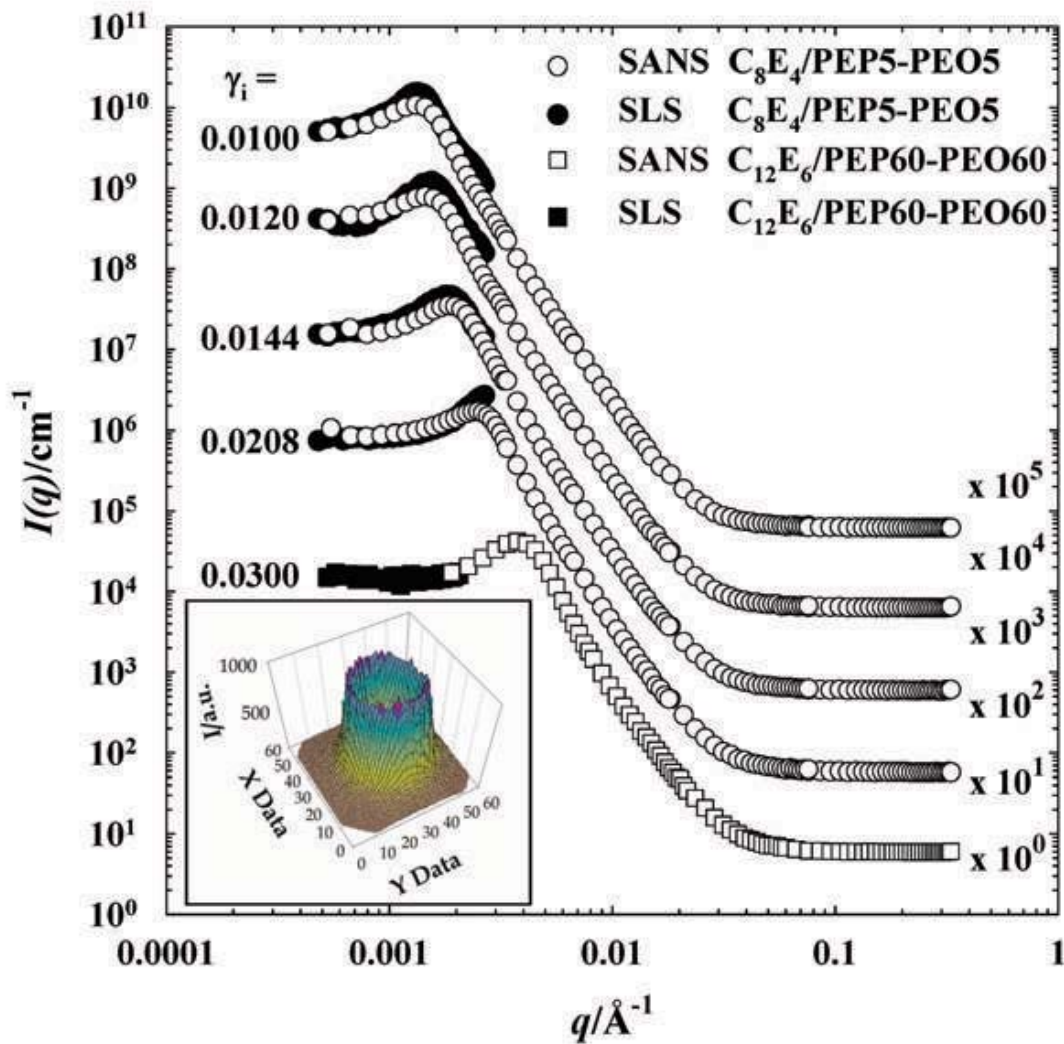


Neuartige Nanostrukturen im Lichte von Neutronen und Photonen: *Giant microemulsions*



**Neuartige Nanostrukturen im Lichte
von Neutronen und Photonen:
*Giant microemulsions***

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Stefan Müller

aus Ravensburg Baden-Württemberg

Köln 2002

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2003

Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2002

ISBN 3-89873-911-2

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

Tag der mündlichen Prüfung: 04.02.2003

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2003
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2003

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-911-2

Abstract

By using amphiphilic blockcopolymers as *efficiency boosters* it was possible to produce highly efficient microemulsions consisting of equal amounts of water and oil. These highly efficient microemulsions contain less than 3 wt.%, sometimes even less than 1 wt.%, surfactant and polymer. As a consequence of the low surfactant content, the size of the microemulsion domains can be as large as 0.5 μm . Although these efficient microemulsions scatter light strongly and are turbid like emulsions, they are still thermodynamically stable. The strong scattering intensities which occur both at light and neutron scattering were minimized by adjusting the refractive indices as well as the scattering length densities between the water and oil domains (double contrast variation). Thus it was possible to directly compare static light scattering (SLS) and small angle neutron scattering (SANS). For the first time a highly diluted iridescent lamellar phase was found beneath the highly efficient microemulsion of the pseudo ternary systems. The colors of the iridescent phase can be observed at large scattering angles so that the spacing between the lamellars was characterized by backscattering of visible light.

Abstract

Unter Ausnutzung des *efficiency boosting*-Effekts wurden aus gleichen Volumina Wasser und Öl mit nichtionischen Tensiden und amphiphilen Blockcopolymeren hocheffiziente Mikroemulsionen hergestellt. Diese hocheffizienten Mikroemulsionen enthalten dabei weniger als 3 Gew.%, manchmal sogar nur 1 Gew.% an Tensid und Polymer. Als Folge des geringen Amphiphilgehalts kommt es zur Ausbildung von großen Domänen deren Abstand bis zu $0.5\mu\text{m}$ beträgt. Diese Mikroemulsionen streuen sehr stark Licht und erscheinen weißlich trüb wie Emulsionen, sind aber immer noch thermodynamisch stabil. Die starke Streuung, welche bei Licht- wie Neutronenstreuung gleichermaßen auftritt, wurde durch gleichzeitiges Anpassen der Brechungsindex- und Streulängendichtedifferenz zwischen Öl- und Wasserdomeänen herabgesetzt (Doppelkontrastvariation). Damit konnten statische Lichtstreuung (SLS) und Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) vergleichend eingesetzt werden. Erstmals wurde in diesem pseudo-ternären System auch eine hochverdünnte, farbig schillernde lamellare Phase beobachtet. Die Farben der lamellaren Phase lassen sich ideal als Lichtstreuung bei großen Streuwinkeln beobachten. Der Abstand der Lamellen konnte daher mit einer Rückstreuungsmethode charakterisiert werden.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum vom Januar 2000 bis Dezember 2002 am Institut für physikalische Chemie I der Universität zu Köln unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Strey. Mein Dank gilt ihm für die interessante Themenstellung auf dem Gebietes der Effizienzsteigerung von Mikroemulsionen mit amphiphilen Blockcopolymeren.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr. D. Richter vom Institut für Festkörperforschung am Forschungszentrum Jülich für die vielfältigen Kooperationsmöglichkeiten mit seinem Institut danken. Hier soll besonders Herrn Prof. Dr. G. Gompper für dessen Diskussionsbereitschaft und die Übernahme des Zweitgutachtens gedankt werden. Darüberhinaus wäre ohne die Synthetisierung der Blockcopolymere von Herrn Dr. J. Allgaier diese Arbeit nicht zustande gekommen. Des Weiteren konnte ich an diesem Institut mit der Möglichkeit der Neutronenkleinwinkelstreuung in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. H. Freilinghaus einiges lernen.

Der reibungslose Ablauf der zweiten Messreihe am Institut Laue Langvin geht vor allem auf die gute Zusammenarbeit mit dem *local contact* Isabel Grillo zurück.

Aus den Reihen des Instituts in Köln danke ich Herrn Dr. L. Belkoura für die freundliche und hilfreiche Zusammenarbeit im Rahmen der Lichtstremessungen. Frau Dr. C. Stubenrauch danke ich für die Korrektur und Durchsicht dieser Arbeit. Für das reibungslose Funktionieren der Technik sei Herrn Dipl. Ing. W. Röhl und für die Behebung aller „mechanischen“ Probleme Herrn H. Metzner samt Werkstatt gedankt.

Besonderer Dank geht an alle Kolleginnen und Kollegen, mit denen ich am Institut zusammenarbeiten durfte. Hier möchte ich die jeweiligen Laborkollegen Anja Wehlig, Peter Uhrmeister, Judith Schlarmann, Christian Frank und in letzter Zeit Axel Nawrath sowie Bodo Wallikewitz besonders erwähnen. Auch denen, die hier keine Erwähnung finden, sei Dank für Sport, Spiel und Witz.

Last but not least möchte ich Herrn Dr. T. Sottmann für seine hilfreiche Unterstützung, Anleitung und freundschaftliche Zusammenarbeit während der gesamten Zeit meiner Arbeit danken.

Inhalt

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Grundlagen | 7 |
| 2.1 Mikroemulsionen | 7 |
| 2.1.1 Phasenverhalten | 7 |
| 2.1.1.1 Ternäre Systeme | 7 |
| 2.1.1.2 Zusätze | 15 |
| 2.1.2 Amphiphiler Film: Eigenschaften und energetische Beschreibung | 23 |
| 2.1.2.1 Die Krümmung der internen Grenzfläche | 23 |
| 2.1.2.2 Energetische Beschreibung des amphiphilen Films | 26 |
| 2.1.2.3 Domänengröße | 28 |
| 2.2 Streutheorie | 31 |
| 2.2.1 Lichtstreuung | 31 |
| 2.2.2 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) | 32 |
| 2.2.3 Auswertung | 34 |
| 3. Ergebnisse | 41 |
| 3.1 „ <i>Giant microemulsions</i> “ | 41 |
| 3.1.1 Phasenverhalten | 41 |
| 3.1.1.1 Wasser – <i>n</i> -Oktan – C ₈ E _j /PEP5-PEO5 | 42 |
| 3.1.1.2 Weitere hocheffiziente Systeme | 53 |
| 3.1.1.3 Zusammenfassung | 63 |
| 3.1.2 Mikrostruktur | 65 |
| 3.1.2.1 Doppelkontrastvariation | 65 |
| 3.1.2.2 Lichtstreuung | 70 |
| 3.1.2.3 SANS-Messungen | 76 |
| 3.1.2.4 Strukturgröße und spezifische interne Grenzfläche | 81 |
| 3.2 „ <i>Giant lamellar phases</i> “ | 87 |
| 3.2.1 Phasenverhalten | 87 |
| 3.2.2 Mikrostruktur | 90 |
| 4. Diskussion | 94 |
| 4.1 „ <i>Giant microemulsions</i> “ | 94 |
| 4.1.1 SLS vs. SANS | 94 |

| | |
|---|------------|
| 4.1.2 „ <i>Giant</i> “ vs. „ <i>Ordinary Microemulsions</i> “ | 98 |
| 4.1.3 Effizienzsteigerung durch Polymer | 101 |
| 4.1.4 Berechnung der Biegeelastischen Konstanten | 104 |
| 4.2 “ <i>Giant lamellar Phases</i> ” | 108 |
| 4.3 Vergleich zwischen lamellare Phase und bikontinuierlicher Mikroemulsion | 112 |
| 5. Zusammenfassung | 115 |
| 6. Anhang | 119 |
| 6.1 Methoden | 119 |
| 6.1.1 Phasenverhalten | 119 |
| 6.1.2 Lichtstreuung | 123 |
| 6.1.3 Rückstreuung | 130 |
| 6.1.4 Neutronenstreuung | 123 |
| 6.2 Messungen im pseudobinären System | 140 |
| 6.2.1 H ₂ O – C ₁₀ E ₄ /PEP5-PEO5 | 140 |
| 6.2.2 H ₂ O – C ₁₀ E ₄ /PEP5-PEO15 | 143 |
| 6.3 Tabellen | 148 |
| 6.4 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis | 157 |
| 7. Literatur | 158 |

1. Einleitung

Die Unmischbarkeit zweier Flüssigkeiten beruht meist auf deren unterschiedlicher Polarität. Zum einen sind es unpolare Substanzen wie Alkane, zwischen denen nur kurzreichweitige *van der Waals*-Wechselwirkungen herrschen. Zum anderen gibt es polare Substanzen, die sich durch ein Dipolmoment auszeichnen und daher stärkere intramolekulare Kräfte aufbauen. Bei polaren protischen Flüssigkeiten (z.B. H_2O) kommen des Weiteren Wasserstoffbrückenbindungen hinzu, die die Wechselwirkung zwischen den Molekülen maßgeblich bestimmen.

Vereint man den polaren Charakter von Ether-, Alkohol-, Zucker- oder ionischen Gruppen mit dem unpolaren Charakter einer Kohlenwasserstoffkette in einem Molekül, so erhält man amphiphile Substanzen. Das Wort „amphiphil“ leitet sich aus dem Griechischen ab und bedeutet soviel wie „beides liebend“. Diese Wortwahl hat ihren Ursprung darin, dass sich Amphiphile sowohl in Wasser als auch in unpolaren Ölen lösen. Werden ihnen nun die beiden ineinander unmischbaren Lösungsmittel gleichzeitig angeboten, so adsorbieren sie an der Grenzfläche und senken die Grenzflächenspannung herab. Damit sind Amphiphile in der Lage, Wasser und Öl in eine thermodynamisch stabile, makroskopisch homogene Mischung zu überführen. Ist dies der Fall, so handelt es sich bei der Mischung um eine Mikroemulsion. Leider ist die Wortwahl für diese komplexen Fluide etwas unglücklich. Zum einen handelt es sich im eigentlichen Sinn nicht um eine Emulsion, da Emulsionen per Definition thermodynamisch instabil sind. Zum anderen liegt die Größe der Wasser- und Öldomänen, die vom Tensidfilm getrennt werden, nicht im Mikrometerbereich, sondern im Nanometerbereich.

Das einfachste System, in dem sich Mikroemulsionen verwirklichen lassen, setzt sich aus den Komponenten H_2O , Öl und nichtionisches Amphiphil zusammen. Das Phasenverhalten dieser Mischungen und damit der Existenzbereich der Mikroemulsion sind stark von der Zusammensetzung und der Temperatur abhängig [1]. Die Untersuchung dieser auf mikroskopischer Ebene strukturierten Mischungen hinsichtlich ihrer spezifischen Struktur [2], ihrer Kinetik [3] und ihres makroskopischen Phasenverhaltens [4-6] dient zunächst dem grundsätzlichen Verständnis dieser „überschaubaren“ ternären Systeme. Durch dieses Verständnis ist es auch möglich, kompliziertere membranbasierte Selbstorganisation, wie sie in der Natur eine große Rolle spielt, zu verstehen. Die Solubilisierung von Wasser in Öl oder Öl in Wasser spielt auch bei Anwendungen eine große Rolle, wie z.B. bei Waschmitteln und Pflegeprodukten bis hin zu Medikamenten. Des Weiteren kann die große amphiphile

Grenzfläche für Phasentransferreaktionen genutzt werden, die sich hier durch eine schnelle Kinetik auszeichnen [7].

Ein Ziel der Mikroemulsionsforschung ist es, effiziente Mikroemulsionen zu realisieren, die mit geringem Anteil an Tensid oder Tensidmischung gleiche Anteile an Wasser und Öl solubilisieren. Ende der siebziger Jahre erhielt dieses Vorhaben durch den zur Diskussion stehenden Einsatz von Mikroemulsionen in der tertiären Erdölforschung weiter an Bedeutung. Maßgebliche Arbeiten hierzu finden sich bei *Shinoda et al.* [8]. Der Schwerpunkt lag dabei vor allem auf der Untersuchung der Effizienz von ionischen Tensiden. Jedoch war es anfangs in diesen Systemen nicht möglich, effizient gleiche Volumenanteile von Öl und Wasser zu solubilisieren [9]. Um dies in ionischen Systemen zu erreichen, wurde die hydrophil-hydrophobe Balance über die Mischung verschiedener ionischer Tenside oder die Variation des Salzgehaltes eingestellt [10]. Mit der genau austarierten hydrophil-hydrophoben Balance durch die Mischung von ionischen und nichtionischen Tensiden unter Zuhilfenahme von Salz wurden Systeme hergestellt, die mit weniger als 5 Gew.-% an Tensid gleiche Volumina an Wasser und Öl über einen breiten Temperaturbereich solubilisieren konnten [11]. Tenside, deren hydrophiler Kopf sich sowohl aus nichtionischen Ethern als auch aus einer ionischen Sulfatgruppe zusammensetzen, erlaubten es *Abe et al.* unter Salzeinsatz Mikroemulsionen zu erzeugen, die mit weniger als 2.5 Gew.-% an Tensid gleiche Teile Wasser und Öl ineinander zu solubilisieren [12]. Des Weiteren wurden hocheffiziente Mikroemulsionen mit doppelschwänzigen ionischen Tensiden hergestellt und deren extrem niedrige Grenzflächenspannung von $\sigma < 0.0001$ mN/m gemessen [13]. Da diese Systeme oftmals den Einsatz definierter Mengen an Salz oder anderer Komponenten als Cotensid erforderten, wurde nach alternativen Tensiden oder Cotensiden gesucht. Hierbei bediente man sich aus der Biologie bekannter Emulgatoren wie Lecitin. Der Gebrauch von Lecitin machte den Einsatz kurzkettiger Alkohole oder nichtionischer Tenside notwendig, um die hydrophil-hydrophobe Balance einzustellen. In einem solchen System konnten dann mit 2.3 Gew. % an Tensid gleiche Volumina an Wasser und Öl solubilisiert werden [14]. Auch mit nichtionischen Tensiden sind Untersuchungen gemacht worden, die darauf abzielen, die Tensidkonzentration zu minimieren [15, 16]. Mit den effizientesten nichtionischen Systemen war man in der Lage, mit 3 Gew.-% Tensid gleiche Volumina an Wasser und Öl zu solubilisieren, ohne Gebrauch von einem Cotensid zu machen [17]. Dennoch sind den bisher eingesetzten nichtionischen Tensiden bzw. Tensidsystemen bezüglich ihrer Effizienz durch das Auftreten von Mesophasen klare Grenzen gesetzt. Effiziente nichtionische Tenside, die in der Lage sind, schon mit kleinen Mengen möglichst viel Wasser und Öl zu solubilisieren,

zeichnen sich durch eine lange Kohlenwasserstoffkette als hydrophobe Einheit aus. Eine Steigerung der Kettenlänge und somit der Effizienz kann nicht beliebig fortgeführt werden, weil ab einer bestimmten Kettenlänge viskose Mesophasen favorisiert gebildet werden [18-20]. Dieser Befund gilt für die verschiedensten nichtionischen Tenside unabhängig von ihrer hydrophilen Kopfgruppe.

Einen Ausweg bietet der Einsatz von Blockcopolymeren, die schon 1977 von *Riess et al.* als Emulgatoren eingesetzt und als effizientes Cotensid in Mikroemulsionen verwendet wurden [21]. Zur Effizienzsteigerung besser geeignet sind amphiphile Blockcopolymere, die ihrer Molekülstruktur nach amphiphile Makromoleküle sind. Tauscht man geringe Mengen des Tensids durch ein amphiphiles Blockcopolymer aus, so wird die Effizienz einer Mikroemulsion erheblich gesteigert [22]. Zudem ist es durch Einstellen der Größe der Polymerblöcke möglich, das Auftreten von flüssigkristallinen Mesophasen zu steuern. Somit kann mit amphiphilen Blockcopolymeren die Begrenzung durch Mesophasen aufgehoben und die Effizienz von nichtionischen Mikroemulsionen weiter gesteigert werden. Als Konsequenz der Effizienzsteigerung schwillt in diesen Systemen die Größe der Wasser- und Öldomänen stark an.

