.082	30.70
	0.100				0.125	0.069	30.66
	0.150				0.15	0.06	30.82
PPO10-PEO10	0.025	0.012	30.70	POO10-PEO10	0.025	0.125	30.55
	0.050	0.097	31.07		0.050	0.114	30.35
	0.075	0.091	31.15		0.075	0.11	30.35
	0.100	0.070	31.30		0.100	0.101	30.35
	0.125	0.066	31.30		0.0126	0.092	30.15
	0.150	0.047	31.90				
PBO10-PEO10	0.025	0.109	30.78		0.15	0.084	30.10

Tab. 8.5: System H₂O/NaCl - *n*-Alkan - C₁₀E₄/PPO5-PEO5-DEGME bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.0001$

<i>k</i>	$\delta = 0.00$		$\delta = 0.10$		$\delta(\text{PEP5-PEO5}) = 0.10^*$	
	$\tilde{\gamma}_o$	\tilde{T}	$\tilde{\gamma}$	\tilde{T}	$\tilde{\gamma}$	\tilde{T}
6	0.077	18.80	0.055	19.22	0.052	19.80
8	0.100	24.58	0.067	24.90	0.067	24.95
10	0.130	30.65	0.089	31.43	0.083	30.45
12	0.169	36.14	0.120	36.90	0.105	36.05
14	0.210	40.91	0.164	43.18	0.13	40.28
16	0.246	45.30	0.218	48.80	0.153	44.95
18	0.285	48.00	0.257	52.78	0.200	51.00

(* entnommen aus³)Tab. 8.6: „Boosting“-Faktoren f_B der Systeme H₂O- *n*-Dekan - C₁₀E₄/PAOy-PEOx bei $\phi = 0.50$ und $\varepsilon = 0.0001$. Die Tensidkonzentration am \tilde{X} -Punkt ohne Polymer ist für alle Systeme $\tilde{\gamma}_o = 0.13$. $\tilde{\gamma}$ ist die Tensidkonzentration am X-Punkt des Systems mit Polymer

Polymer	δ	$\tilde{\gamma}$	f_B	Polymer	δ	$\tilde{\gamma}$	f_B
ohne Polymer	0.0000	0.13	--	PBO10-PEO10	0.0252	0.109	8.64
PPO5-PEO5-OMe	0.0500	0.115	3.64		0.0500	0.087	10.88
	0.1000	0.0853	6.24		0.0748	0.075	10.80
	0.1500	0.073	6.21		0.1006	0.058	13.34
PPO5-PEO5-DEGME	0.0500	0.111	4.42		0.1260	0.042	17.63
	0.1000	0.089	5.60		0.1500	---	---
	0.1500	0.075	5.89	PHO10-PEO10	0.0252	0.1190	4.67
PPO5-PEO5-t-BuOH	0.0500	0.112	4.21		0.0530	0.1040	5.72
	0.1000	0.0899	5.46		0.0749	0.0950	5.92
	0.1500	0.083	4.77		0.1000	0.0820	6.85
PPO10-PEO10	0.0250	0.0121	3.97		0.1250	0.0695	7.96
	0.0500	0.097	7.80		0.1500	0.060	8.77
	0.0751	0.091	6.71	POO10-PEO10	0.0254	0.1250	2.57
	0.1000	0.070	9.59		0.0500	0.1140	3.81
	0.1251	0.066	8.75		0.0747	0.1100	3.43
PBO10-PEO10	0.1501	0.047	12.76		0.1003	0.1010	3.86
	0.0252	0.109	8.64		0.1265	0.0920	4.26
	0.0500	0.087	10.88		0.1500	0.0838	4.67

³ Jakobs, 2001.