Über die Darstellung von effizienten Mikroemulsionen hinaus ist deren Struktur von Interesse. Besonders interessiert hier der hydrophil-hydrophob ausbalancierte Zustand. Für diese Untersuchung eignen sich insbesondere Streumethoden, deren theoretische Grundlagen von *Porod* beschrieben wurden [23]. Neben der Röntgenkleinwinkelstreuung eignet sich besonders die Neutronenkleinwinkelstreuung zur Untersuchung von Mikroemulsionen, da durch die Möglichkeit der Kontrastvariation sowohl der Tensidfilm als auch die Wasser- und Öldomäne des komplexen Fluids untersucht werden können [24, 25]. Hier konnten *Chen et al.* mit Messungen die bikontinuierliche Struktur belegen, die sie zuvor durch Computersimulationen berechnet hatten [26-28]. Darüber hinaus können die charakteristische Periodizität der kontinuierlichen Wasser- und Öldomänen nach der von *Teubner* und *Strey* entwickelten Streufunktion beschrieben werden [29]. Für die effizientesten nichtionischen Mikroemulsionen ermittelten *Sottmann et al.* Domänengrößen von 50 nm [30]. Aufgrund der effizienzsteigernden Wirkung der amphiphilen Blockcopolymere und der damit verbundenen Vergrößerung der Wasser- und Öldomäne konnten *Jakobs et al.* charakteristische Längen in der bikontinuierlichen Mikroemulsion von bis zu 80 nm messen [31]. Mit diesen Messungen stößt man an die Grenzen des im SANS-Experiment zugänglichen Größenbereichs. Strukturen, die größer als 80 nm sind, lassen sich prinzipiell mit der Lichtstreuung untersuchen. Solche Messungen wurde an der bikontinuierliche Struktur poröser Gläser

durchgeführt. Dabei erhielt man Streukurven, die den bikontinuierlichen Strukturen von Mikroemulsionen verblüffend ähnlich sehen [32]. In der Mikroemulsionsforschung wurden bisher statische und dynamische Lichtstreuung vorwiegend zur Charakterisierung in Tröpfchenmikroemulsionen eingesetzt [33, 34].

Aufgabenstellung

Mit der vorliegenden Arbeit sollte ein Versuch unternommen werden, große Mikroemulsionen zu erzeugen, die in den Mikrometerbereich vorstoßen, einen Bereich, der üblicherweise von Emulsionen abgedeckt wird. Wie erwähnt, geht mit einer Erniedrigung des Tensidgehalts gleichzeitig eine Verringerung der Größe der amphiphilen Grenzfläche und somit eine starke Vergrößerung der Domänen einher. Mit effizienzgesteigerten Systemen sollte es demnach möglich sein, dem Namen *Mikroemulsion* „gerecht“ zu werden, also vom Nanometerbereich ausgehend Strukturen zu realisieren, die bis in den Mikrometerbereich vordringen.

Ausgangspunkt der Untersuchung war das System H₂O - *n*-Oktan - *n*-Octyltetraoxyethylen (C₈E₄). Ausgehend von diesem Basissystem sollte unter Verwendung von amphiphilen Blockcopolymeren die Darstellung von hocheffizienten Mikroemulsionen verwirklicht werden. Als hocheffizient werden in dieser Arbeit Systeme bezeichnet, die in der Lage sind mit weniger als 3 Gew. % Gesamttensid (bezogen auf die Mischung) jeweils gleiche Mengen an Wasser und Öl zu solubilisieren. Um dies zu erreichen, sollte der mögliche Rahmen der Einsetzbarkeit von amphiphilen Blockcopolymeren voll ausgeschöpft werden.

Strukturgrößen, die sich dem Mikrometerbereich nähern, sind nicht nur in Hinblick auf die Effizienz eines Tensides bzw. einer Tensidmischung interessant, sondern erweitern auch die Messmethoden, mit welchen Mikroemulsionen untersucht werden können. So nutzt man für die Charakterisierung nanostrukturierter Flüssigkeiten die relativ kleine Wellenlänge von Neutronen aus, deren Streumuster in der Regel in Vorwärtsrichtung, z.T. unter recht kleinen Winkeln, zu finden sind (SANS – *small-angle-neutron-scattering*). Zur Untersuchung von Strukturen, deren Größe im Mikrometerbereich liegt, kann die statische Lichtstreuung (SLS – *static light scattering*) eingesetzt werden. Dabei wird die Wellenlänge des sichtbaren Lichts ausgenutzt, aber unter einem größerem Streuwinkel als bei den SANS-Messungen detektiert. Ziel der Arbeit war es, einen Weg zu finden, der es erlaubt, großstrukturierte komplexe Fluide sowohl mit SLS als auch mit SANS zu untersuchen.

Aufgrund der Strukturgröße ist für beide Messmethoden mit hohen Streuintensitäten zu rechnen. Die Modifizierbarkeit sowohl der Brechungsindex- als auch der Streulängendichtedifferenz zwischen Wasser- und Ölphase macht es allerdings möglich, beide Streumethoden ergänzend oder vergleichend an einer Probe einzusetzen. Hierfür musste ein Doppelkontrastvariationsverfahren für Licht- und Neutronenstreuung erarbeitet werden. Basierend auf den Ergebnissen für das Basissystem sollte überprüft werden, inwiefern sich die theoretischen Konzepte, die zur Beschreibung herkömmlicher Mikroemulsionen ausgearbeitet wurden, auf hocheffiziente Systeme übertragen lassen und welche neuen Effekte zu beobachten sind, wenn die Domänengröße in den Bereich des sichtbaren Lichts vordringt.

Neben dem bikontinuierlichen Mikroemulsionsbereich ist auch das Auftreten von lamellaren Phasen von Interesse. Diese Mesophase dominiert das Phasenverhalten effizienter Tenside, kann aber durch den Einsatz von Blockcopolymeren unterdrückt bzw. gesteuert werden. Durch die Einstellung der Größe bzw. des Anteils an Blockcopolymer sollte untersucht werden, ob neben der bikontinuierlichen Mikroemulsion eine einphasige lamellare Phase erzeugt werden kann. Von dieser Phase sind aus binären Systemen interessante Farbeffekte bekannt, wenn der Schichtabstand der Lamellen im Größenbereich des sichtbaren Lichts liegt. Durch die Wechselwirkung zwischen Struktur und Licht (*Bragg*streuung) wird die Rückstreuung nur einer spezifischen Wellenlänge erlaubt [35]. Diesem Farbeffekt, also einer „physikalischen Farbe“, verdanken z.B. auch Schmetterlingen ihre schillernde Farbigkeit [36].

Die Arbeit gliedert sich folgendermaßen: Zunächst werden die tensidchemischen Grundlagen erläutert, auf denen das Verständnis von Mikroemulsionen basiert. In den Grundlagen (Kap. 2) wird neben der Darstellung des Phasenverhaltens (Kap. 2.1.1) die Mikrostruktur (Kap. 2.1.1) vorgestellt, die in komplexen Fluiden vorliegt. Anschließend werden die theoretischen Ansätze vorgestellt, die den amphiphilen Film beschreiben. In Kap. 2.2 werden die in der Arbeit zum Einsatz kommenden Streumethoden und die verwendete Streutheorie dargestellt. Im dritten Teil der Arbeit werden zunächst die Ergebnisse hinsichtlich der bikontinuierlichen Mikroemulsion gezeigt. Dabei finden sich die Resultate des Phasenverhaltens in Kap. 3.1.1 und die der Strukturuntersuchung in Kap. 3.1.2. Der Untersuchung einphasiger hochverdünnter lamellarer Phasen widmet sich Kap. 3.2. Hier wird ebenfalls mit dem Phasenverhalten begonnen (Kap. 3.2.1), worauf anschließend die Darstellung der Ergebnisse aus den Strukturuntersuchungen folgt (3.2.2). In Kap. 4 findet sich die Diskussion der Ergebnisse. In Kap. 5 werden Ergebnisse und Diskussion zusammengefasst. Der Anhang (Kap. 6) dient in dieser Arbeit zum einen der Erläuterung von

Messmethoden und dem Tabellieren von Messergebnissen, zum anderen werden Untersuchungen des Phasenverhaltens und der Mikrostruktur im pseudo binären H_2O - $\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEP}_x\text{-PEO}_x$ -System vorgestellt, die bei näherer Betrachtung den Rahmen der Arbeit gesprengt hätten. In Kap. 7 findet sich das Literaturverzeichnis.

2. Grundlagen

2.1 Mikroemulsionen

Im folgenden Kapitel werden die zum Verständnis der Arbeit relevanten Grundlagen erläutert. Zu Beginn wird das Phasenverhalten (Kap. 2.1.1) des ternären H₂O – Öl – nichtionisches Tensid Systems erklärt. Im Anschluss daran wird der Einfluss unterschiedlicher Zusätze auf das Phasenverhalten dieser ternären Systeme erläutert (Kap. 2.1.2). In Kapitel 2.2 wird auf die Variation der Krümmung des amphiphilen Films und deren Beschreibung in Form der „Bending Energy“ eingegangen. Abschließend liefert Kapitel 2.3 die Grundlagen zu den in dieser Arbeit durchgeführten Strukturuntersuchungen mit statischer Licht- und Neutronenstreuung.

2.1.1 Phasenverhalten

Am Beispiel des ternären Systems Wasser – Öl – nichtionisches Tensid werden die allgemeinen Eigenschaften von Mikroemulsionen und die Nomenklatur erklärt (Kap. 2.1.1). Ein weiteres Unterkapitel widmet sich dem Einfluss von Zusätzen auf die Eigenschaften von Mikroemulsionen (Kap. 2.1.2).

2.1.1.1 Ternäre Systeme

Der einfachste Fall, in dem eine Mikroemulsion ausgebildet werden kann, ist ein ternäres System der Art polare Flüssigkeit – unpolare Flüssigkeit – Tensid. Die Mikroemulsionsphase definiert sich dann als eine makroskopisch homogene, klare Mischung dieser drei Komponenten. Die wichtigsten Kriterien für die Existenz einer Mikroemulsionsphase sind die mikroskopische Inhomogenität der Mischung und deren thermodynamische Stabilität. In dieser Phase liegen polare und unpolare Flüssigkeit in unterschiedlichen Domänen vor, die durch einen Tensidfilm getrennt sind. Thermodynamisch ist ein solches Verhalten nur erlaubt, wenn durch den Tensidfilm die Grenzflächenspannung zwischen den unmischbaren Komponenten stark abgesenkt wird [37].

Das Phasenprisma

Durch die Variation der Zusammensetzung und der Temperatur können im System H_2O (A) – Öl (B) – nichtionisches Tensid (C) Mikroemulsionen realisiert werden. Um das ternäre System zu verstehen, können die drei binären Randsysteme hinsichtlich ihrer temperaturabhängigen Mischungslücken betrachtet werden (Abb. 2-1). Das einfachste System ist das binären System H_2O – Öl. Beide Substanzen sind unabhängig von der Temperatur in keinem Verhältnis miteinander mischbar. Die Mischung Öl – nichtionisches Tensid weist eine Mischungslücke auf, die meist unterhalb von 0°C liegt. Diese Mischungslücke wird durch den kritischen Punkt cp_α bei der Temperatur T_α charakterisiert. Die Mischung H_2O – nichtionisches Tensid hat neben einer unteren Mischungslücke, die ebenfalls unterhalb von 0°C liegt, auch eine obere Mischungslücke. Wichtigster Parameter dieser Mischungslücke ist der untere kritische Punkt cp_β bei der Temperatur T_β . Der obere kritische Punkt der Mischungslücke existiert bei den meisten nichtionischen Tensiden bei Normaldruck nur theoretisch, da er oberhalb von 100°C liegt. Die drei binären Systeme, sind in Abb. 2-1 gezeigt [38].

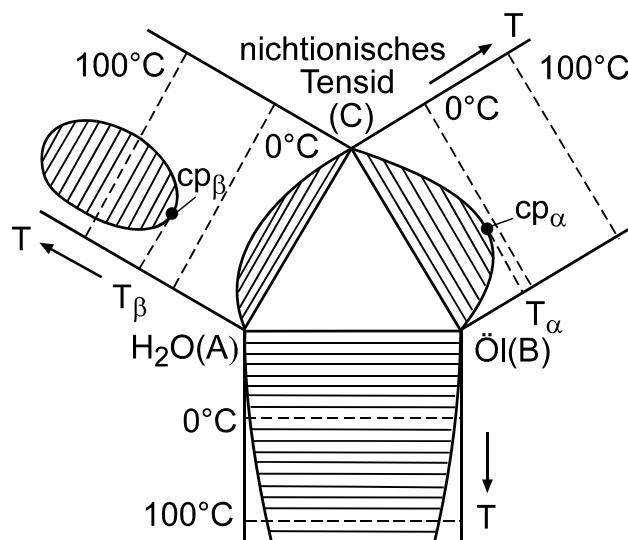


Abb. 2-1: Phasendiagramme der drei binären Randsysteme H_2O (A) – Öl (B), Öl (B) – nichtionisches Tensid (C), H_2O (A) – nichtionisches Tensid (C).

Dabei bilden die drei Ecken H_2O , Öl und nichtionisches Tensid ein *Gibbssches* Phasendreieck. Um das temperaturabhängige Phasenverhalten des ternären Systems zu erhalten, klappt man die binären Phasendiagramme nach oben, so dass ein *Gibbssches*

Phasenprisma entsteht. Das „Innenleben“ (Phasenverhalten) des Prismas (Abb. 2-2) wird im Wesentlichen dann durch das Zusammenspiel der Mischungslücken definiert.

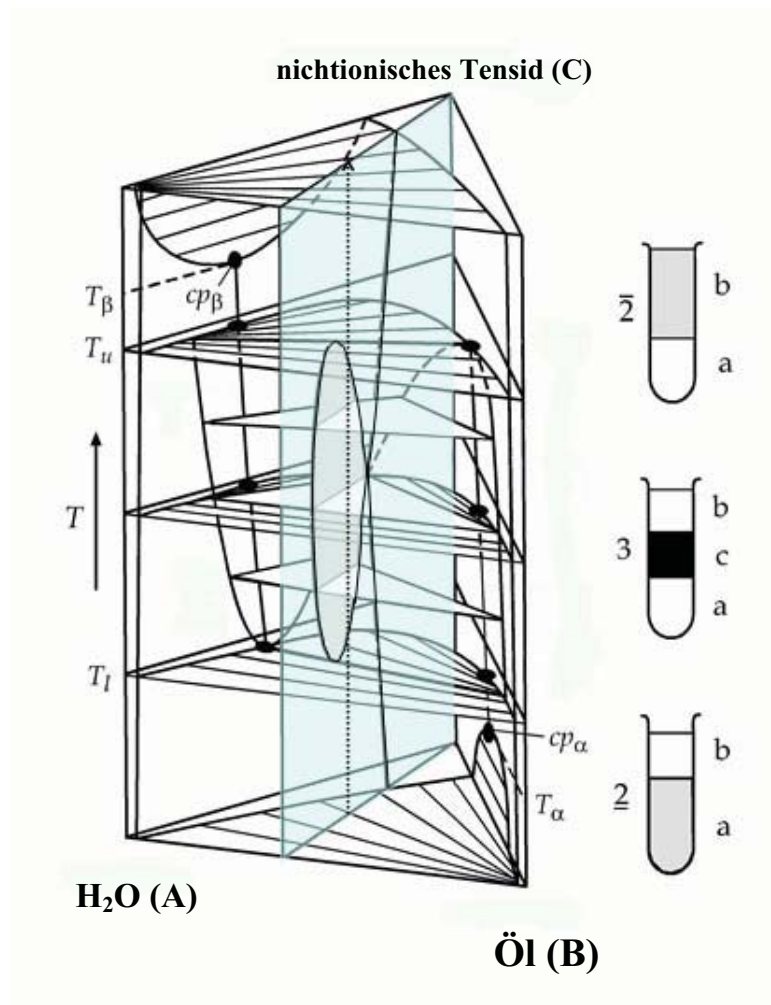


Abb. 2-2: Gibbssches Phasenprisma des Systems H₂O (A) – Öl (B) – nichtionisches Tensid (C) [2].

Mit Ausnahme der A-B-T Seite des Prismas sind die Zweiphasengebiete anhand ihrer Konoden zu erkennen, das Dreiphasengebiet ist grau unterlegt. Zwischen dem oberen kritischen Punkt cp_α bei T_α des Systems Öl – nichtionisches Tensid und dem unteren kritischen Punkt cp_β bei T_β des Systems H₂O – nichtionisches Tensid spannt sich innerhalb von T_l (l = lower) und T_u (u = upper) das Dreiphasengebiet (graue Fläche) auf. Betrachtet man eine Mischung, in der Wasser und Öl im Volumenverhältnis 1:1 (horizontal schraffierte Ebene) vorliegen, so lässt sich die Variation des Phasenverhaltens als Funktion der Temperatur mit der Löslichkeit des Tensids in H₂O und Öl erklären. Verfolgt man den Gang der Probe entlang des gestrichelten Pfeils, so liegt bei niedrigen Temperaturen der sog. 2 Zustand vor (unterstes Reagenzglas Abb. 2-2 rechts). Der Strich über oder unter einer zwei gibt an, wo sich die tensidreiche Phase befindet. Da sich das Tensid besser in Wasser als in Öl löst, ist hier die untere Phase die tensidreiche Phase. Es liegt eine Öl in Wasser

Mikroemulsion vor. Bei einer gewissen Temperatur T_1 wird ein Abschnitt der T -Skala erreicht, auf dem sich das Tensid annähernd gleich gut in der Wasser- und Ölphase löst. Es bildet sich eine Mittelphase aus, die aus Wasser, Öl und Tensid besteht. Dieser Zustand wird als 3 bezeichnet (mittleres Reagenz Abb. 2-2 rechts), in welchem die untere Phase die an Tensid verarmte Wasserphase ist und die obere Phase aus dem leichterem Öl besteht. Bei konstanter Temperatur existiert das Dreiphasengebiet bei verschiedenen Zusammensetzungen (weisse Dreiecke). Beobachtet man die Form dieser Dreiecke mit ansteigender Temperatur, so fällt auf, dass die hintere Spitze des Dreiecks von der H_2O – Tensidseite zu der Öl – Tensidseite wandert. Grund hierfür ist die temperaturabhängige Löslichkeit des Tensids im Öl, die mit steigender Temperatur zunimmt. Ab der Temperatur T_u löst sich das Tensid ausschließlich im Öl, es liegt der sog. $\bar{2}$ Zustand vor. Veranschaulicht wird dieser Phasenzustand durch das Reagenzglas rechts oben in der Abbildung.

Der *Kahlweit-Fisch*

Um die Untersuchung des Phasenverhaltens experimentell zu vereinfachen, wurden verschiedene Schnitte durch das Phasenprisma durchgeführt. Üblicherweise handelt es sich hierbei um einen Schnitt bei gleichen Volumina von Wasser und Öl, wie er in Abb. 2-2 durch die horizontal schraffierte Fläche gekennzeichnet ist. Definiert ist das System durch drei unabhängige Variablen: die Temperatur und zwei Variablen der Zusammensetzung, die hier mit α und γ bezeichnet werden. Hierbei ist α das Massenverhältnis der Öl- zu Öl- + Wasserphase, da im Experiment diese Komponenten über die Einwaage und nicht über die Volumina definiert werden. Er berechnet sich zu

$$\alpha = \frac{m_{\text{Öl}}}{m_{\text{Öl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (2.1.1a)$$

Will man das Verhältnis der Volumina zwischen Wasser und Öl beschreiben, so wird

$$\phi = \frac{V_{\text{Öl}}}{V_{\text{Öl}} + V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.1.1b)$$

definiert. Der Tensidmassenbruch γ ist definiert durch

$$\gamma = \frac{m_{\text{Tensid}}}{m_{\text{Tensid}} + m_{\text{Öl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (2.1.2a)$$

Soll der Anteil an Tensid in Volumina dargestellt werden, so wird

$$\phi_c = \frac{V_{\text{Tensid}}}{V_{\text{Tensid}} + V_{\text{Öl}} + V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.1.2b)$$

definiert.

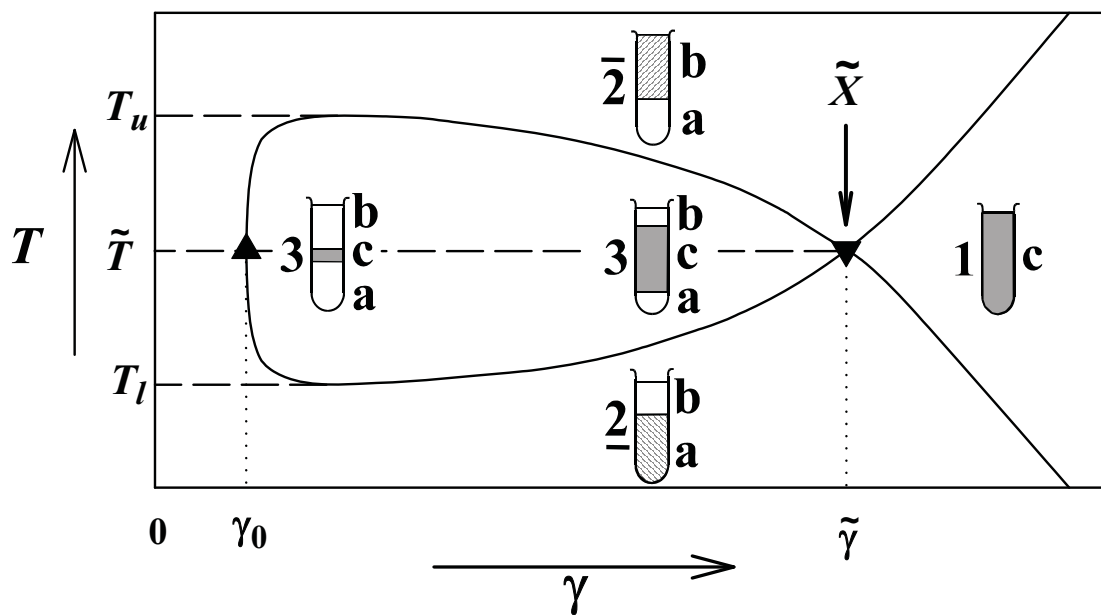


Abb. 2-3: $T(\gamma)$ - Schnitt durch das Phasenprisma bei einem Wasser zu Öl Verhältnis 1:1 mit den Phasengrenzen des ternären Systems.

Da bei einem solchen $T(\gamma)$ - Schnitt die Phasengrenzen an einen Fischkörper erinnern, wird dieser Fisch *Kahlweit-Fisch* genannt. Erhöht man die Tensidkonzentration entlang der mittleren gestrichelten Linie so erschließen sich die wichtigen Punkte des Phasenverhaltens. Diese Linie liegt bei T_{HLB} (*hydrophilic lipophilic balance*) oder \tilde{T} , bei welcher die Löslichkeit des Tensids in Öl und Wasser gleich ist, d.h. der hydrophile und hydrophobe Charakter des Tensids innerhalb dieses Systems ist ausgeglichen. Zu Beginn, d. h. bei $\gamma = 0$, liegen Wasser und Öl vor, die Probe ist zweiphasig. Wird nun sukzessive Tensid

hinzugegeben, so werden zunächst die Öl- und Wasserphase monomer mit Tensid abgesättigt. Ist die monomere Absättigung der Phasen abgeschlossen, bildet das weiter zugegebene Tensid eine neue Phase aus, in der eine interne Grenzfläche Wasser und Öl auf mikroskopischer Ebene trennt. Makroskopisch erscheint die neu entstandene Mittelphase isotrop und klar. Der Punkt, an dem diese dritte Phase entsteht, ist mit (\tilde{T}, γ_0) gekennzeichnet. Für $\gamma > \gamma_0$ liegt demnach ein Dreiphasengebiet vor (Reagenzglas links). Durch die weitere Zugabe von Tensid bildet sich mehr und mehr Grenzfläche, so dass mehr Wasser und Öl solubilisiert werden können und die Mittelphase anschwillt (Reagenzglas Mitte). Ab einer bestimmten Menge an Tensid steht genügend interne Grenzfläche zur Verfügung, um die gesamte Öl- und Wasserphase zu solubilisieren. Die Probe ist einphasig (Reagenzglas rechts). Der Punkt an dem dieser Zustand realisiert wird, ist der sog. \tilde{X} -Punkt. Er ist durch die Zusammensetzung $\tilde{\gamma}$ und die Temperatur \tilde{T} festgelegt. Dieser Punkt dient zur Charakterisierung von Tensiden innerhalb eines Systems. Je kleiner $\tilde{\gamma}$ desto effizienter ist das System, weil nur kleine Mengen Tensid gebraucht werden, um Wasser und Öl vollständig zu solubilisieren. Wird der Anteil an Tensid weiter gesteigert, wird der einphasige Bereich auf der Temperaturskala breiter.

Tensid in der internen Grenzfläche

Betrachtet man die Korrelation zwischen Tensidkonzentration und Mikrostrukturgröße, so ist die Größe der internen Grenzfläche, d.h. die Menge des Tensids, welches die interne Grenzfläche γ_i bildet, von Interesse. Hierfür wird die Tensidmenge, die monomer in der Wasser- und Öldomäne ist, nicht berücksichtigt. Ein Maß für die monomer gelöste Menge an Tensid ist γ_0 . Nach *Burauer et al.* [39] ergibt sich daher die Menge des Tensids in der internen Grenzfläche zu

$$\gamma_i = \gamma - \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} (1 - \gamma). \quad (2.1.3a)$$

Ist γ_0 bekannt, so lässt sich mit Gl. 2.1.3a die Zusammensetzung der internen Grenzfläche zu jedem γ -Wert berechnen. Analog zu Gl. 2.1.2a und 2.1.2b lässt sich γ_i auch in Volumina $\phi_{C, i}$ ausdrücken

$$\phi_{c,i} = \phi_c - \frac{\phi_{c,0}}{1-\phi_{c,0}}(1-\phi_c). \quad (2.1.3b)$$

Hier ist $\phi_{c,0}$ der Volumenanteil des Tensids bei γ_0 . So erhält man die Menge des Tensids in der internen Grenzfläche allein über die zusätzliche Einwaage. Verwendet man allerdings Wasser- und Ölphasen, die monomer mit Tensid abgesättigt sind (siehe Kap. 3.1), so fällt γ_0 in Abb. 2-3 mit dem Null-Punkt der Ordinate zusammen. Fortan kann man nun die Ordinate γ_i -Achse nennen, da alles zugegebene Tensid in die interne Grenzfläche geht.

Die lamellare Phase

Das bisher erläuterte Phasenverhalten gibt nur die Eigenschaften ineffizienter Mikroemulsionssysteme wieder. Dabei ist die Effizienz einer Mikroemulsion im Wesentlichen durch die Länge der hydrophoben Tensidkette gegeben. In Systemen mit höherer Effizienz, also mit einem kleinem $\tilde{\gamma}$ -Wert, tritt im Bereich der einphasigen Mikroemulsion eine weitere Phase auf, die lamellare Phase L_α . Je effizienter ein System ist, desto dominanter wird diese Phase, was unter anderem von *Kahlweit et al.* [17, 40] gezeigt wurde (Abb. 2-4).

H₂O - *n*-Oktan - C_{*i*}E_{*j*}

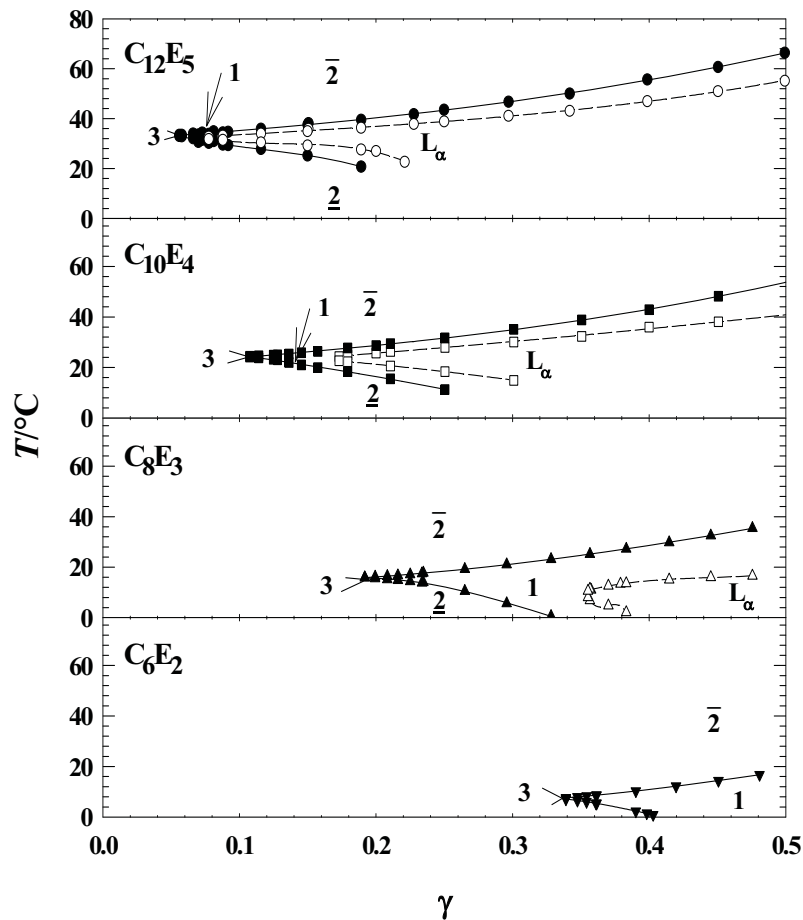


Abb. 2-4: Phasendiagramme von vier Systemen H₂O – *n*-Oktan – C_{*i*}E_{*j*} mit *i* = 6 und *j* = 2, *i* = 8 und *j* = 3, *i* = 10 und *j* = 4 sowie *i* = 12 und *j* = 5. Mit steigendem *i* nimmt die Effizienz des Systems zu, d.h. $\tilde{\gamma}$ rückt vor zu niedrigeren Werten. Gleichzeitig gewinnt die L_α-Phase zunehmend an Einfluss, bis sie bei *i* = 12 und *j* = 5 das Phasenverhalten nahezu dominiert [41].

In der Abbildung ist das Phasendiagramm von vier verschiedenen Mikroemulsionssystemen bei einem Wasser zu Öl Verhältnis von 1:1 gezeigt. Als Öl wurde jeweils *n*-Oktan eingesetzt, die hydrophobe Kettenlänge *i* des Tensids C_{*i*}E_{*j*} variiert. In Abb. 2-4 ist zu unterst das Phasenverhalten des ineffizienten C₆E₂ - Systems gezeigt, die Abfolge der Phasen als Funktion des Tensidgehalts und der Temperatur ist dieselbe wie die in Abb. 2-3 bereits erläutert. Mit C₈E₃ wird ein effizienteres Tensid eingesetzt (zweites Diagramm von unten). Der Fisch ist zu höheren Temperaturen verschoben. Neu in diesem Diagramm ist das Auftreten einer lamellaren Phase L_α. In Abb. 2-4 wird der Trend, dass mit steigender Effizienz des Tensids (C₁₀E₄, zweite Abbildung von oben) $\tilde{\gamma}$ kleiner wird, fortgeführt. Gleichzeitig rückt die L_α- Phase zu kleineren Tensidkonzentrationen vor. Im System H₂O – *n*-Oktan – C₁₂E₅, d.h. im obersten Diagramm von Abb. 2-4 erreicht die Spitze der L_α-Phase

beinahe den gleichen Wert wie $\tilde{\gamma}$, der wiederum zu niedrigeren Werten rückt und überdeckt den größten Teil des Einphasengebietes.

Festzuhalten ist, dass die L_α -Phase mit steigender Effizienz des Systems bzw. des Tensids schneller zu kleinen Tensidmassenbrüchen rückt als der Fischschwanzpunkt $\tilde{\gamma}$. Eine weitere Steigerung der Effizienz des Tensids durch die Verlängerung der hydrophoben Kette würde die Ausbildung der lamellaren Phase gegenüber der Mikroemulsion weiter begünstigen. Dadurch ist das Erreichen einer einphasigen bikontinuierlichen Mikroemulsion mit $\tilde{\gamma} < 0.02$ unter Verwendung nichtionischer Tenside nicht möglich.

2.1.1.2 Zusätze

Werden Zusätze, zu einer Mikroemulsion gegeben, so rechnet man sie der Komponente zu, in der sie sich bevorzugt lösen. Den Zusatz und diese Komponente bezeichnet man dann als Pseudokomponente. Der Einfluss, den sie auf das Phasenverhalten ausüben, ist in vielen Arbeiten untersucht worden. So liegen z. B. Untersuchungen über den Einfluss von Elektrolyten [42, 43], polaren protischen Lösungsmitteln [44, 45] und Tensiden [46-49] vor. Den Schwerpunkt bilden jedoch Arbeiten über den Einfluss lang- und kurzkettiger Alkohole [50-53]. Bei Alkoholen ist zu beachten, dass ihre Wirkung von ihrer Kettenlänge abhängt. Kurzkettige Alkohole ($n \leq 3$) sind wasser-, langkettige ($n \geq 4$) dagegen öllöslich. Darüber hinaus handelt es sich bei Alkoholen um amphiphile Moleküle, so dass sie an der Grenzfläche Wasser – Öl adsorbieren. Aus diesem Grund besitzt der Alkohol zwei Funktionen – er ist sowohl Cotensid als auch Cosolvens. Da die Zugabe eines Alkohols für die vorliegende Arbeit nicht relevant ist, wird auf die detaillierte Beschreibung verzichtet und im Folgenden ausschließlich der Einfluss wasserlöslicher und anderer membranlöslicher Zusätze betrachtet.

Wasserlösliche Zusätze

Um die Eigenschaft einer Mikroemulsion zu verändern, ist es am einfachsten die Eigenschaft der Wasserphase zu modifizieren. Will man z.B. den Brechungsindex der wässrigen Phase verändern, so bieten sich Salze als ionische und Zucker bzw. Glycerin als nichtionische Zusätze an.

Ionische Zusätze

Salze lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: lyotrope und hydrotrope Salze. Unter dem Einfluss von hydrotropen Salzen verschiebt sich das Phasenverhalten zu höheren Temperaturen. Hydrotrope Salze kommen seltener vor und zählen in der Tensidchemie eher zu den „Exoten“, einer ihrer Vertreter ist z.B. $(C_6H_6)PCl$. Weitaus gängiger sind lyotrope Salze [4], unter deren Einfluss sich das Phasenverhalten zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Wie stark diese Salze das Phasenverhalten beeinflussen, lässt sich mit *Hofmeisters* lyotroper Reihe erklären: $(CH_3)_4N^+ > NH_4^+ > K^+, Na^+ > Ca^{2+} > SO_4^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > ClO_4^- > SCN^-$. Je höher die Ladungsdichte eines Ions ist (stärkstes zu Beginn), desto stärker bindet es Hydratwasser. Um dieses Hydratwasser konkurriert das Ion mit den Ethoxyeinheiten (den hydrophilen Köpfen) des Tensids. Da der hydrophile Einfluss der Ethoxyeinheiten nun geschwächt ist, wirkt das Tensid effektiv hydrophober und das Phasenverhalten verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen. Die Zusammensetzung der Pseudokomponente Wasser – ionischer Zusatz wird durch

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{ionischer Zusatz}}}{m_{H_2O} + m_{\text{ionischer Zusatz}}} \quad (2.1.4)$$

definiert.

Der Einstellung des Brechungsindex mit Salz sind durch das Löslichkeitsprodukt Grenzen gesetzt. Ab einem gewissen Salzgehalt wird die Hydratationskraft von Wasser kleiner als die Gitterenergie des Kristalls und das Salz löst sich nicht mehr auf. Innerhalb des Löslichkeitsbereichs von Kochsalz (NaCl) lässt sich der Brechungsindex der H_2O -Phase von $1.329 < n_D^{20} < 1.333$ einstellen.

Nichtionische Zusätze

Nichtionische Zusätze sind z.B. Glycerin [5], Zucker oder Formamid [54, 55]. Im Folgenden werden nur nichtionische Zusätze betrachtet, die sich in der Wasserphase lösen. Um die Zusammensetzung der Pseudokomponente H_2O – nichtionischer Zusatz zu quantifizieren, wird der Parameter

$$\psi = \frac{m_{\text{Zusatz}}}{m_{\text{Zusatz}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} . \quad (2.1.5)$$

eingeführt. Betrachtet man den Einfluss dieser Komponente auf das Phasenverhalten, so besitzt Glycerin einen ähnlichen Effekt wie lyotrope Salze: Es verschiebt die Phasengrenzen zu niedrigeren Temperaturen. Grund hierfür ist wieder die Konkurrenz mit den Ethoxyeinheiten des Tensids um Hydratwasser. Der Ursprung hierfür liegt in dem Bestreben der drei freien Hydroxylgruppen des Glycerins, Wasserstoffbrückenbindungen mit den H₂O-Molekülen der Wasserphase einzugehen.

Durch den Einsatz von Glycerin ist der Wert des Brechungsindex über einen größeren Bereich einstellbar als mit NaCl, da es mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist, so dass ein Intervall von $1.333 < n_D^{20} < 1.477$ abgedeckt werden kann. Neben diesen Effekten erhöht Glycerin die Viskosität und Dichte der Wasserphase, gleichzeitig unterdrückt es die Bildung einzelner Eiskristalle beim Einfriervorgang, wodurch es in der Elektronenmikroskopie Verwendung findet.

Mit Zucker als Zusatz (Saccharose) ist es möglich den Brechungsindex der Wasserphase noch weiter zu erhöhen: $1.333 < n_D^{20} < 1.500$. Ein Problem beim Einsatz von Saccharose ist, dass hier keine ideale Mischung vorliegt; ab einem Massenanteil von 85% fallen verschieden hydratisierte Zuckermodifikationen kristallin aus. Darüber hinaus verändert die Zugabe von Zucker eine weitere optische Eigenschaft der Wasserphase: Sie verliert ihre optische Anisotropie. Saccharose ist ein chirales Molekül, somit verändert es die Drehrichtung von polarisiertem Licht, das durch eine Saccharoselösung gestrahlt wird. Da in der vorliegenden Arbeit (siehe Kap. 2.3) die Mikrostruktur der Mikroemulsion mit Hilfe der Lichtstreuung durchgeführt werden sollten, wurde auf den Einsatz von Saccharose verzichtet, um die experimentelle Durchführung nicht zusätzlich zu komplizieren.

Membranlösliche Zusätze

Unter membranlöslichen Zusätzen versteht man amphiphile Substanzen wie Alkohole [56], Tenside [57] oder amphiphile Blockcopolymere. Allgemein werden diese Zusätze Cotenside genannt. Um das Massenverhältnis des Cotensids zu Gesamttensid zu definieren, wird

$$\delta = \frac{m_{\text{Cotensid}}}{m_{\text{Cotensid}} + m_{\text{Tensid}}} \quad (2.1.6)$$

eingeführt. Im Folgenden wird der Einfluss eines Tensids als Cotensid am Beispiel von Zuckertensiden und der eines amphiphilen Blockcopolymers am Beispiel der Polyethylenpropylen – polyethoxylenoxid Polymere beschrieben. In diesen Systemen wird

$$\gamma = \frac{m_{\text{Tensid}} + m_{\text{Cotensid}}}{m_{\text{Tensid}} + m_{\text{Cotensid}} + m_{\text{Öl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.1.2c)$$

definiert.

Zuckertenside

Der Einfluss von Zuckertensiden, hier *n*-Alkylpolyglycosiden C_nG_m auf das Phasenverhalten von C_iE_j Mikroemulsionen ist u.a. von *Kaler et al.* gezeigt [58]. Die Struktur eines Zuckertensids wird am Beispiel von *n*-Octyl- β -D-Glucopyranosid veranschaulicht.