Tab. 8.7: „Boosting“-Faktoren f_B der Systeme Wasser - n -Alkan - $C_{10}E_4$ - PEP5-PEO5-DEGME mit $\delta = 0.10$.

k : Länge der Alkylkette des Öls, $\tilde{\gamma}_0$: Amphiphilkonzentration am \tilde{X} -Punkt des Systems ohne Polymer, $\tilde{\gamma}$: Amphiphilkonzentration am \tilde{X} -Punkt des Systems mit Polymer

k	6	8	10	12	14	16	18
$\tilde{\gamma}_0$	0.077	0.010	0.13	0.169	0.21	0.246	0.285
$\tilde{\gamma}$	0.055	0.067	0.089	0.12	0.164	0.218	0.257
f_B	5.00	5.92	5.60	5.08	3.80	2.28	2.09

Tab. 8.8: Parameter für die Berechnung des Tensidvolumenbruchs in der internen Grenzfläche $\phi_{c,i}$ am \tilde{X} -Punkt und der Polymerdeckung.

Polymer	δ	γ	ϕ_c	$\phi_{c,i}$	ϕ_D	σ	$\sigma(R_{ee,W}^2 + R_{ee,O}^2)$	$\ln\phi_{c,i}$
ohne	0.000	0.132	0.1210	0.1138	0.00	0.00	0.000	-2.174
PPO5-PEO5	0.050	0.111	0.0965	0.0891	4.85e-3	7.36e+15	0.3362	-2.418
	0.100	0.089	0.0731	0.0656	7.73e-3	1.20e-16	0.739	-2.724
	0.150	0.075	0.0581	0.0505	9.79e-3	3.38e+15	1.199	-2.986
PPO10-EO10	0.025	0.121	0.1080	0.1007	2.64e-3	9.00e+14	0.153	-2.295
	0.050	0.097	0.0842	0.0767	4.23e-3	1.89e+15	0.321	-2.567
	0.075	0.091	0.0768	0.0693	5.95e-3	2.94e+15	0.501	-2.669
	0.100	0.070	0.0574	0.0497	6.09e-3	4.19e+15	0.714	-3.001
	0.125	0.066	0.0526	0.0449	7.18e-3	5.4 e+15	0.932	-3.103
	0.150	0.047	0.0363	0.0285	6.12e-3	7.37e+15	1.252	-3.558
PBO10-EO10	0.025	0.109	0.0972	0.0898	2.40e-3	7.66e+14	0.131	-2.410
	0.050	0.087	0.0754	0.0679	2.89e-3	1.60e+15	0.273	-2.690
	0.075	0.075	0.0633	0.0556	4.88e-3	2.51e+15	0.430	-2.889
	0.100	0.058	0.0475	0.0397	5.04e-3	3.63e+15	0.627	-3.225
	0.125	0.042	0.0334	0.0255	4.59e-3	5.17e+15	0.882	-3.670
	0.150	--	--	--	--	--	--	--
PHO10-PEO10	0.025	0.119	0.1062	0.0989	0.62e-3	8.25 e+14	0.125	-2.314
	0.050	0.104	0.0900	0.0826	4.81e-3	1.81 e+15	0.276	-2.493
	0.075	0.095	0.0803	0.0728	6.20e-3	2.65 e+15	0.404	-2.620
	0.100	0.082	0.0673	0.0597	7.14e-3	3.72 e+15	0.566	-2.818
	0.125	0.069	0.0554	0.0477	7.56e-3	4.93 e+15	0.750	-3.042
	0.150	0.060	0.0464	0.0387	7.82e-3	--	--	--
POO10-PEO10	0.025	0.125	0.1116	0.1043	2.75e-3	8.01e+14	0.119	-2.260
	0.050	0.114	0.0988	0.0941	5.28e-3	1.75e+15	0.261	-2.392
	0.075	0.110	0.0931	0.0857	7.20e-3	2.55e+15	0.379	-2.457
	0.100	0.101	0.0831	0.0756	8.82e-3	3.53e+15	0.527	-2.582
	0.125	0.092	0.0735	0.0660	0.1000	4.66e+15	0.686	-2.718
	0.150	0.084	0.0650	0.0574	0.0110	--	--	--

Tab. 8.9: Parameter für die Berechnung der experimentell ermittelten Temperaturverschiebung ($\Delta T_{exp} = \tilde{T} - \tilde{T}_0$) bei der Zugabe des Polymers im System H₂O - *n*-Dekan - C₁₀E₄.