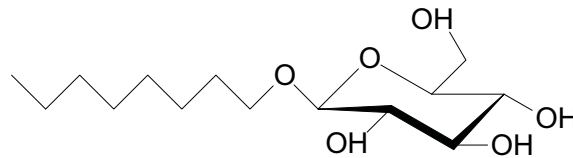


Abb. 2.5: Chemische Struktur von *n*-Octyl- β -D-Glucopyranosid C_8G_1 .

Der wesentliche Unterschied zwischen C_iE_j und C_nG_m besteht in der starken Hydrophilie und der Temperaturunempfindlichkeit des Zuckertensids, die durch den Zucker als hydrophile Kopfgruppe verursacht wird. Daher ist die monomere Löslichkeit dieses Tensids in der Ölphase äußerst gering. Allein mit der Änderung der Temperatur ist es daher nicht möglich, eine einphasige Mikroemulsion in einem System $H_2O - n\text{-Oktan} - C_8G_1$ zu erhalten. Der hypothetische Fisch läge wegen des ausgeprägten hydrophilen Charakters bei weit über 100 °C. Die Phaseninversion wird in diesem System über die Zugabe von 1-Oktanol erreicht. Hierbei fungiert der Alkohol sowohl als Cotensid als auch als Cosolvens. Der Anteil an 1-Oktanol, der sich in die amphiphile Grenzschicht einlagert und als Cotensid fungiert, erhöht

dessen Hydrophobie und damit dessen Krümmung stark. Somit lässt sich diese über die Konzentration an 1-Oktanol und nicht wie bei C_iE_j über die Temperatur einstellen. Bis auf diesen Umstand tritt in diesem System das analoge Phasenverhalten zu den C_iE_j Tensiden auf. Anstelle der T -Achse wird eine δ -Achse gewählt und bei gleichen Volumenverhältnis von Wasser zu Öl kann in Abhängigkeit von γ und δ ein Phasenverhalten aufgenommen werden. Es wird ebenfalls ein Fisch erhalten, dieser ist jedoch zu höheren δ -Werten hin verzerrt. Der Grund hierfür liegt in der angesprochenen Bifunktionalität des Alkohols. Bevor sich 1-Oktanol in die amphiphile Grenzschicht einlagert, muss die Ölphase monomer mit 1-Oktanol abgesättigt werden. Da bei geringen γ -Werten weniger 1-Oktanol und Zuckertensid vorliegen (Gl. 2.1.2c), muss verhältnismäßig mehr 1-Oktanol aufgebracht werden, um die Ölphase monomer abzusättigen, und der Fisch scheint verzerrt. Die Wirkungsweise des 1-Oktanols wird in Abb. 2-6 aufgeschlüsselt.

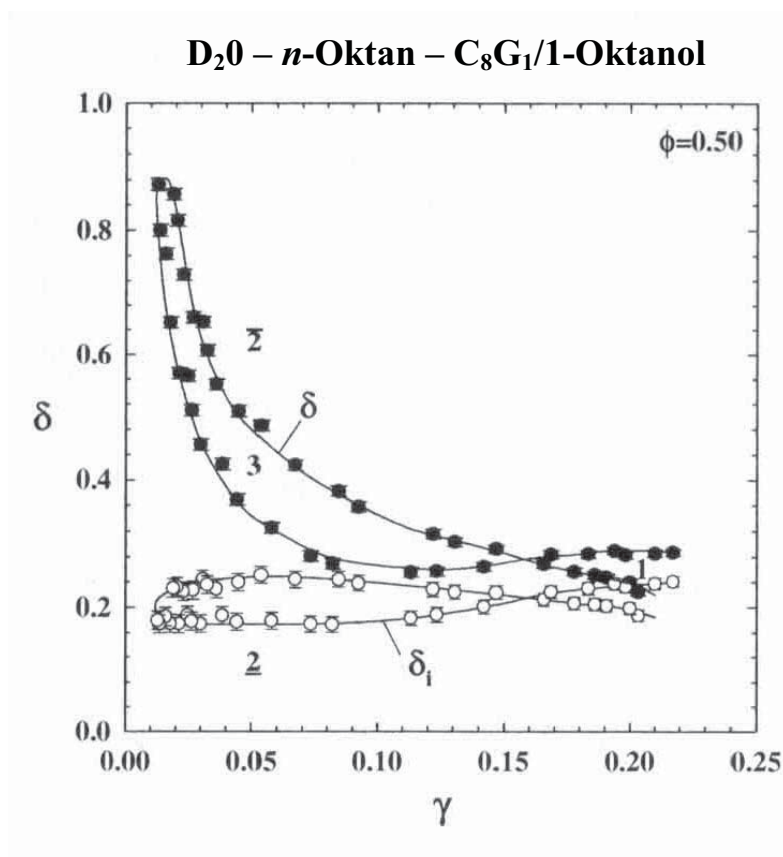


Abb. 2-6: Phasenverhalten im System $D_2O - n\text{-Oktan} - C_8G_1/1\text{-Oktanol}$ bei $\phi = 0.50$ als Funktion von δ und γ bei $T = 25.0\text{ }^\circ\text{C}$. Der symmetrische Fisch (leere Kreise) ist die Aufnahme des Phasendiagramms mit an Tensid und Cotensid monomer abgesättigten Wasser- und Ölphasen, der asymmetrische Fisch ergibt sich aus dem ungesättigten System. Die Abbildung ist aus [59] entnommen.

Abb. 2-6 zeigt das Phasenverhalten im System $D_2O - n\text{-Oktan} - C_8G_1/1\text{-Oktanol}$ bei $\phi = 0.50$ als Funktion von δ und γ und $T = 25.0\text{ }^\circ\text{C}$. Der verzerrte Fisch (schwarze Symbole) kommt

durch die zuvor besprochene Absättigung der Ölphase mit 1-Oktanol zustande. Werden jedoch Öl- und Wasserphase zuvor monomer mit Tensid und Cotensid abgesättigt, so erhält man den horizontalen Fisch (weisse Symbole). Mit dieser Vorgehensweise isoliert man die Wirkung des Alkohols auf die amphiphile Grenzfläche, da zugegebenes 1-Oktanol direkt in die Grenzfläche geht und die Krümmung des Tensidfilms verändert. Es zeigt sich, dass der Anteil an 1-Oktanol in der Grenzschicht konstant ist. Dieser Anteil wird mit δ_i ($i = \text{Interface}$) bezeichnet.

Amphiphile Diblockcopolymer

Eine überaus interessante Gruppe von Cotensiden sind amphiphile Diblockcopolymer. Die in dieser Arbeit verwendeten Polymere ähneln in ihrer Struktur stark den nichtionischen C_iE_j Tensiden, nur ist ihre Molmasse um ein Vielfaches größer.

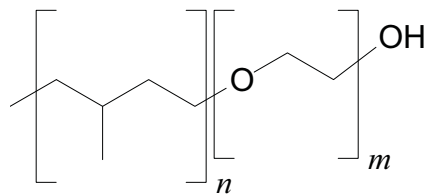


Abb. 2-7: Molekularer Aufbau des amphiphilen Diblockcopolymers $[\text{Polyethylenpropylen}]_n - [\text{Polyethylenoxid}]_m$. Der hydrophobe Block ist links (Polyethylenpropylen) und der hydrophile rechts (Polyethylenoxid). Die Indizes n und m geben die Anzahl der Blöcke wieder. Der Struktur nach ähnelt der Aufbau den C_iE_j Tensiden.

Die Synthese dieser Polymere, deren molekularer Aufbau in Abb. 2-7 dargestellt ist gelang *J. Allgaier et al.* [60]. Anstelle der Anzahl der Untereinheiten n und m wird die Molmasse der einzelnen Blöcke in kg pro mol als x und y angegeben. So hat das Polymer PEP5-PEO5 eine Gesamtmolmasse von 10 kg/mol. Bemerkenswert ist die Wirkung dieser „Makrotenside“ in Mikroemulsionssystemen. Wie *Jakobs et al.* erst kürzlich entdeckten [61] bewirken schon geringe Mengen dieser Moleküle eine erhebliche Steigerung der Effizienz. Dabei wirkt sich die Steigerung der Effizienz unabhängig vom System kaum auf die Lage von \tilde{T} aus. Abb. 2-8 zeigt den Effekt beispielhaft am System $\text{H}_2\text{O} - \text{Dekan} - C_{10}E_4$ [61].

H₂O - *n*-Dekan - C₁₀E₄/PEP5-PEO5

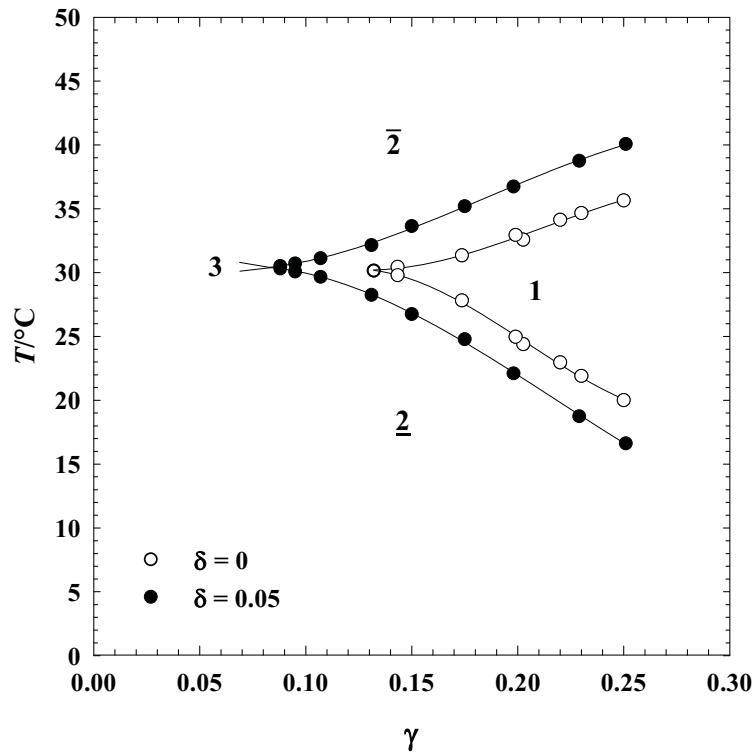


Abb. 2-8: Effizienzsteigernde Wirkung von PEP5-PEO5 im System H₂O – *n*-Dekan – C₁₀E₄. Wasser und Öl liegen im Verhältnis 1:1 vor. Die leeren Kreise stellen die Messung des reinen Systems ohne Polymer dar. Der Fischschwanzpunkt liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.135$ und $\tilde{T} = 30.1$ °C. Die Ersetzung nur geringer Mengen Tensids durch Polymer ($\delta = 0.05$) bewirkt eine erhebliche Steigerung der Effizienz, so liegt der Fischschwanzpunkt hier bei $\tilde{\gamma} = 0.085$, \tilde{T} bleibt hingegen unverändert (schwarze Kreise). Die Steigerung der Effizienz führt innerhalb des Messfensters zu keinem Anwachsen der lamellaren Phase.

Schon geringe Mengen ($\delta = 0.05$) an Polymer führen in diesem System zu einem starken Anstieg der Effizienz. Diese Wirkung des Polymers wurde daher von *Jakobs et al.* *efficiency boosting*-Effekt genannt [62]. Darüber hinaus konnte dieser Effekt auf eine Vielzahl von Mikroemulsionsystemen (auch Systemen mit technischen Tensiden) übertragen werden. Um die Effizienzsteigerung verschiedener Systeme vergleichen zu können, wurde der *efficiency boost*-Faktor

$$f_B = \frac{\tilde{\gamma}_0 - \tilde{\gamma}(1-\delta)}{\tilde{\gamma}\delta} \quad (2.1.7)$$

definiert. Hier sind $\tilde{\gamma}_0$ die Amphiphilkonzentration am \tilde{X} -Punkt des Basissystems ohne Polymer und $\tilde{\gamma}$ die Amphiphilkonzentration des effizienzgesteigerten Systems. δ ist der Massenbruch an Polymer in der Tensidmischung. Mit einer Steigerung von δ erhöht sich

gleichzeitig f_B . Bei einer Variation der Ölkettenlänge k ($8 < k < 16$) konnte gezeigt werden, dass der f_B -Wert mit der Kettenlänge des eingesetzten Öls ansteigt. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Größe des hydrophilen und hydrophoben Blocks (x und y) entscheidenden Einfluss auf f_B ausübt. So steigerte sich f_B im System $H_2O - n\text{-Dekan} - C_{10}E_4/PEP_xPEO_y$ bei einem konstantem $\delta = 0.015$ mit $x = y = 5$ von $f_B = 12.8$ auf $f_B = 17.4$ für $x = y = 22$.

Ein weiterer Vorteil, der durch den Einsatz geringer Mengen des Blockcopolymers gegeben ist, ist die Unterdrückung der L_α -Phase bei gleichzeitiger Effizienzsteigerung. Anders als in Abb. 2-4 gezeigt, verschiebt sich der Fischschwanzpunkt bei kleinen Polymeranteil δ zu niedrigeren γ -Werten, ohne eine lamellare Phase hinter sich herzuziehen. Erhöht man allerdings δ so dehnt sich auch hier die L_α -Phase aus, so dass sich neben einer starken Effizienzsteigerung das Auftreten verdünnter lyotroper Mesophasen zeigt. Begrenzender Faktor für den Einsatz von Blockcopolymeren ist die Wahl des Basissystems. Ist dieses zu ineffizient, wie dies bei C_6E_4 der Fall ist, wirkt das Blockcopolymer nicht mehr effizienzsteigernd. Der Grund hierfür liegt in der kleineren Domänengröße, die in ineffizienten System vorliegt. Die Wasser- und Öldomäne bieten dem Polymer nicht genug Platz, wodurch es sich nicht in die amphiphile Grenzschicht einlagern kann, um effizienzsteigernd zu wirken.

Mit dem Einsatz dieser Blockcopolymere ist es demnach möglich, $\tilde{\gamma}$ stark abzusenken, somit stellen diese Systeme eine interessante Anwendungsmöglichkeit für Bereiche dar, in denen die einphasige Mikroemulsion mit einem möglichst geringen Einsatz an Amphiphil erwünscht ist. Diese Mikroemulsionen sind dabei herkömmlichen Emulsionen durch ihre thermodynamische Stabilität überlegen.

2.1.2 Amphiphiler Film: Eigenschaft und energetische Beschreibung

Wie schon eine Reihe von Arbeiten gezeigt haben, lassen sich viele Eigenschaften von komplexen Fluiden wie z. B. Mikroemulsionen auf die Eigenschaft des amphiphilen Films reduzieren [63-66]. Im Folgenden wird auf diese Eigenschaften eingegangen, wie z.B. die sich aus der Form des amphiphilen Films ergebende Mikrostrukturierung der Wasser- und Öldomänen. Ein weiterer Punkt ist die Struktur, die in Abhängigkeit der Temperatur variiert. Beschrieben werden diese Strukturvariationen mit der Biegeenergie des amphiphilen Films, die im Folgenden zusammenfassend dargestellt wird.

2.1.2.1 Die Krümmung der internen Grenzfläche

Die Mikrostrukturierung eines komplexen Fluids geht auf die Form zurück, die der amphiphile Film annimmt. Dieser Film wird als dünne Platte betrachtet, die nach mechanischen Gesichtspunkten definiert wird [67]. Um die Form dieser Platte lokal zu definieren, werden die Krümmungsradien eingeführt.

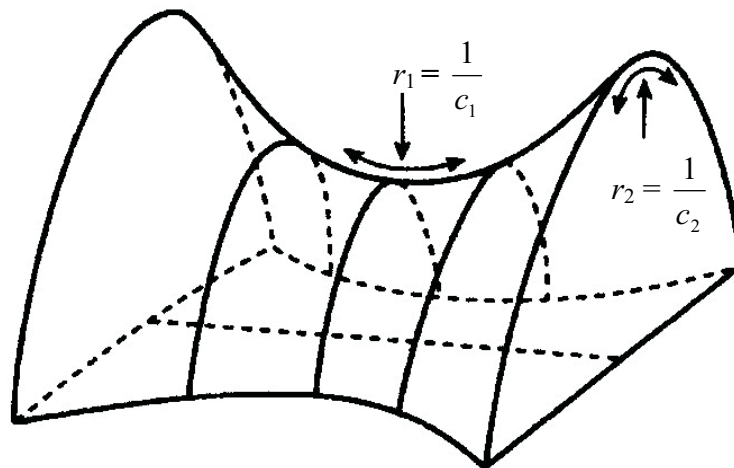


Abb. 2-9: Veranschaulichung des Konzepts der lokalen Krümmung anhand eines Sattelskörpers. Eingezeichnet sind die Krümmungsradien r_1 und r_2 [68].

In Abb. 2-9 ist ein Sattelskörper gezeigt, dessen lokale Krümmungen über die Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 definiert sind. Die Hauptkrümmungsradien sind umgekehrt proportional zu den Hauptkrümmungen c_1 und c_2 . Das Vorzeichen der Hauptkrümmungen gibt die Richtung der Krümmung an. Um die Topologie einer amphiphilen Grenzschicht zu beschreiben, wird die mittlere Krümmung

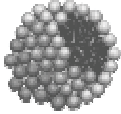
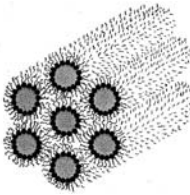
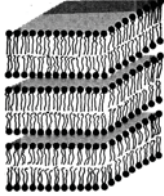

$$H = \frac{1}{2} (c_1 + c_2) \quad (2.1.8)$$

und die *Gaußsche* Krümmung

$$K = c_1 c_2 \quad (2.1.9)$$

definiert. Um die Krümmungsrichtung zu definieren, gilt für komplexe Fluide folgende Konvention: Krümmt sich der Tensidfilm um das Öl, so sind die Vorzeichen von c_1 und c_2 positiv, erfolgt die Krümmung um das Wasser, ist das Vorzeichen der Hauptkrümmungen negativ. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Strukturen, die in komplexen Fluiden auftreten, und deren Krümmungen aufgeführt.

Tab. 2-1: Bezeichnung, Struktur und Krümmungen (c_i , H , K) von verschiedenen, in komplexen Fluiden vorkommenden Mikrostrukturen [69].

| Bezeichnung | Struktur | Krümmungen c_i , H , K |
|-------------------------|---|--|
| mizellar |  | $c_1 = c_2$ $H = \frac{1}{r}$, $K > 0$ |
| hexagonal (H_2) |  | $c_1 = r$, $c_2 = 0$ $H = \frac{1}{2} r$, $K = 0$ |
| lamellar (L_α) |  | $c_1 = c_2 = 0$ $H = 0$, $K = 0$ |
| bikontinuierlich |  | $c_1 = -c_2$ $H = 0$, $K < 0$ |

Die mizellare und hexagonale Struktur ($H_{1,2}$) gibt es in zwei Varianten, mit positiver Krümmung, also um das Öl (siehe hexagonale Struktur in Tab. 2-1) oder mit negativer

Krümmung. Hier sind die hydrophilen Kopfgruppen zum Inneren der Struktur orientiert (zweites Bild von oben). Die in der Tabelle eingetragenen Strukturen treten in komplexen Fluiden in Abhängigkeit der Zusammensetzung auf. *Strey* konnte zeigen, dass die mittlere Krümmung des Tensidfilms eine Funktion der Temperatur ist [70, 71]. In der folgenden Abbildung wird ihr Gang für ein nichtionisches Tensidsystem mit $\gamma < \tilde{\gamma}$ gezeigt.