Polymer	δ	γ	\tilde{T}	ΔT_{exp}	σ	$\sigma(R_{ee,W} - R_{ee,O})$
ohne	0.000	0.132	30.65	0.00	0.00	0.000
PPO10-EO10	0.025	0.121	30.70	0.05	9.00e+14	1.06e+6
	0.050	0.097	31.07	0.42	1.89e+15	2.23 e+6
	0.075	0.091	31.15	0.50	2.94e+15	3.47 e+6
	0.100	0.070	31.30	0.65	4.19e+15	4.95 e+6
	0.125	0.066	31.30	0.65	5.4 e+15	6.47 e+6
PHO10-EO10	0.150	0.047	30.90	1.25	7.37e+15	8.69 e+6
	0.025	0.109	30.78	0.13	7.66e+14	4.04 e+6
	0.050	0.087	30.80	0.15	1.60e+15	8.44 e+6
	0.075	0.075	31.10	0.45	2.51e+15	1.32 e+7
	0.100	0.058	31.20	0.55	3.63e+15	1.91 e+7
PHO10-EO10	0.125	0.042	31.28	0.63	5.17e+15	2.72 e+7
	0.150	0.060	--	--	--	--
	0.025	0.119	30.62	-0.03	8.25 e+14	4.50 e+6
	0.050	0.104	30.50	0.15	1.81 e+15	9.88 e+6
	0.075	0.095	30.50	-0.15	2.65 e+15	1.45 e+7
POO10-PEO10	0.100	0.082	30.70	0.05	3.72 e+15	2.03 e+7
	0.125	0.069	30.66	0.01	4.93 e+15	2.68 e+7
	0.150	0.060	30.82	0.17	--	--
	0.025	0.125	30.55	-0.10	8.01e+14	4.83 e+6
	0.050	0.114	30.35	-0.30	1.75e+15	1.05 e+7
POO10-PEO10	0.075	0.110	30.35	-0.30	2.55e+15	1.54 e+7
	0.100	0.101	30.35	-0.30	3.53e+15	2.13 e+7
	0.125	0.092	30.15	-0.50	4.66e+15	2.78 e+7
	0.150	0.084	30.10	-0.55	--	--

8.4.3 Pluronic[®]-Triblockcopolymer

Tab. 8.10: \tilde{X} -Punkte der Systeme H₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/Pluronic[®]-Polymere bei $\phi = 0.50$; $\varepsilon = 0.001$

Polymerzusatz	δ	$\tilde{\gamma}$	\tilde{T} [°C]	Polymerzusatz	δ	$\tilde{\gamma}$	\tilde{T} [°C]
ohne	0.000	0.130	30.65				
PEO ₁₃₂ PPO ₅₀ PEO ₁₃₂	0.050	0.105	31.43	PEO ₁₃ PPO ₃₀ PEO ₁₃	0.050	0.146	31.50
	0.100	0.079	32.90		0.100	0.152	33.17
	0.150	--	--		0.150	0.167	35.00
PEO ₁₁₈ PPO ₄₅ PEO ₁₁₈	0.050	0.103	31.70		0.200	0.228	40.40
	0.100	0.075	33.20	PEO ₂₀ PPO ₇₀ PEO ₂₀	0.100	0.179	34.22
	0.150	--	--	PEO ₆ PPO ₂₁ PEO ₆	0.100	0.162	32.60
PEO ₁₀₄ PPO ₃₉ PEO ₁₀₄	0.050	0.109	31.80	PEO ₈ PPO ₅₀ PEO ₈	0.100	0.191	32.30
	0.100	0.084	32.90	PEO ₆ PPO ₃₄ PEO ₆	0.050	0.152	31.26
	0.150	0.057	35.80		0.100	0.171	32.50
PEO ₇₃ PPO ₂₈ PEO ₇₃	0.050	0.118	30.80		0.150	0.197	33.52
	0.100	0.098	33.07		0.200	0.239	36.10
	0.150	0.084	34.70	PEO ₅ PPO ₇₀ PEO ₅	0.100	0.185	31.80
	0.200	0.063	37.72	PEO ₄ PPO ₅₄ PEO ₄	0.100	0.185	30.75
	0.250	--	--	PEO ₃ PPO ₄₀ PEO ₃	0.050	0.157	30.14
PEO ₉₇ PPO ₇₀ PEO ₉₇	0.100	0.098	33.90		0.100	0.199	30.40
PEO ₃₇ PPO ₅₆ PEO ₃₇	0.050	0.127	31.60		0.150	0.236	32.00
	0.100	0.141	34.20		0.200	0.270	
PEO ₂₀ PPO ₂₀ PEO ₂₀	0.100	0.137	33.95	PEO ₂ PPO ₃₀ PEO ₂	0.100	0.180	26.56
PEO ₂₁ PPO ₄₈ PEO ₂₁	0.100	0.155	34.08	PEO ₁ PPO ₁₅ PEO ₁	0.100	0.179	31.08
PEO ₁₉ PPO ₄₃ PEO ₁₉	0.100	0.154	34.10				

Tab. 8.11: Zusammensetzung der Filmkontrast-SANS-Proben an den Systemen D₂O/NaCl - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEO₇₃PPO₂₈PEO₇₃ mit $\varepsilon = 0.001$. $\alpha = 0.3978$.

Nr	T	γ	δ	ϕ	ϕ_A	ϕ_B	ϕ_C	ϕ_D	$\phi_{C,i}$
TMLJ01	27.50	0.141	0.00	0.50	0.5220	0.3449	0.1329	0.0000	0.1258
TMLJ02	28.80	0.127	0.05	0.50	0.5337	0.3525	0.1081	0.0570	0.1010
TMLJ03	30.31	0.112	0.10	0.50	0.5406	0.3570	0.0921	0.0100	0.0840
TMLJ05	34.60	0.078	0.20	0.50	0.4535	0.4565	0.0859	0.0041	0.0728
TMLJ12	29.00	0.141	0.05	0.50	0.4609	0.4602	0.0725	0.0124	0.0654
TMLJ13	30.73	0.142	0.10	0.50	0.4500	0.4650	0.0622	0.0071	0.0551

9 Literatur

- Abe, M., D. Schechter, et al., *Journal of Colloid and Interface Science* **114**, 342-356 (1986).
- Alexandridis, P., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1**, 490-501 (1996).
- Alexandridis, P., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2**, 478-489 (1997).
- Alexandridis, P., V. Athanassiou, et al., *Langmuir* **11**, 2442-2450 (1995).
- Alexandridis, P. and T. A. Hatton, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **96**, 1-46 (1995).
- Alexandridis, P. and J. F. Holzwarth, *Langmuir* **13**, 6074-6082 (1997).
- Alexandridis, P., R. Ivanova, et al., *Langmuir* **16**, 3676-3689 (2000).
- Alexandridis, P., U. Olsson, et al., *Langmuir* **14**, 2627-2638 (1998).
- Alexandridis, P. and L. Yang, *Macromolecules* **33**, 3382-3391 (2000).
- Alexandridis, P., D. L. Zhou, et al., *Langmuir* **12**, 2690-2700 (1996).
- Allgaier, J., A. Poppe, et al., *Macromolecules* **30**, 1582-1586 (1997).
- Allgaier, J., S. Willbold, et al., *Macromolecules* **40**, 518-525 (2007).
- Almgren, M., J. Alsins, et al., *Langmuir* **7**, 446-450 (1991).
- Almgren, M., W. Brown, et al., *Colloid and Polymer Science* **273**, 2-15 (1995).
- Almgren, M., J. Vanstam, et al., *Journal of Physical Chemistry* **95**, 5677-5684 (1991).
- Andelman, D., M. E. Cates, et al., *Journal of Chemical Physics* **87**, 7229-7241 (1987).
- BASF Corporation, P., NJ. Pluronic and Tetronic Surfactants (1989).
- Bemert, L., *Mikroemulsionen als alternative Kraftstoffe*, Dissertation, Universität zu Köln, 2008.
- Berne, B. J. and R. Percora, *dynamic Light Scattering* (John Wiley & Sons Inc., New York, 1976).
- Bernheim-Groswasser, A., E. Wachtel, et al., *Langmuir* **16**, 4131-4140 (2000).
- Bohorquez, M., C. Koch, et al., *Journal of Colloid and Interface Science* **216**, 34-40 (1999).
- Bronsted, L. M., D. M. Chernyshov, et al., *Journal of Physical Chemistry B* **9077** (2001).
- Burauer, S., *Elektronenmikroskopie komplexer Fluide*, Dissertation, Universität zu Köln, 2001. .
- Burauer, S., L. Belkoura, et al., *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **228**, 159-170 (2003).