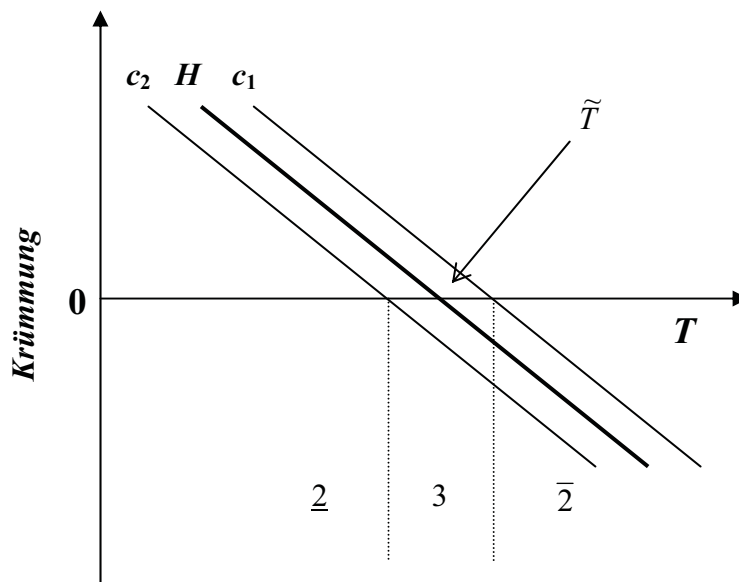


Abb. 2-10: Gang der Krümmungen eines nichtionischen amphiphilen Films mit der Temperatur. Mit Annäherung an das Dreiphasengebiet nehmen sowohl die Hauptkrümmungen c_1 und c_2 als auch die mittlere Krümmung H in erster Näherung linear mit der Temperatur ab, dabei ist bei $T = \tilde{T}$ und $H = 0$. Bei weiterer Temperaturerhöhung wechselt das Vorzeichen der Krümmungen, ihr annähernd linearer Verlauf bleibt erhalten.

Der in Abb. 2-10 gezeigte Verlauf lässt sich qualitativ in Einklang mit den in Tab. 2.1 gezeigten Strukturen bringen. Bei niedrigen Temperaturen nehmen die Krümmungen hohe Werte an, was für mizellare Strukturen spricht. Da die Krümmungen c_i , H und K hier positiv sind, krümmt sich der Tensidfilm um das Öl, was bedeutet, dass in der tensidreichen Phase des $\underline{2}$ Zustandes Öl mizellar in Wasser gelöst ist. Bei Erhöhung der Temperatur sinkt der Wert der Krümmung annähernd linear. Bei Erreichen von $T = \tilde{T}$ nimmt H den Wert Null an. Da gleichzeitig $c_1 = -c_2$ gilt, ist die Mittelphase des Dreiphasenzustands bikontinuierlich strukturiert. Mit weiterer Temperaturerhöhung verlässt man den dreiphasigen Zustand, die Krümmungen nehmen negative Werte an, in der tensidreichen Oberphase des $\bar{2}$ Zustandes liegen Wasser in Öl Mizellen vor. Im Bereich der einphasigen Mikroemulsion erfolgt diese Variation der Struktur ohne Phasenübergang kontinuierlich. Darüber hinaus sind weitere Mikrostrukturen wie die der lamellaren oder der hexagonalen Phase möglich. Diese Phasen

sind durch einen Koexistenzbereich (Zweiphasengebiet) von der Mikroemulsion getrennt, wie in Abb. 2-11 zu sehen ist.

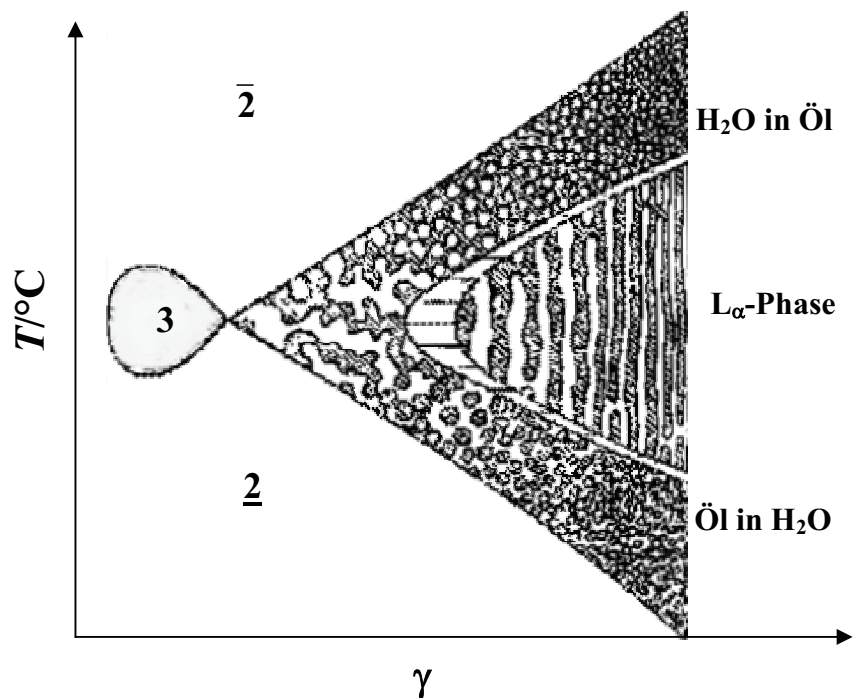


Abb. 2.11: Schematische Abfolge der Mikrostruktur innerhalb des Einphasengebiets (Fig. aus [19]).

In der Abbildung ist die Mikrostruktur des Einphasengebiets in Abhängigkeit von Tensidkonzentration γ und Temperatur T schematisch gezeigt. Am Fischschwanzpunkt findet sich die bikontinuierliche Struktur. Bei höherem γ bilden sich an den Phasengrenzen zu $\underline{2}$ und $\bar{2}$ Mizellen. Somit erfolgt die Inversion der Krümmung knapp hinter dem Fischschwanzpunkt über die bikontinuierliche Struktur, bei höherem γ wird sie (die Inversion) über eine lamellare Struktur realisiert.

2.1.2.2 Energetische Beschreibung des amphiphilen Films

Um die Eigenschaften des Tensidfilms beschreiben zu können, wurde von *Helfrich* der amphiphile Film ebenfalls als dünne Platte betrachtet [67]. Aus der Mechanik dieser Objekte ist bekannt, dass die Energie pro Flächeneinheit f , die in einer solchen Platte gespeichert ist, abhängig ist von ihren Krümmungen und ihrer Biegesteifigkeit. Dies führt zu folgendem Ausdruck

$$f = \frac{1}{2} \kappa (c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + \bar{\kappa} c_1 c_2. \quad (2.1.10)$$

In der Gleichung ist c_0 die spontane Krümmung, also die Krümmung, welche die Platte ohne äußeren Einfluss annehmen würde. Die Biegesteifigkeit κ und das *Gaußsche* Modul $\bar{\kappa}$ (gesprochen kappa bar) entsprechen den Materialeigenschaften dieser Platte. Beide Werte liegen in Mikroemulsionen in der Größenordnung von $k_B T$, wobei die aus theoretischen Betrachtungen vorhergesagte Beziehung $\kappa = -2\bar{\kappa}$ experimentell bestätigt werden konnte [72]. Aus dem Minimum der freien Biegeenergie f ergeben sich die thermodynamisch stabilen Topologien dieses Films. Werden diese mittels der von *Helfrich* vorgeschlagenen Energie ermittelt, so stellt man fest, dass diese Beschreibung der Formenvielfalt, die in komplexen Fluiden vorliegt, nicht gerecht wird. Minima werden nur für mizellare und lamellare Strukturen gefunden. Darüber hinaus können Phasenübergänge nicht erklärt werden.

In einem weiteren Schritt wurden von *de Gennes* und *Taupin* [73] die Persistenzlänge ξ_κ

$$\xi_\kappa = a \exp\left(\frac{4\pi\kappa}{\alpha k_B T}\right) \quad (2.1.11)$$

eingeführt. Sie ist ein Maß für die Länge, unterhalb derer der Film flach ist. Der Vorfaktor ergibt sich mit $a = v_c/a_c$ aus dem Quotienten des Tensidvolumens v_c zum Kopfgruppenflächenbedarf a_c . α stellt einen Faktor der Größenordnung bis 3 dar. Den Gedanken von *de Gennes* und *Taupin* nahmen *Pelitin* und *Leibler* sowie *Morse* auf, indem sie thermische Fluktuationen berücksichtigten, denen der Tensidfilm unterliegt. Dadurch wurden die biegeelastischen Konstanten abhängig von der Größe der vorliegenden Mikrostruktur [74-76]. Diese größenabhängige Renormierung ergibt sich dabei zu

$$\kappa(\xi) = \kappa - \frac{\alpha k_B T}{4\pi} \ln \frac{\xi}{v_c/a_c} \quad (2.1.12)$$

und

$$\bar{\kappa}(\xi) = \bar{\kappa} - \frac{\bar{\alpha} k_B T}{4\pi} \ln \frac{\xi}{v_c/a_c}. \quad (2.1.13)$$

Für α finden sich in der Literatur Werte im Bereich von 1 [77] oder 3 [78] und für $\bar{\alpha}$ im Bereich von $-10/3$ [78] oder 0 [77]. Eine eingehende Betrachtung der Renormierung und der Vorfaktoren folgen in der Diskussion der Ergebnisse.

2.1.2.3 Domänengröße

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit widmet sich der Charakterisierung der in den bikontinuierlichen Mikroemulsionen und lamellaren Phasen auftretenden Domänengrößen. Wie aus Abb. 2-11 hervorgeht, vergrößert sich die Mikrostruktur mit kleiner werdendem γ . Dies ist verständlich, da mit immer weniger interner Grenzfläche Wasser und Öl solubilisiert werden müssen. Als Folge davon schwillt die Mikrostruktur der Wasser- und Öldomänen an. Dieser Prozess findet am Fischschwanzpunkt seine Grenze. Eine weitere Verringerung der Tensidmenge führt zur Bildung der Exzessphasen, d.h. das System wird dreiphasig. Die quantitative Bestimmung der Domänengröße von Mikroemulsionen erfolgt am sinnvollsten mit SANS-Messungen, da einerseits die Mikrostruktur zu klein ist, um Lichtstreuung einzusetzen, andererseits SANS aufgrund der möglichen Kontrastvariation geeigneter ist als SAXS (*small angle X-ray scattering*). Der Verlauf der Domänengröße ($\xi = d_{TS}/2$, siehe Kap. 2.2) gegen den Volumenbruch des Tensidanteils in der Grenzfläche $\phi_{C,i}$ zeigt in einer doppelt logarithmischen Auftragung einen linearen Verlauf. Es ist zu sehen, dass für Systeme mit $\phi_{C,i} = 0.04$ eine Domänengröße von $\xi = 40$ nm erreicht wird.

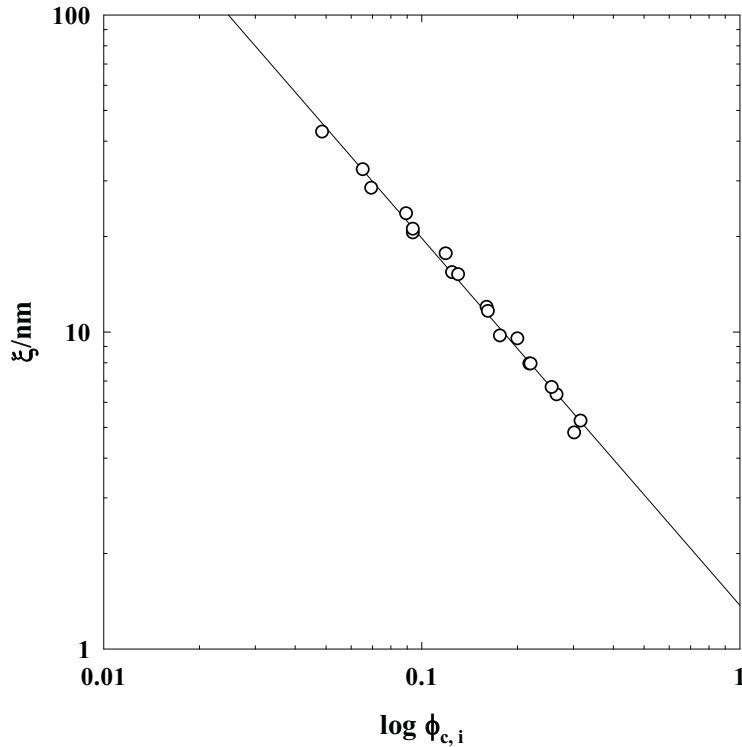


Abb. 2-12: Bisherige Ergebnisse der Domänengröße $\xi = d_{TS}/2$ (siehe Kap. 2.3) vs. den Volumenbruch des Tensids in der internen Grenzfläche $\phi_{c,i}$. In der doppeltlogarithmischen Auftragung ergibt sich ein linearer Verlauf mit der Steigung $m = 1.16$ [30].

Die hier gezeigte Messung endet bei $\phi_{c,i} = 0.04$. Dieser Wert stellt annähernd die Grenze der Effizienz dar, die in Systemen mit C_{iE_j} Tensiden realisiert werden können. Effizientere Mikroemulsionen könne unter Zugabe von amphiphilen Blockcopolymer erhalten werden (Kap. 2.1.2.2). So fanden *Jakobs et al.* eine Domänengröße der bikontinuierlichen Mikroemulsion von $\xi = 70$ nm. Unter der Annahme, die bikontinuierliche Mikroemulsion ließe sich mit den geeigneten Amphiphilen weiter und weiter verdünnen, kann man die zu erwarteten Domänengrößen nach

$$\xi = a \phi(1 - \phi) \frac{v_c}{a_c \phi_{c,i}} \quad (2.1.14)$$

berechnen. Hierbei ist ϕ das Volumenverhältnis von Öl- zu Wasserphase, dass sich für eine symmetrische Mikroemulsion zu $\phi = 0.5$ ergibt. Der geometrische (topologische) Vorfaktor a , der für verschiedene Modelle der bikontinuierlichen Struktur zu 4 [79], 5.84 [80], 6 [73] vorhergesagt wurde, konnte von *Sottmann et al.* zu $a = 7.16$ bestimmt werden [30].

Für $\phi_{c,i} < 0.02$ erreicht die Größe der Domänen dann den Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Allerdings konnten Mikroemulsionen mit solchen Domänengrößen aufgrund der zu geringen Effizienz bisher nicht realisiert werden.

Die hier angestellten Überlegungen gelten nicht nur für den bikontinuierlichen Bereich, sondern sollten auch auf die Domänengröße der lamellaren Struktur übertragbar sein. Hier verändert sich lediglich der Faktor a (Gl. 2.1.14). In dem ionischen pseudo binären System $D_2O/NaCl - AOT$ ($AOT = \text{Natrium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinat}$) (Hier liegt die Membran als Tensiddoppelschicht vor.) konnten von *Strey und Jahn* die lamellare Phase und die L_3 -Phase (Hier ist die Wasserphase kontinuierlich, der Tensidfilm hat analog zur bikontinuierlichen Phase eine Schwammstruktur.) bei gleichem $\phi_{c,i}$ direkt vergleichen. Das Verhältnis der Vorfaktoren, die jeweils aus den Steigungen des doppeltlogarithmischen D vs. $\phi_{c,i}$ Plotts erhalten wurden, betrug 1.47, was nahe an den von der Theorie erwarteten Wert von 1.50 reicht [81]. Da diese Messreihe bei höheren Tensidkonzentrationen stattfand, wurde die Struktur mit SANS untersucht. Weitere Untersuchungen am nichtionischen, binären System $H_2O - C_{12}E_5$ zeigen, dass sich die lamellare Phase bis weit in den hochverdünnten Bereich vorschiebt. Dabei werden Strukturgrößen erreicht, die im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegen [82, 83]. Die Domänengröße kann in diesem Fall mittels Rückstreuung des sichtbaren Lichtes ermittelt werden. Im doppeltlogarithmischen Plot zeigt sich wieder der lineare Zusammenhang zwischen dem Abstand der Lamellen, was der Domänengröße im bikontinuierlichen Bereich entspricht, und dem Volumenanteil an Tensid. In ternären Systeme konnte eine solch hochverdünnte L_α -Phase noch nie beobachtet werden.

2. 2 Streutheorie

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der experimentell eingesetzten Streumethoden erklärt, mit denen bikontinuierliche und lamellare Strukturen untersucht wurden. Statische Streumethoden sind ein wichtiges Instrument zur Charakterisierung inhomogener Materie. Diese Inhomogenität bewirkt die Streuung einer Welle beim Übergang von einem Medium in ein anderes. Die Streufunktion ist die Fouriertransformierte der Ortsfunktion. Eine vereinfachende Voraussetzung ist, dass die Welle elastisch gestreut wird. Findet also kein Energieübertrag von Welle auf Materie statt, ist der q -Vektor wie folgt definiert:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.2.1)$$

Die Einheit des q -Vektors ist 1/Längeneinheit. Der Betrag des q -Vektors ist abhängig von der Wellenlänge λ und dem Streuwinkel θ .

2.2.1 Lichtstreuung

Statische Lichtstreuung (SLS)

Mit dieser Methode werden in der vorliegenden Arbeit bikontinuierliche Strukturen untersucht. Dabei wird der Betrag des q -Vektors durch die Wellenlänge des Primärstrahles I_0 vorgegeben. Sie liegt im Bereich des sichtbaren Lichts und wird von einem LASER emittiert. Die Variation des q -Vektors erfolgt über eine Veränderung des Winkels, unter dem das gestreute Licht detektiert wird. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur (siehe Anhang Kap. 6.1.2) kann ein Winkelbereich $20^\circ < \theta < 150^\circ$ abgetastet werden. Nach der *Braggschen* Gleichung

$$D = \frac{2\pi}{q} \quad (2.2.2)$$

lässt sich der Größenbereich berechnen, der mit dieser Methode zugänglich ist. Er liegt im Bereich von 1000 \AA bis 10000 \AA . Die Streuintensität I_{scatt} hängt dabei nach

$$I_{scatt} \propto \frac{1}{\lambda_0^4} (\Delta n^2)^2 \quad (2.2.3)$$

maßgeblich vom Brechungsindexunterschied Δn zwischen einem Teilchen und dem es umgebenden Medium ab. Die Vakuumwellenlänge λ_0 des einstrahlenden Lichts trägt mit der negativen vierten Potenz zur Streuintensität bei. Ein apparativer Parameter, mit dem die Streulichtintensität beeinflusst werden kann, ist die Blendenöffnung (siehe Kap. 6.1.2). Mit einer größeren Blendenöffnung wird das detektierte Streuvolumen vergrößert, wobei die Intensität mit jeder Verdopplung des Durchmessers der Blendenöffnung um den Faktor vier zunimmt.

Rückstreuung

Die Rückstreuung wurde eingesetzt, um lamellare Strukturen zu untersuchen. Bei der Rückstreuung erfolgt die Variation des q -Vektors durch die Veränderung der Wellenlänge. Sie lässt sich in einem Bereich von 3500 Å bis 7500 Å einstellen. Da die Einstellung über einen Spalt und nicht über einen LASER wie bei der SLS erfolgt, kommt es zu einer leichten Unschärfe der Wellenlänge. Der Winkel, unter dem das rückgestreute Licht gemessen wird, ist konstant bei $\theta = 172^\circ$. Bei der Bestimmung des q -Vektors

$$q = \frac{4\pi n(\lambda)}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.2.4)$$

ist zu beachten, dass der Brechungsindex des Mediums eine Funktion der Wellenlänge $n(\lambda)$ ist. Mit dieser Methode kann man nach *Bragg* (Gl. 2.2.2) Schichtabstände in einem Bereich von 1000 - 4000 Å messen. Aufgrund der Anisotropie der untersuchten Materie ist eine Bestimmung der Transmission nicht möglich. Apparative Details finden sich im Kapitel 6.1.3.