- Burauer, S., T. Sachert, et al., *Physical Chemistry Chemical Physics* **1**, 4299-4306 (1999).
- Caragheorghopol, A., R. Bandula, et al., *Journal of Molecular Liquids* **72**, 105-119 (1997).
- Cates, M. E., D. Andelman, et al., *Langmuir* **4**, 802-806 (1988).
- Cates, M. E., D. Roux, et al., *Europhysics Letters* **5**, 733-739 (1988).
- Chen, S. H., S. L. Chang, et al., *Journal of Chemical Physics* **93**, 1907-1918 (1990).
- Chen, S. H., S. L. Chang, et al., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **201**, 235-COLL (1991).
- Chen, S. H., S. L. Chang, et al., *Journal of Physical Chemistry* **95**, 7427-7432 (1991).
- Couderc, S., Y. Li, et al., *Langmuir* **17**, 4818-4824 (2001).
- Cox, H. L. and L. H. Cretcher, *Journal of American Chemical Society* **48**, 451 (1926).
- Degennes, P. G. and C. Taupin, *Journal of Physical Chemistry* **86**, 2294-2304 (1982).
- Egger, H., A. Nordskog, et al., *Macromolecular Symposia* **162**, 291-306 (2000).
- Eisenriegler, E., A. Hanke, et al., *Physical Review E* **54**, 1134-1152 (1996).
- Endo, H., J. Allgaier, et al., *Physical Review Letters* **85**, 102-105 (2000).
- Endo, H., M. Mihailescu, et al., *Journal of Chemical Physics* **115**, 580-600 (2001).
- Evans, D. F. and H. Wennerström, *The Colloid Domain, Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet* (VCH, New York, Cambridge, 1994).
- Firman, P., D. Haase, et al., *Langmuir* **1**, 718-724 (1985).
- Forster, S., *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **101**, 1671-1678 (1997).
- Frank, C., *Lytrope Mesophasen in Nachbarschaft von hocheffizienten Mikroemulsionen*, Inaugural Dissertation, Universität zu Köln, 2004.
- Frielinghaus, H., S. Maccarrone, et al., *Physica B-Condensed Matter* **385**, 738-741 (2006).
- G. Gomper, D. K., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2284 (1998).
- Glatter, O., G. Fritz, et al., *Langmuir* **16**, 8692-8701 (2000).
- Glatter, O. and O. Kratky, in *Small Angle x-ray Scattering* (eds., Academic Press, London, 1982).
- Glatter, O., G. Scherf, et al., *Macromolecules* **27**, 6046-6054 (1994).
- Goldmints, I., F. K. vonGottberg, et al., *Langmuir* **13**, 3659-3664 (1997).
- Golubovic, L., *Phys. Rev. E* **50** (1994).
- Gomper, G. and D. M. Kroll, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2284 (1998).
- Gompper, G., H. Endo, et al., *Europhysics Letters* **56**, 683-689 (2001).
- Gompper, G., D. Richter, et al., *Journal of Physics-Condensed Matter* **13**, 9055-9074 (2001).
- Guo, S. L., T. J. Hou, et al., *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 11397-11403 (2002).
- Hecht, E. and H. Hoffmann, *Langmuir* **10**, 86-91 (1994).

- Hecht, E., K. Mortensen, et al., *Journal of Physical Chemistry* **99**, 4866-4874 (1995).
- Helfrich, W. Z., *Naturforsch.* **28c**, 693 (1973).
- Hellweg, T., A. Brulet, et al., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**, 5168-5174 (2000).
- Hiergeist, C. and R. Lipowsky, *Journal De Physique II* **6**, 1465-1481 (1996).
- Ivanova, R., B. Lindman, et al., *Langmuir* **16**, 3660-3675 (2000).
- Ivanova, R., B. Lindman, et al., *Langmuir* **16**, 9058-9069 (2000).
- Jahn, W. and R. Strey, *Journal of Physical Chemistry* **92**, 2294-2301 (1988).
- Jakobs, B., *Amphiphile Blockcopolymere als "Efficiency Booster" für Tenside: Entdeckung und Aufklärung des Effekts*, Dissertation, Universität zu Köln, 2001.
- Jakobs, B., T. Sottmann, et al., *Tenside Surfactants Detergents* **37**, 357-364 (2000).
- Jakobs, B., T. Sottmann, et al., *Langmuir* **15**, 6707-6711 (1999).
- Jorgensen, E. B., S. Hvidt, et al., *Macromolecules* **30**, 2355-2364 (1997).
- Kahlweit, M., *Journal of Colloid and Interface Science* **90**, 197-202 (1982).
- Kahlweit, M., E. Lessner, et al., *Journal of Physical Chemistry* **88**, 1937-1944 (1984).
- Kahlweit, M. and R. Strey, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **24**, 654-668 (1985).
- Kahlweit, M. and R. Strey, *Journal of Physical Chemistry* **92**, 1557-1563 (1988).
- Kahlweit, M., R. Strey, et al., *Journal of Chemical Physics* **95**, 2842-2853 (1991).
- Kahlweit, M., R. Strey, et al., *Journal of Physical Chemistry* **94**, 3881-3894 (1990).
- Kahlweit, M., R. Strey, et al., *Journal of Physical Chemistry* **95**, 5344-5352 (1991).
- Kahlweit, M., R. Strey, et al., *Physical Review E* **47**, 4197-4209 (1993).
- Kahlweit, M., R. Strey, et al., *Journal of Physical Chemistry* **90**, 671-677 (1986).
- Kahlweit, M., R. Strey, et al., *Langmuir* **4**, 499-511 (1988).
- Kahlweit, M., R. Strey, et al., *Journal of Physical Chemistry* **89**, 163-171 (1985).
- Kahlweit, M., R. Strey, et al., *Langmuir* **5**, 305-315 (1989).
- Kahlweit, M., R. Strey, R. Jen, J., in: *Progress in Microemulsions* (ed. Martelluci, S.; Chester, A. N.; New York, 1989).
- Kawaguchi, S., G. Imai, et al., *Polymer* **38**, 2885-2891 (1997).
- Kunieda, H., A. Nakano, et al., *Langmuir* **11**, 3302-3306 (1995).
- Lade, O., *Charakterisierung, Modellierung und Polymerisation von Mikroemulsionen aus Alkylmethacrylaten*, Dissertation, Universität zu Köln, 2001.
- Lade, O., K. Beizai, et al., *Langmuir* **16**, 4122-4130 (2000).
- Laughlin, R. G., *Aqueous Phase Behavior of Surfactants* (Academic Press, New York, 1994).
- Lindman, B. and U. Olsson, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **100**, 344-363 (1996).
- Linse, P. and M. Malmsten, *Macromolecules* **25**, 5434-5439 (1992).