2.2.2 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

Die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) wurde eingesetzt, um bikontinuierliche Mikroemulsionen zu charakterisieren. Hauptunterschied zur SLS ist, neben der Möglichkeit durch gezielte Deuterierung verschiedene besondere Kontrastbedingungen einzustellen, die

durch den Einsatz „kalter“ Neutronen bedingte kleinere Wellenlänge. Die Neutronen werden aus einer kontrollierten Uranspaltung erhalten. Die *Maxwell*-verteilung für den Fluss von Neutronen durch eine Fläche pro Sekunde $\phi(v)dv$ ist abhängig von der Temperatur T der Moderatorflüssigkeit

$$\phi(v) \propto v^3 \exp\left(-\frac{1/2 m v^2}{k_B T}\right). \quad (2.2.5)$$

Hier ist v die Anfangsgeschwindigkeit der Neutronen und k_B die Boltzmannkonstante. Das Maximum für die Geschwindigkeit der Neutronen ergibt sich aus der Ableitung und man erhält

$$v_{\max} = \left(\frac{3 k_B T}{m}\right)^{1/2}. \quad (2.2.6)$$

Nach *de Broglie* lässt sich aus der Geschwindigkeit die thermische Wellenlänge der Neutronen nach

$$\lambda = \frac{h}{m v} \quad (2.2.7)$$

ermitteln. Zur weiteren Monochromatisierung der Neutronen dient ein Geschwindigkeitsselektor. Der einstellbare Bereich des Geschwindigkeitsselektors reicht beispielsweise am Spektrometer D11 (Grenoble, Frankreich) von 4 Å bis 40 Å. Gemessen wird bei konstanter Wellenlänge. Dennoch ergibt sich eine Wellenlängenverteilung, deren Halbwertsbreite durch

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 0.09 \quad (2.2.8)$$

gegeben ist.

Anders als bei der statischen Lichtstreuung werden hier nur die in Vorwärtsrichtung gestreuten Neutronen detektiert. Der zweidimensionale Detektor erlaubt es, einen gewissen q -Bereich abzudecken. Darüber hinaus kann der Abstand des Detektors zur Probe vergrößert

werden. Mit dem neuen Abstand ist dann ein Abschnitt kleinerer q -Werte detektierbar. Mit drei oder vier verschiedenen Detektor Abständen wird dann ein q -Bereich abgedeckt, der im Intervall zwischen $1 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.001 \text{ \AA}^{-1}$ liegt. Somit lassen sich Mikrostrukturen von ca. 6 \AA bis zu 2000 \AA untersuchen. Durch eine weitere Vergrößerung des Probe zu Detektorabstandes auf bis zu 40 m ist es am Spektrometer D11 möglich, den q -Bereich des sichtbaren Lichts zu erreichen. Durch den Einfluss der Gravitation auf die Flugbahn der Neutronen stößt diese Messmethode hier an ihre Grenzen.

Die Streuintensität hängt bei der Neutronenstreuung im Wesentlichen von der Streulängendichtedifferenz zwischen Teilchen und Umgebung nach

$$I_{\text{SANS}} \propto (\Delta\rho)^2 \quad (2.2.9)$$

ab. Dabei lässt sich die Streulängendichte einer Komponente ρ aus makroskopischen Größen nach

$$\rho = \sum_i b_i \frac{\rho^0 N_A}{M_w} \quad (2.2.10)$$

ermitteln. ρ^0 ist die makroskopische Dichte, M_w das Molekulargewicht der Komponente und N_A die Avogadrozahl. Für Mikroemulsionen wird in der vorliegenden Arbeit im „Bulkkontrast“ gemessen. Er entsteht durch eine unterschiedliche Streulängendichte von Wasser- und Ölphase.

2.2.3 Auswertung von Streudaten

Die hier vorgestellten Methoden wurden vorwiegend benutzt, um bikontinuierliche Strukturen zu untersuchen. Die Auswertung der Streukurve liefert dabei Informationen über die Struktur. Da diese vom q -Bereich abhängig ist, wird ausgehend von kleinen hin zu großen q -Werten die Analyse der Daten vorgestellt. Abschließend wird auf die Rückstreuung eingegangen, die zur Untersuchung der lamellaren Struktur eingesetzt wurde.

Absolutkalibrierung der SLS-Daten

Um die Streukurven aus statischer Lichtstreuung und Neutronenkleinwinkelstreuung direkt miteinander vergleichen zu können, wurden diese absolutkalibriert. Dabei bedient man sich, um frei von Geräteparametern zu bleiben, des aus der Literatur bekannten absoluten *Rayleigh*-Verhältnisses von Toluol $R_{\Theta}^{\text{Abs}}(\text{Tol})$ und teilt durch den experimentellen Wert von Toluol $R_{\Theta}^{\text{Exp}}(\text{Tol})$ [84-88]. Mit dem erhaltenen Faktor wird das *Rayleigh*-Verhältnis der Probe $R_{\Theta}^{\text{Exp}}(\text{Probe})$ multipliziert. Es gilt demnach

$$R_{\Theta}^{\text{Abs}}(\text{Probe}) = \frac{R_{\Theta}^{\text{Abs}}(\text{Tol})}{R_{\Theta}^{\text{Exp}}(\text{Tol})} \cdot R_{\Theta}^{\text{Exp}}(\text{Probe}). \quad (2.2.11)$$

Die experimentellen *Rayleigh*-Verhältnisse werden aus

$$R_{\Theta}^{\text{Exp}} = \frac{I_{\text{Scatt}}}{I_{\text{Trans}}} \quad (2.2.12)$$

erhalten, wobei die Einheit für die absolutkalibrierte Intensität üblicherweise in cm^{-1} angegeben wird. Bei SLS wird auf Toluol kalibriert, da es sich um einen isotropen (flachen) Streuer handelt. Diese Kalibrierung muss für jede Instrumenteneinstellung separat durchgeführt werden.

Absolutkalibrierung der SANS-Daten

Die Absolutkalibrierung der SANS-Daten ist für die Auswertung jeder einzelnen Messung notwendig. Da die q -Bereich Intervalle über den Abstand des Detektors zur Probe eingestellt werden, muss für jede dieser Einstellungen eine Absolutkalibrierung vorgenommen werden. Dies ist notwendig, um die so erhaltenen einzelnen Abschnitte einer Streukurve auf eine einheitliche Intensitätsskala zu bringen. Als isotroper Streuer wird Wasser eingesetzt. Die absolute Streuintensität ergibt sich 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 $d\Sigma/d\Omega(\text{H}_2\text{O})$. In den Wirkungsquerschnitt fließt die Schichtdicke der Messküvetten von Wasser $d_{\text{H}_2\text{O}}$ und der Probe d_{Sa} ein. Von der Intensität der

Probe und der Wassermessung wird die Intensität des Untergrunds (Background) I_{Bg} und der leeren Zelle (Empty Cell) I_{EC} unter Berücksichtigung der Transmissionen T_{Sa} , T_{H_2O} , T_{EC} subtrahiert

$$I(q) = \frac{I_{Sa} - I_{Bg} - \frac{T_{Sa}}{T_{EC}} (I_{EC} - I_{Bg})}{I_{H_2O} - I_{Bg} - \frac{T_{H_2O}}{T_{EC}} (I_{EC} - I_{Bg})} \frac{T_{H_2O} d_{H_2O}}{T_{Sa} d_{Sa}} \frac{d\Sigma}{d\Omega} (H_2O). \quad (2.2.13)$$

Die Einheit der absoluten Intensität $I(q)$ ist cm^{-1} . Die Auswertung der Rohdaten, die zu den einzelnen Intensitäten führt, ist in Kap. 6.1.4 gezeigt.

Auswertung der Streudaten - TS-Formel

Die Streuung an kontinuierlich aufgebauten Systemen unterscheidet sich grundsätzlich von der an diskontinuierlich aufgebauten Systemen. So ergibt sich für die Intensität der kohärenten Streuung an individuellen Partikeln

$$I(q) = N P(q) S(q) \quad (2.2.14)$$

mit N als Teilchenzahldichte. $P(q)$ wird als Formfaktor bezeichnet und ergibt sich aus der interpartikulären Streuung, er ist abhängig von der Geometrie des Partikels und proportional zur Streulängendichtedifferenz $\Delta\rho^2$ (Gl. 2.2.10). Bei $S(q)$ handelt es sich um den Strukturfaktor, er charakterisiert die räumliche Korrelation zwischen unterschiedlichen Teilchenzentren. Da Streuung im *Fourierraum* erfolgt, müssen beide Anteile ($P(q)$ und $S(q)$) der Streufunktion rücktransformiert werden, um Funktionen zu erhalten, die den räumlichen Aufbau der Struktur beschreiben. Für $P(q)$ wird eine Abstandsverteilungsfunktion und für $S(q)$ die Paarkorrelationsfunktion $\gamma(r)$ erhalten.

Für bikontinuierliche Systeme hingegen erfolgt die Analyse der Streufunktion $I(q)$ nach *Teubner* und *Strey* [Lit] allein durch die Paarkorrelationsfunktion

$$\gamma(r) = \frac{\sin(kr)}{kr} \exp\left(-\frac{r}{\xi_{TS}}\right) \quad (2.2.15)$$

mit $k = 2\pi/d_{\text{TS}}$. Sie beschreibt die alternierende Abfolge der Wasser- und Öldomäne mit der Periodizität d_{TS} . Über den Exponentialterm fließt mit ξ_{TS} die abfallende Fernordnung der Struktur ein. Über den allgemeinen Zusammenhang für einen isotropen Streuer, dessen Streulängendichte durch die Volumenbrüche der Domänen ϕ_A und ϕ_B gegeben ist, kann mit der angenommenen Funktion $\gamma(r)$ die Intensität berechnet werden

$$I(q) = 4\pi \phi_A \phi_B (\Delta\rho)^2 \int_0^\infty dr \gamma(r) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr}. \quad (2.2.16)$$

Das Ausführen der Fouriertransformation ergibt die sog. *TS-Formel*

$$I(q) = \frac{8\pi c_2 \langle \eta^2 \rangle / \xi_{\text{TS}}}{a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4} \quad (2.2.17)$$

mit $\langle \eta \rangle = \phi_1 \phi_2 (\Delta\rho)^2$. Die *TS-Formel* kann analog aus einer Ordnungsparameterentwicklung mit negativem Gradiententerm ($c_1 < 0$) abgeleitet werden. Dabei stehen die Parameter a_2 , c_1 und c_2 mit der Periodizität d_{TS} und der Abweichung von der Periodizität ξ_{TS} über

$$d_{\text{TS}} = 2\pi \left(\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{0.5} - \left(\frac{c_1}{4c_2} \right) \right)^{-0.5} \quad (2.2.18)$$

und

$$\xi_{\text{TS}} = \left(\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{0.5} + \left(\frac{c_1}{4c_2} \right) \right)^{-0.5} \quad (2.2.19)$$

in Beziehung. Da mit d_{TS} jeweils der Wiederholungsabstand von Wasser- + Öldomäne bestimmt wird, berechnet sich die Größe, d.h. der Durchmesser, einer Domäne ξ aus

$$\xi = \frac{d_{\text{TS}}}{2}. \quad (2.2.20)$$

Wird Gl. 2.2.17 für Bulkkontrastspektren mit den aus der Messung erhaltenen Intensitäten ausgedrückt und der inkohärente Untergrund I_{incoh} berücksichtigt, geht sie in die Form

$$I(q) = \frac{I_0}{\left(1 + \frac{I_0}{I_{\text{max}}}\right) \left(\frac{q^2}{q_{\text{max}}^2} - 1\right)^2} + I_{\text{incoh}} \quad (2.2.21)$$

über. Eine exemplarische Auswertung, in der die Größen I_0 , I_{max} und q_{max} eingetragen sind, findet sich in Kap. 6.1.4. Mit dieser Anpassung lässt sich der für bikontinuierliche Strukturen typische Peak sehr gut beschreiben. Bei großen q -Bereichen kann es zu systematischen Abweichungen aufgrund von Mehrfachstreuung kommen.

Auswertung der Streudaten – Porod-Bereich

Im Bereich großer q -Werte sollte die Intensität bei Bulkkontrastmessungen nach *Porod* mit q^{-4} abfallen

$$\lim_{q \rightarrow \infty} [I(q)] = 2\pi(\Delta\rho)^2 \frac{S}{V} q^{-4}. \quad (2.2.22)$$

Der Parameter S/V ist die Größe der spezifischen internen Grenzfläche und gibt an, wie viel Grenzfläche pro Volumen enthalten ist. Im Experiment wird jedoch in der Regel ein steilerer Abfall der Streukurve als q^{-4} beobachtet. *Strey et al.* [89] erklärte dies, indem er für den Grenzfilm ebenfalls die Streuintensität einer dünnen Platte annahm, diese aber mit einem *Gauß*förmigen Unschärfeprofil versah. Für den Bereich großer q -Werte ergibt sich damit

$$\lim_{q \rightarrow \infty} [I(q)] = 2\pi(\Delta\rho)^2 \frac{S}{V} q^{-4} \exp(-q^2 t^2) + I_{\text{incoh}}. \quad (2.2.23)$$

Der Exponentialterm liefert einen zusätzlichen Beitrag und ist für den steileren Abfall der Streukurve verantwortlich. In diesem Term ist t die Unschärfe des *Gauß*profils. Für $t = 0$ wird die *Porod*beschreibung erhalten. Allerdings ist diese Auswertmethode, d.h. die Bestimmung der spezifischen internen Grenzfläche anfällig gegenüber Fehlern der Absolutkalibrierung.

Nach *Porod* können diese Fehler vermindert werden, indem die sog. Invariante Q , die wie folgt definiert ist

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 \langle \eta^2 \rangle, \quad (2.2.24)$$

in Gl. 2.2.23 eingesetzt und nach S/V aufgelöst wird

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi \phi_A \phi_B q^4 \exp(q^2 t^2)}{Q} \left(\lim_{q \rightarrow \infty} [I(q)] - I_{Incoh} \right). \quad (2.2.25)$$

Unter Kenntnis des Volumens eines Tensidmoleküls v_c und des Volumenbruchs an Tensid in der internen Grenzfläche $\phi_{C,i}$

$$\frac{S}{V} = \frac{a_c}{v_c} \phi_{C,i} \quad (2.2.26)$$

lässt sich der Kopfgruppenbedarf eines Moleküls a_c in der Grenzfläche berechnen. Der Gang einer solchen Analyse ist exemplarisch in Kap. 6.1.4 dargestellt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass man bei kleinen q -Werten mit der TS-Analyse den charakteristischen Abstand d_{TS} zwischen den Domänen erhält. Mit größerem q werden kleinere Strukturen analysiert und man erhält Informationen über die interne Grenzfläche, aus denen man den Kopfgruppenbedarf a_c eines Tensidmoleküls berechnen kann. Des Weiteren kann aus großen q -Werten über t ein Maß für die Unschärfe des Tensidfilms ermittelt werden.

Auswertung der Rückstreudaten: *Gauß*anpassung

Die bisherigen Methoden bezogen sich auf die Auswertung der Streukurven isotroper bikontinuierlicher Strukturen. Die Analyse der Streukurven anisotroper lamellarer Strukturen ist vergleichsweise einfach. Die Untersuchung der anisotropen lamellaren Struktur in Abhängigkeit der Wellenlänge liefert einen Interferenzpeak, wenn die Wellenlänge des Lichts nach *Bragg* (Gl. 2.2.2) mit dem Schichtabstand des Flüssigkristalls übereinstimmt. Der erhalten Streupeak wird mit einer *Gauß*anpassung analysiert

$$I(\lambda) = I_0 a \exp \left[-0.5 \left(\frac{|\lambda - \lambda_{\max}|}{\sigma} \right)^2 \right]. \quad (2.2.27)$$

Hierbei ist a ein experimenteller Anpassfaktor. Die Größe λ_{\max} liefert die Lage des Rückstreumaximums. Der Wert σ gibt die Halbwertsbreite des Peaks an und ist somit ein Maß für den Fehler der Messung. Aus λ_{\max} wird mit Gl. 2.2.1 q_{\max} ermittelt. Nach *Bragg* (Gl. 2.2.2) kann aus q_{\max} der Schichtabstand zwischen den einzelnen Lamellen D ermittelt werden.

3. Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Messungen an „*Giant Microemulsions*“ und „*Giant lamellar Phases*“ beschrieben und die erhaltenen Ergebnisse gezeigt. So wird bei der Behandlung des Phasenverhaltens insbesondere auf die Herstellung und Untersuchung der „*Giant structures*“ eingegangen. Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung der Mikrostruktur dieser Systeme. Dabei wird sowohl die Licht- als auch die Neutronenstreuung eingesetzt.

3.1 „*Giant microemulsions*“

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie der durch amphiphile Blockcopolymere in Mikroemulsionen hervorgerufene *efficiency boosting* Effekt [22] konsequent genutzt werden kann, um die Mikrostrukturgröße der Domänen bis in den Mikrometerbereich zu verschieben. Anhand systematischer Messungen werden die Probleme erörtert, die sich in hochverdünnten Tensidsystemen stellen. Die Behandlung des Phasenverhaltens (Kap. 3.1.1) soll auch als eine Art Anleitung verstanden werden, wie „*Giant microemulsions*“ hergestellt werden können und was dabei beachtet werden muss. Im Kapitel Mikrostruktur (Kap. 3.1.2) werden die unterschiedlichen Systeme anhand von statischer Lichtstreuung (SLS) und Klein-Winkel-Neutronenstreuung (SANS) untersucht. Die Diskussion dieser Ergebnisse folgt in Kapitel 4.

3.1.1 Phasenverhalten

Am bekannten System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_8\text{E}_3/\text{PEP5-PEO5}$ wird zunächst der effizienzsteigernde Einfluss des Polymers gezeigt. Es wird erläutert, warum der schlichte Ansatz scheitern muss, mehr und mehr Tensid durch Polymer zu ersetzen, um effizientere Mikroemulsionen zu erhalten. Ein Lösungsweg, um trotz der auftretenden Probleme „*Giant microemulsions*“ herstellen und untersuchen zu können, wird vorgestellt.

3.1.1.1 Wasser – *n*-Oktan – C₈E₃/PEP5-PEO5

Effizienzsteigerung

Abbildung 3-1 zeigt das Phasenverhalten des Systems H₂O – *n*-Oktan – C₈E₃/PEP5-PEO5 bei einem Öl zu Wasser plus Öl Volumenverhältnis von $\phi = 0.50$ [90]. Die Variation des Polymergehalts reicht von $\delta = 0.05$ bis $\delta = 0.15$. Zusätzlich wurde das Phasenverhalten für das ternäre System eingetragen ($\delta = 0$). In diesem System erkennt man bei kleinen Tensidmassenbrüchen γ das Dreiphasengebiet und bei großen γ das Einphasengebiet. Die Effizienz des Systems, Wasser und Öl zu solubilisieren, ist durch den X-Punkt gegeben und liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.19$.