- Lipowski, R., *Colloids and Surfaces A* **128** (1997).
- Lipowsky, R., *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **128**, 255-264 (1997).
- Lipowsky, R., H. G. Dobereiner, et al., *Physica A* **249**, 536-543 (1998).
- Liu, Y. C., S. H. Chen, et al., *Macromolecules* **31**, 2236-2244 (1998).
- Lundsted, L. G. and I. R. Schmolka, in: *Block and Graft Copolymerisation* (R. J. Ceresa ed. Wiley, New York, 1976).
- Marques, C. M. and J. B. Fournier, *Europhysics Letters* **35**, 361-365 (1996).
- Milner, S. T., S. A. Safran, et al., *Journal De Physique* **49**, 1065-1076 (1988).
- Morse, D. C., *Physical Review E* **50**, R2423-R2426 (1994).
- Morse, D. C., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2**, 365-372 (1997).
- Mortensen, K., *Journal of Physics-Condensed Matter* **8**, A103-A124 (1996).
- Müller, S., *Neuartige Nanostrukturen im Lichte von Neutronen und Photonen: Giants microemulsions*, Inaugural Dissertation, Universität zu Köln, 2003.
- Nordskog, A., H. Egger, et al., *Physical Review E* **68**, - (2003).
- Olsson, U., U. Wurz, et al., *Journal of Physical Chemistry* **97**, 4535-4539 (1993).
- Peliti, L. and S. Leibler, *Physical Review Letters* **54**, 1690-1693 (1985).
- Poppe, A., L. Willner, et al., *Macromolecules* **30**, 7462-7471 (1997).
- Prince, L. M., *Theory and Practice* (Academic press, New York, 1977).
- Riess, G., J. Nervo, et al., *Polymer Engineering and Science* **17**, 634-638 (1977).
- Rosen, M. J., *Surfactants and interfacial Phenomena* (edn, 2. New York, J. Wiley & Sons, 1989).
- Safran, S. A., D. Roux, et al., *Physical Review Letters* **57**, 491-494 (1986).
- Saito, H. and K. Shinoda, *Journal of Colloid and Interface Science* **24**, 10-& (1967).
- Samii, A. A., G. Karlstrom, et al., *Prog Colloid Polymer Science* **82**, 280 (1990).
- Samii, A. A., G. Karlstrom, et al., *Langmuir* **7**, 1067-1071 (1991).
- Schmolka, I. R., *Surfactant Science Series* **1**, 300 (1967).
- Schmolka, I. R., *Journal of the American Oil Chemists Society* **54**, 110-116 (1977).
- Schmolka, I. R., *Journal of the American Oil Chemists Society* **59**, 322-327 (1982).
- Schmolka, I. R. and L. R. Bacon, *Journal of the American Oil Chemists Society* **44**, 559-& (1967).
- Schubert, K. V., G. Busse, et al., *Journal of Physical Chemistry* **97**, 248-254 (1993).
- Schubert, K. V. and R. Strey, *Journal of Chemical Physics* **95**, 8532-8545 (1991).
- Schubert, K. V., R. Strey, et al., *Journal of Colloid and Interface Science* **141**, 21-29 (1991).
- Schulman, J. H., W. Stoeckenius, et al., *Journal of Physical Chemistry* **63**, 1677-1680 (1959).