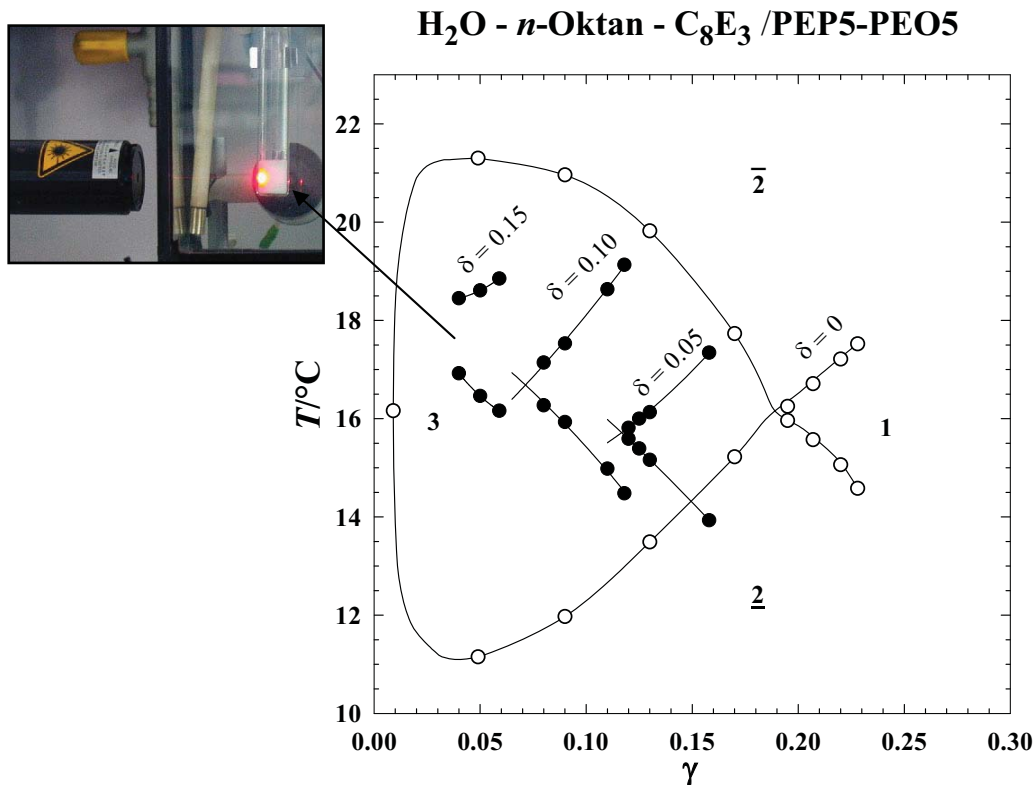


Abb. 3-1: δ -Variation im System H₂O – *n*-Oktan – C₈E₃/PEP5-PEO5. Mit steigendem Polymergehalt in der Tensidmischung verschiebt sich der X-Punkt zu kleineren γ -Werten und zu leicht höheren Temperaturen. Bei hohem Polymergehalt konnte der X-Punkt nicht mehr ausgemessen werden, weil die Probe durch die starke Streuung des Lichtes als weiße Emulsion erscheint. Daher kann der LASER die Probe aufgrund der starken Mehrfachstreuung nicht durchdringen (Foto links oben).

Ersetzt man nun geringe Mengen Tensid durch das Polymer, so verschiebt sich der X-Punkt zu kleineren γ -Werten, d.h. das System wird effizienter. Für die Größe der Mikrostruktur am X-Punkt bedeutet dies, dass die Domänengröße zunimmt, da mit weniger

Gesamtensid, also mit weniger Grenzfläche, mehr Wasser und Öl solubilisiert wird. Dies hat allerdings für die Untersuchung dieser Systeme mit Hilfe von Licht negative Auswirkungen. So steigt die Streulichtintensität gemäß

$$I_{\text{scatt}} \propto \phi r^3 (\Delta n)^2 \sim \phi \gamma^{-3} (\Delta n^2)^2 \quad (3.1.1)$$

dramatisch an. Dabei ist ϕ das Gesamtvolumen der Domänen, an denen das Licht gestreut wird und r deren Radius, welcher proportional zum reziproken Wert des Tensidmassenbruchs γ^{-1} ist. Der Brechungsindexunterschied Δn zwischen den Domänen (hier Wasser und Öl) fließt als quadratischer Term in die Streuintensität ein. Dadurch kann bei kleinen γ -Werten das Phasenverhalten optisch nicht mehr untersucht werden, da die Streuung der Probe so stark wird, dass nicht mehr zwischen der Trübung des Zweiphasengebietes und der Streuung im Einphasigen unterschieden werden kann. Dadurch konnten die Phasengrenzen im System mit $\delta = 0.15$ nur bis zu einem $\gamma = 0.03$ bestimmt werden (Abb. 3-1). Das Foto im linken Teil der Abbildung verdeutlicht diese starke Streuung für eine Probe bei $\gamma = 0.03$ und $\delta = 0.15$. Wie dort zu sehen ist, wird das einfallende LASER-Licht in alle Richtungen gestreut. Dieser Prozess findet durch Mehrfachstreuung schon bei geringer Eindringtiefe statt. Da das Licht die Probe damit nicht durchdringen kann, erhält man weder ein definiertes Streuvolumen noch die für statische Lichtstreuemessungen notwendige Durchlichtintensität bzw. Transmission.

Indexmatching

Um dennoch sowohl die Messung des Phasenverhalten als auch die Mikrostrukturuntersuchung dieser hocheffizienten Systeme mittels Licht durchführen zu können, wurde die Brechungsindexdifferenz Δn zwischen Wasser- und Ölphase verringert. Da die Streuintensität quadratisch von dieser Differenz abhängt (Gl. 3.1.1), konnte die Streuintensität dadurch deutlich verringert werden. Das Angleichen der Brechungsindizes wird im Folgenden als „Indexmatching“ bezeichnet.

In dieser Arbeit wurde dabei Glycerin zum Angleichen des Brechungsindex der Wasserphase an den der Ölphase benutzt. Mit Glycerin bleibt, anders als beim Einsatz von NaCl, der nichtionische Charakter des Systems erhalten. Da Glycerin außerdem mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist, kann der Brechungsindex an verschiedene Öle angepasst werden. Es ist anzumerken, dass bei den meisten Ölen beachtliche Mengen Glycerin notwendig sind, um den Brechungsindex von Wasser genügend zu verändern. Außerdem

bleibt bei Verwendung von Glycerin die Drehrichtung des Durchlichtes konstant, was nicht der Fall ist, wenn der Brechungsindex mit chiralen Molekülen wie z.B. Saccharose angepasst wird. Dieser Umstand ist für die Strukturuntersuchung mit statischer Lichtstreuung von Bedeutung. Neben der Änderung der optischen Eigenschaften hat die Zugabe von Glycerin zur Wasserphase vor allem für das Phasenverhalten der Mikroemulsion Konsequenzen.

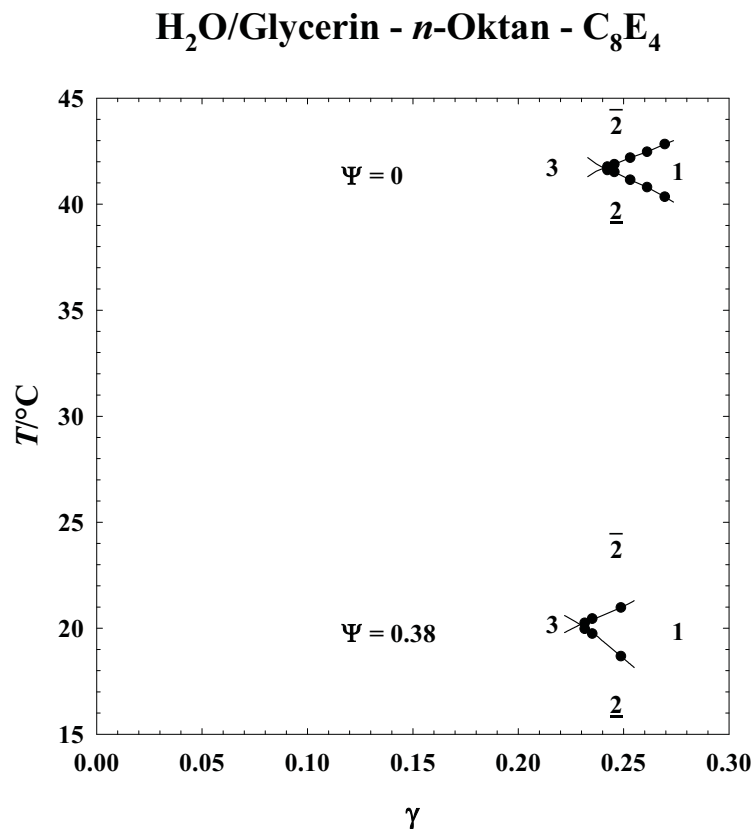


Abb. 3-2: Einfluss von Glycerin auf das Phasenverhalten im System H₂O/Glycerin – *n*-Oktan – C₈E₄. Der Anteil an Glycerin in der Wasser/Glycerin-Mischung wird als ψ bezeichnet. Das Massenverhältnis Öl zu Öl + wässrige Komponente α wurde so gewählt, dass gleiche Volumina ($\phi = 0.50$) der Komponenten vorlagen. Das Phasenverhalten mit H₂O/Glycerin als wässrige Komponente ist zu deutlich tieferen Temperaturen verschoben. Auf der γ -Skala scheint die Mischung auch effizienter, was mit der erhöhten Dichte der Wasserphase zusammenhängt.

Durch seine starke Hydrophilie benötigt das Glycerin zur Solvatisierung Hydratwasser. Um dieses Hydratwasser konkurriert es mit den Ethylenglycoleinheiten des Amphiphils, weshalb das Tensid hydrophober als in reinem Wasser ist. Abb. 3-2 zeigt den Einfluss des Glycerins auf das Phasenverhalten des Systems H₂O/Glycerin – *n*-Oktan – C₈E₄ für $\phi = 0.50$. Wie in der Abbildung zu sehen, wird der Fischschwanz zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Um diesen Einfluss zu kompensieren, wurde das hydrophilere C₈E₄ anstelle von C₈E₃ verwendet. Ein Vergleich mit Abb. 3-1 zeigt, dass der X-Punkt des Systems H₂O/Glycerin – *n*-Oktan – C₈E₄ mit $\psi = 0.38$ ungefähr dem des Systems H₂O – *n*-Oktan – C₈E₃ entspricht.

Neben der Temperaturlage scheint Glycerin in der Wasserphase auch die Effizienz zu steigern, was jedoch lediglich an der Art der Auftragung liegt. Würde man den Volumenbruch des Tensids ϕ_c anstelle des Massenbruchs γ wählen, lägen beide Fische bei gleichen ϕ_c -Werten. Da jedoch das Mischen der Proben über das Einwiegen von Massen erfolgte, wird γ als Ordinate für Untersuchungen des Phasenverhaltens beibehalten.

Abbildung 3-3 zeigt den Einfluss des Polymers im indexgematchten System $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin} - n\text{-Oktan} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ bei $\phi = 0.50$.

$\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin} - n\text{-Oktan} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$

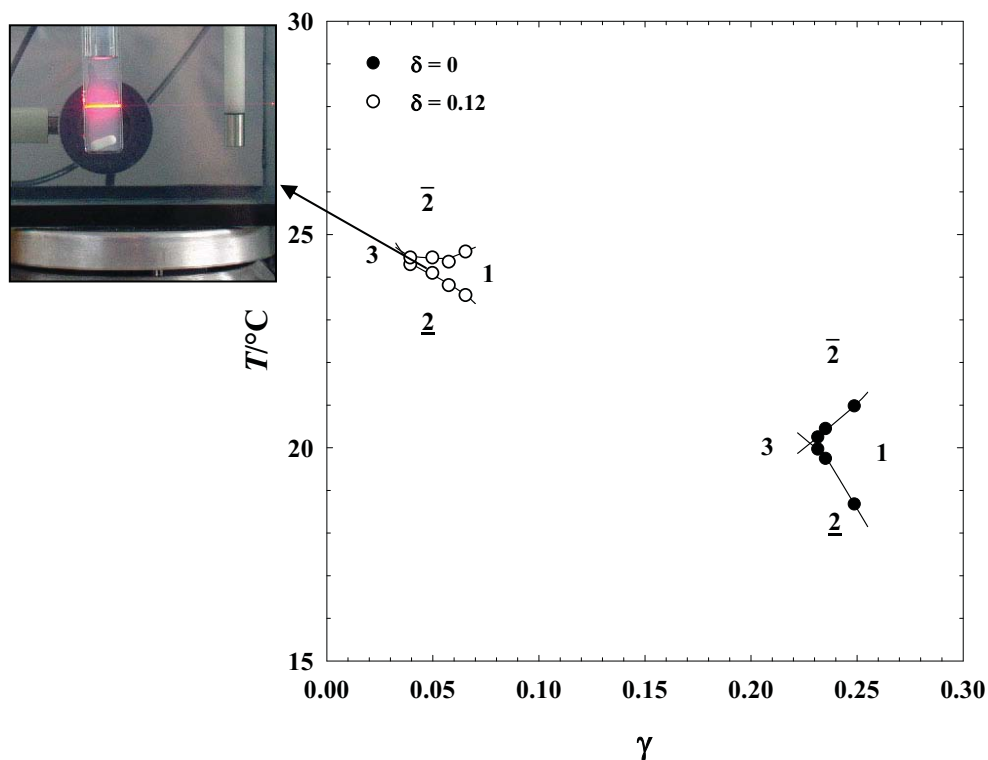


Abb 3-3: Effizienzsteigerung und Indexmatching im System $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin} - n\text{-Oktan} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ für $\psi = 0.38$ und $\phi = 0.50$. Der Fisch mit $\delta = 0.12$ liegt im Vergleich zum System ohne Polymer bei deutlich kleineren γ -Werten und etwas höherer Temperatur. Durch das Angleichen der Brechungsindizes wurde die Streuung der Probe deutlich verringert, so dass der LASER die Probe durchdringen kann.

Wie zu erwarten, steigert das Polymer die Effizienz der Mikroemulsion. So verschiebt sich der X-Punkt von $\gamma = 0.23$ zu $\gamma = 0.03$ und zu höheren Temperaturen, da das Polymer PEP5-PEO5 hydrophiler ist als das Tensid C_8E_4 . Wie im Foto in Abb. 3-3 zu erkennen ist, kann im Gegensatz zu Abbildung 3-1 das LASER-Licht die Probe bei $\gamma \approx 0.03$ durchdringen. Der verbleibende Brechungsindexunterschied beider Phasen macht sich durch die typisch bläuliche Streuung einer effizienten Mikroemulsion bemerkbar. Der Parameter ψ wird im Lauf der Messungen leicht verändert, da im Bereich kleiner γ -Werte eine Effizienzsteigerung

um wenige Prozent eine dramatische Vergrößerung der Domänengröße zur Folge hat. Ein weiterer Punkt ist, dass der Brechungsindex eine Funktion der Temperatur ist und somit von System zu System die Brechungsindexdifferenz über ψ korrigiert werden muss.

Vorsättigung der Phasen

Wie bereits in Abb. 3-3 zu sehen ist, weisen die Phasengrenzen in Systemen, deren Effizienz durch hohe Polymeranteile stark gesteigert ist, keine symmetrische Form auf. Nähert man sich dem X-Punkt an, wird das Phasendiagramm zu höheren Temperaturen hin verzerrt. Abb. 3-4 zeigt den T - γ Schnitt für das $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin} - n\text{-Oktan} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ System mit $\psi = 0.38$ und $\delta = 0.12$ (leere Kreise) und $\delta = 0.15$ (gefüllte Kreise). Wie dort deutlich wird, ist die Verzerrung umso ausgeprägter, je effizienter das System ist, d.h. je höher der Polymergehalt ist.

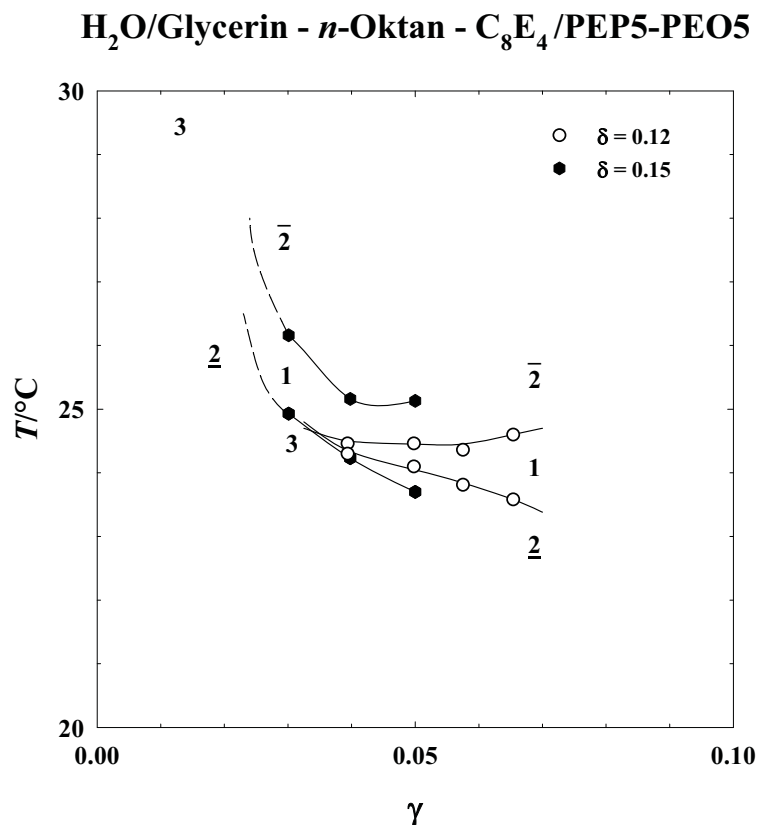


Abb. 3-4: Phasenverhalten bei kleinen γ -Werten im System $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin} - n\text{-Oktan} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ für $\delta = 0.12$ und $\delta = 0.15$. Der Glycerinanteil in der Wasserphase beträgt $\psi = 0.38$, dementsprechend ist $\alpha = 0.392$. Der Fisch mit den leeren Symbolen entspricht dem in Abb. 3-3. Der Grund für die Verzerrung des Fisches ist die Extraktion von Tensid aus der Grenzfläche. Die gestrichelte Linie gibt den erwarteten Verlauf der Phasengrenzen wieder.

Im System mit $\delta = 0.15$ deutet die gestrichelte Linie an, dass es anstatt des X-Punktes mit sich anschließendem Dreiphasengebiet nur einen Einphasenkanal gibt, der mit abnehmenden γ auf der Temperaturskala ansteigt. Der Grund für das Fehlen des Dreiphasengebietes ist vor allem die Extraktion von Tensid aus der Grenzfläche in die Öl- und Wasserdomänen sowie in die Exzessphasen. Dort lösen sich monomer so viele Tensidmoleküle wie durch die cmc ($\gamma_{\text{mon, a}}$, Löslichkeit in Wasser und $\gamma_{\text{mon, b}}$, Löslichkeit im Öl) vorgegeben wird [91-93, 59]. Dieses Tensid fehlt in der internen Grenzschicht. Da sich das Polymer jedoch nicht oder zu nur sehr geringem Anteil in den Exzessphasen löst, ist der Anteil des Polymers in der Grenzschicht δ_i effektiv größer als durch die Einwaage vorgegeben. Außerdem ist der Massenbruch von Tensid und Polymer in der Grenzschicht γ_i kleiner. Mit zunehmender Verdünnung, d.h. abnehmendem γ , wird demnach immer mehr Tensid aus der Grenzfläche extrahiert. Die sich dadurch ergebende Erhöhung von δ_i führt einerseits zu einer immer effizienteren Mikroemulsion, andererseits zu einer Verschiebung des Phasenverhaltens zu höherer Temperatur, da das Polymer PEP5-PEO5 hydrophiler als C_8E_4 ist.

Das Bestreben der Exzessphasen, Tensid aus dem amphiphilen Film zu lösen, kann verhindert werden, indem man sie zuvor monomer mit Tensid absättigt. Dies gelingt durch die Verwendung der aus dem indexgematchten Dreiphasengebiet des Systems ohne Polymer gewonnenen Exzessphasen (die experimentellen Details finden sich in Kap 6.1.1). Bei Proben, die mit monomer abgesättigten Wasser- und Ölphasen hergestellt werden, ist sichergestellt, dass sich das eingewogene Tensid und Polymer vollständig in der Grenzfläche aufhält (zumindest, wenn sich das Polymer nicht in Wasser und Öl löst und es die cmc nicht verändert).