- Shinoda, K. and T. Ogawa, *Journal of Colloid and Interface Science* **24**, 56-& (1967).
- Shinoda, K. and H. Saito, *Journal of Colloid and Interface Science* **26**, 70-& (1968).
- Shinoda, K. and Y. Shibata, *Colloids and Surfaces* **19**, 185-196 (1986).
- Sottmann, T., *Mikroemulsionen: Eigenschaften von internen Grenzflächen*, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 1997.
- Sottmann, T., K. Kluge, et al., *Langmuir* **18**, 3058-3067 (2002).
- Sottmann, T. and R. Strey, *Journal of Physics-Condensed Matter* **8**, A39-A48 (1996).
- Sottmann, T. and R. Strey, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **100**, 237-241 (1996).
- Sottmann, T., R. Strey, et al., *Journal of Chemical Physics* **106**, 6483-6491 (1997).
- Sottmann T., S. R., *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Soft Colloids ed (Elsevier, 2005).
- Strey, R., *Zur Mikrostruktur von Mikroemulsionen*, Habilitationsschrift, Georg-August-Universität zu Göttingen, 1992.
- Strey, R., *Colloid and Polymer Science* **272**, 1005-1019 (1994).
- Strey, R., *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **100**, 182-189 (1996).
- Strey, R. and M. Jonstromer, *Journal of Physical Chemistry* **96**, 4537-4542 (1992).
- Svensson, B., *Ternary Block Copolymer Systems Phse Behaviour and Phase Structure*, Dissertation, University Lund, 2000.
- Svensson, B., U. Olsson, et al., *Langmuir* **16**, 6839-6846 (2000).
- T. P. Hoar, J. H. S., *Nature* **152** (1943).
- Tchekountieu Mboumi, L. J., *Technisch relevante Mikroemulsionen*, Spezial - Praktikum, Universität zu Köln, 2003.
- Wanka, G., H. Hoffmann, et al., *Colloid and Polymer Science* **268**, 101-117 (1990).
- Wanka, G., H. Hoffmann, et al., *Macromolecules* **27**, 4145-4159 (1994).
- Warnheim, T., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2**, 472-477 (1997).
- Wielpütz, T., *Mikroemulsionen als smarte Reaktionsmedien*, Dissertation, Universität zu Köln, 2006.
- Winsor, P. A., *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds* (Butterworth, London, 1954).
- Yang, L. and P. Alexandridis, *Langmuir* **16**, 4819-4829 (2000).
- Zana, R., *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **123**, 27-35 (1997).
- Zhang, L. F. and A. Eisenberg, *Science* **268**, 1728-1731 (1995).
- Zheng, Y. and H. T. Davis, *Langmuir* **16**, 6453-6459 (2000).
- Zhou, Z. K. and B. Chu, *Macromolecules* **21**, 2548-2554 (1988).
- Zhou, Z. K. and B. Chu, *Journal of Colloid and Interface Science* **126**, 171-180 (1988).

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2005 bis August 2008 am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln unter Leitung von Herrn Prof. Reinhard Strey angefertigt. Ihm danke ich herzlich für die interessante Aufgabenstellung, Denkanstöße und die Unterstützung während dieser Arbeit.

Herrn Prof. Gompper vom Forschungszentrum Jülich danke ich für die Übernahme des Korreferats und Herrn Prof. Dr. Schwarz vom Institut für Biochemie für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dr. Thomas Sottmann danke ich sehr herzlich für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

Insbesondere danke ich auch Herrn Dr. Allgaier und Herrn Prof. Richter für die Bereitstellung der amphiphilen Diblockcopolymere, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Dr. Lhoussaine Belkoura danke ich für die freundschaftliche Unterstützung, die stetige Gesprächsbereitschaft und nützliche Hilfestellungen.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Physikalische Chemie I der Universität zu Köln danke ich für das gute Arbeitsklima und die Hilfestellung bei den vielen kleinen Problemen des Laboralltags. Besonders seien hier Lada Bemert, Sascha Datta und Pascal Wulff genannt

Zum Schluss gilt mein besonderer Dank Collins und meinen Eltern, die mir ermöglicht haben im Ausland zu studieren, mich während der gesamten Zeit moralisch und finanziell unterstützt haben und damit diese Arbeit erst ermöglicht haben.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen – die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Reinhard Strey betreut worden.

Köln, den

Tchekountieu Mboumi, Laure Julie