Trägt man dann die Temperatur T gegen den Massenbruch von Tensid + Polymer in der Grenzschicht γ_i auf, so fällt der Fischkopfpunkt γ_0 mit dem Nullpunkt auf der γ_i -Achse zusammen. Durch die Verwendung von vorgesättigten Phasen ist weiterhin δ_i konstant. Für die Nomenklatur werden die abgesättigten Komponenten in eckige Klammern geschrieben, die mit dem Index „ges“ für gesättigt versehen sind. Abb. 3-5 zeigt den T - γ_i Schnitt des monomer gesättigten und indexgematchten $[H_2O/Glycerin]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - C_8E_4/PEP5\text{-PEO5}$ Systems mit $\phi = 0.50$ und $\psi = 0.42$ für $\delta_i = 0.12$ und $\delta_i = 0.20$.

[H₂O/Glycerin]_{ges} - [n-Oktan]_{ges} - C₈E₄/PEP5-PEO5

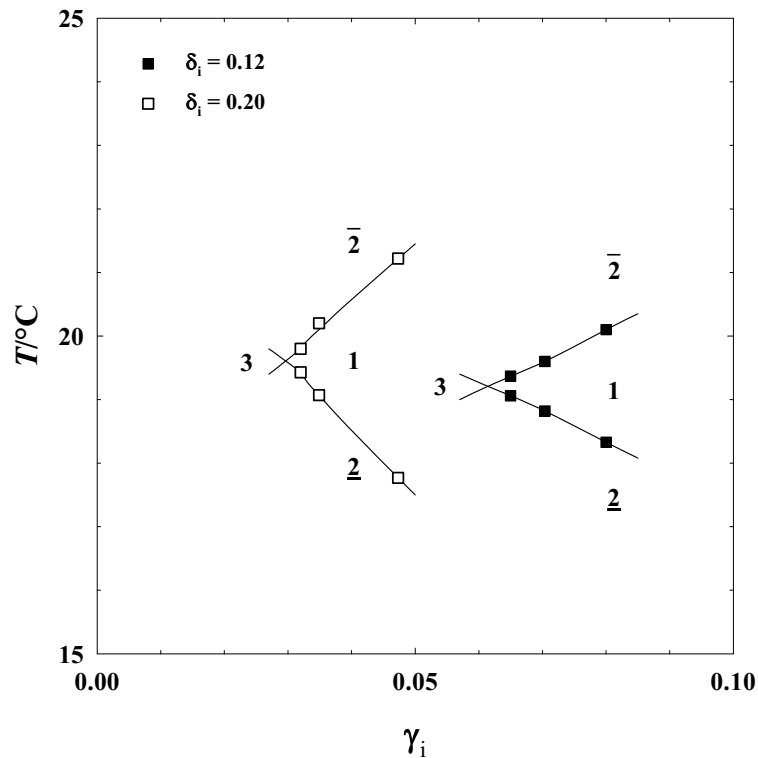


Abb. 3-5: Phasenverhalten im monomer abgesättigten System [H₂O/Glycerin]_{ges} - [n-Oktan]_{ges} - C₈E₄/PEP5-PEO5. Die Messungen erfolgten bei $\delta_i = 0.12$ und $\delta_i = 0.20$. Um die Transparenz der Mikroemulsion zu erhöhen, wurde gleichzeitig der Brechungsindexunterschied über eine Erhöhung von $\psi = 0.38$ auf $\psi = 0.42$ verkleinert. Es ist zu sehen, dass die Phasengrenzen wieder den gewohnten symmetrischen Verlauf haben. Die Effizienz ist geringer als im ungesättigten System, weil hier der Anteil an Polymer in der Grenzschicht δ_i konstant bleibt, während er in den ungesättigten Systemen mit fallendem γ zunimmt.

In der T - γ_i Auftragung sind die Einphasengebiete symmetrisch zum X-Punkt. Der X-Punkt des Systems bei $\delta_i = 0.12$ liegt bei $\tilde{\gamma}_i = 0.059$. Mit steigendem δ_i auf $\delta_i = 0.20$ verschiebt sich der X-Punkt auf $\tilde{\gamma}_i = 0.030$ und zu etwas höheren Temperaturen. Diese geringe Erhöhung von \tilde{T} ist dabei ein direktes Maß für den gegenüber C₈E₄ leicht hydrophileren Charakter des Blockcopolymer PEP5-PEO5. Weiterhin nimmt die Steilheit der Phasengrenzen mit steigendem δ_i zu.

Mit diesem „Rüstzeug“ an experimentellen Vorbedingungen (Brechungsindexgleich mit Glycerin und monomere Absättigung der Wasser- und Ölphase) ist es nun möglich, Systeme mit höherem Polymergehalt δ_i in der Tensidmischung bei noch kleineren Tensidmassenbrüchen γ_i , d.h. noch größeren Strukturen, mittels Licht zu untersuchen. Ab einem $\gamma_i < 0.025$ ist mit Domänengrößen zu rechnen, die im Größenbereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegen. Eine geeignete Methode, derartige Strukturen zu untersuchen, ist die statische Lichtstreuung (SLS). Mikroemulsionen, die in diesen Bereich vordringen, werden im Folgenden als hocheffizient bezeichnet.

[H₂O/Glycerin]_{ges} - [n-Oktan]_{ges} - C₈E₄/PEP5-PEO5

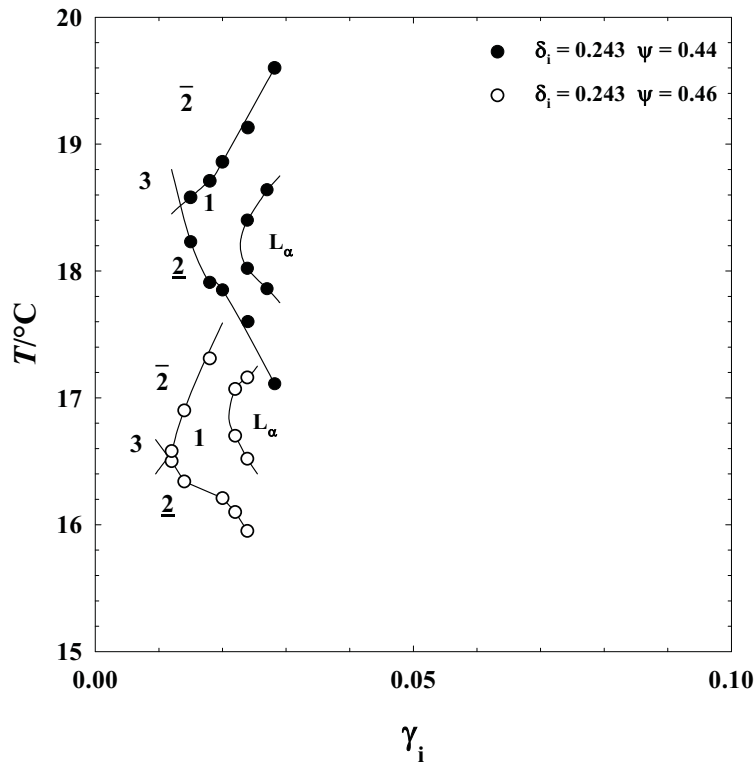


Abb. 3-6: Phasenverhalten des hocheffizienten indexgematchten Systems [H₂O/Glycerin]_{ges} – [n-Oktan]_{ges} – C₈E₄/PEP5-PEO5. Der Polymeranteil in der Tensidmischung beträgt $\delta_i = 0.243$. Das System wurde bezüglich des Brechungsindexunterschieds weiter optimiert. Wie zu erwarten liegt der Fisch mit $\psi = 0.46$ ca. 2°C tiefer als der Vergleichbare mit $\psi = 0.44$. In beiden Systemen tritt eine hochverdünnte lamellare Phase (L_α -Phase) auf.

Das Phasenverhalten der hocheffizienten Systeme [H₂O/Glycerin]_{ges} – [n-Oktan]_{ges} – C₈E₄/PEP5-PEO5 mit $\delta_i = 0.243$ ist für $\psi = 0.44$ und $\psi = 0.46$ in Abb. 3-6 dargestellt. Wie dort zu sehen ist, verschiebt sich der X-Punkt durch die Erhöhung von δ_i zu noch kleineren γ_i -Werten. Damit kann im Vergleich zum System mit $\delta_i = 0.20$ mehr als das doppelte Volumen, d.h. 99% an Wasser- und Ölphase mit nur 1% an Amphiphil, solubilisiert werden. Dies führt zu einem Anstieg der Domänengröße, die eine Erhöhung der Streuintensität um ein Vielfaches nach sich zieht (Gleichung 3.1.1). Daher wurde der Brechungsindex der Wasserphase noch weiter an den der Ölphase angeglichen und $\psi = 0.44$ auf $\psi = 0.46$ erhöht. Wie zu erwarten liegt der Fisch mit höherem Glycerinanteil in der Wasserphase bei niedrigeren Temperaturen.

Ein zu starkes Angleichen der Brechungsindizes zieht aber auch Probleme in der Bestimmung des Phasenverhaltens mit sich. Die Mikroemulsionsphase ist zwar transparent und gut detektierbar, jedoch vom Zweiphasengebiet nicht mehr klar abzugrenzen. Wegen der angeglichenen Brechungsindizes kommt es beim Übergang vom Einphasen- ins Zweiphasengebiet nicht mehr zu der charakteristischen Trübung. Deswegen wurde die

Einphasigkeit einer Probe erst festgestellt, wenn sich nach ca. 20 h keine Exzessphasen bildeten. Somit ist die Temperaturintervallschachtelung, mit der die Phasengrenzen bestimmt werden, in hocheffizienten Systemen zeitaufwendig. Hinzu kommt, dass Systeme mit hoher Effizienz eine langsamere Kinetik aufweisen [94].

Durch die Anisotropie ist hingegen die Existenz der L_α -Phase deutlich einfacher zu bestimmen. Sie dehnt sich in diesen hocheffizienten Systemen, wie in Abb. 3-6 zu sehen ist, bis zu $\gamma_i \approx 0.022$ aus. Zudem ist sie für die leichte „Ausbeulung“ der $2 \rightarrow 1$ Phasengrenze des Fisches verantwortlich. Der Beschreibung und Untersuchung dieser Phase widmet sich das Kapitel 3.2 „*Giant lamellar phases*“.

Um die Domänengröße weiter zu vergrößern und zu einem breiteren Temperaturintervall im hocheffizienten Bereich zu gelangen, wurde der Polymeranteil im amphiphilen Film auf $\delta_i = 0.30$ gesteigert. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 3-7 gezeigt.

[H₂O/Glycerin]_{ges} - [n-Oktan]_{ges} - C₈E₄/PEP5-PEO5

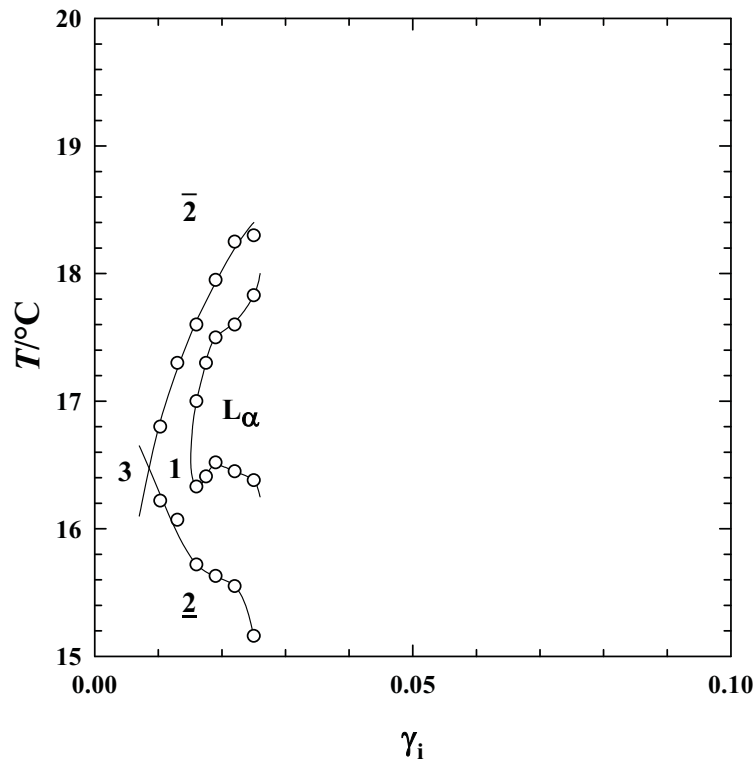


Abb. 3-7: T - γ_i Schnitt im System [H₂O/Glycerin]_{ges} - [n-Oktan]_{ges} - C₈E₄/PEP5-PEO5 mit $\psi = 0.46$, $\alpha = 0.397$ und $\delta_i = 0.30$. Die Effizienz des Systems hat sich weiter erhöht und die Temperaturlage des Fisches hat sich kaum geändert. Hauptunterschied zu dem System mit $\delta_i = 0.243$ ist die zunehmende Ausdehnung der L_α -Phase. Sie verschiebt sich zu immer kleineren γ_i -Werten und verdrängt die bikontinuierliche Mikroemulsion.

Wie dort zu sehen ist, steigt die Effizienz weiter an, d.h. der X-Punkt liegt bei $\tilde{\gamma}_i = 0.0085$. Das Ziel, die einphasige bikontinuierliche Mikroemulsion über ein breiteres Temperaturintervall zu stabilisieren, um Lichtstremessungen auch bei kleinen γ_i vorzunehmen, konnte realisiert werden. Allerdings geht die Erhöhung von δ_i auf Kosten der Ausdehnung der bikontinuierlichen Mikroemulsion, so dass der Bereich der lamellaren Phase immer größer wird. Abb. 3-8 fasst die Ergebnisse des Phasenverhaltens für das System [H₂O/Glycerin]_{ges} - [n-Oktan]_{ges} - C₈E₄/PEP5-PEO5 noch einmal zusammen. Dort ist der für den Aufbau der internen Grenzfläche nötige Amphiphilmassenanteil am X-Punkt (ungefüllte Symbole) und die Spitze der lamellaren Phase (gefüllte Symbole) gegen δ_i aufgetragen.

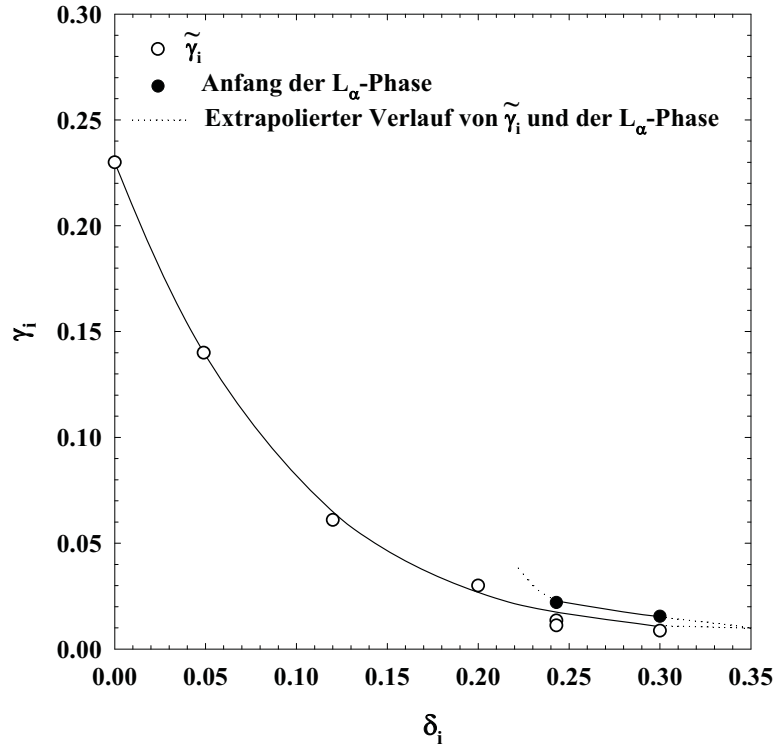


Abb. 3-8: Der Amphiphilmassenanteil am X-Punkt γ_i (leere Symbole) und die Spitze der lamellaren Phase (gefüllte Symbole) in Abhängigkeit von δ_i im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$. Es ist zu erkennen, dass bis zu einem $\delta_i = 0.12$ ein nahezu linearer Zusammenhang besteht. Nach einer Erhöhung der Polymerkonzentration in der Grenzschicht von $\delta_i = 0.12$ auf $\delta_i = 0.25$ flacht der Verlauf der Effizienzsteigerung ab und die L_α -Phase dringt in den hochverdünnten Bereich vor. Bei weiterer Erhöhung des Polymeranteils auf $\delta_i = 0.30$ ist die Effizienzzunahme nur noch marginal und die Spitze der lamellaren Phase nähert sich dem X-Punkt stark an.

Wie in Abb. 3-8 zu sehen ist, nimmt die Effizienz des Systems bis zu einem $\delta_i = 0.12$ zunächst linear zu, anschließend flacht der Verlauf bis zu einem $\delta_i = 0.25$ deutlich ab. Ab einem Polymeranteil von $\delta_i = 0.25$ schiebt sich die lamellare Phase bis in den hochverdünnten Bereich vor. Eine weitere Steigerung des Polymergehalts auf $\delta_i = 0.30$ bewirkt nur noch eine schwache Effizienzsteigerung und die Spitze der L_α -Phase reicht nahe an den X-Punkt heran. Wird der Polymergehalt weiter gesteigert, „kollabiert“ die Probe, d.h. an ihr sind keine weiteren Messungen möglich, sie ist über einen großen Temperaturbereich zweiphasig und Phasenübergänge lassen sich nicht mehr erkennen. Somit ist mit den Komponenten dieses Systems die Grenze der zu erreichenden Effizienz erreicht.

3.1.1.2 Weitere hocheffiziente Systeme

In Kapitel 3.1.1.1 wurde die Vorgehensweise erläutert, wie hocheffiziente Mikroemulsionen im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ hergestellt und untersucht werden können. Im Folgenden wird diese Vorgehensweise auf andere Systeme unter Beachtung ihrer speziellen Eigenschaften übertragen.

Zunächst wird die Effizienzsteigerung der Polymermischung PEP5-PEO15/PEP15-PEO5 am „Basissystem“ $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4$ getestet. Anschließend wird gezeigt, wie ein System konzipiert sein muss, um auch sehr große Polymere wie PEP60-PEO60 zur Effizienzsteigerung nutzen zu können. Abschließend wird das Tensid C_8E_4 durch eine Mischung aus einem Zuckertensid und einem Cotensid ersetzt. Als Polymer wird PEP5-PEO5 beibehalten.

$[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO15/PEP15-PEO5}$

Ausgehend von dem in Kap. 3.1.1.1 entwickelten Basissystem wird die effizienzsteigernde Wirkung der Polymermischung PEP5-PEO15/PEP15-PEO5 untersucht. Ziel war es, die lamellare Phase durch die Mischung von Polymeren mit unterschiedlicher Blockgröße bzw. Hydrophilie zu Gunsten der bikontinuierlichen Mikroemulsion zu unterdrücken.

Erste Messungen haben gezeigt, dass nicht nur die Effizienzsteigerung sondern auch die Größe und Struktur des Polymers mit der Ausbildung der lamellaren Phase zusammenhängen. So kann man durch Mischung zweier Polymere die L_α -Phase in effizienzgesteigerten Systemen unterdrücken. In den Untersuchungen dieser Arbeit wurden die beiden Blockcopolymere PEP5-PEO15 und PEP15-PEO5 gewählt, um eine ausgewogene hydrophil-hydrophobe Nettobilanz zu erhalten. Ein weiterer Grund ist, dass die unterschiedlichen Polymere jeweils versuchen, den amphiphilen Film entsprechend ihrer Hydrophilie zur entgegengesetzten Seite hin zu deformieren und auf diese Weise die Ausbildung eines lamellaren Tensidfilms zu unterdrücken. Für die Messungen wurden die Phasen wiederum vorgesättigt. Aufgrund der veränderten Polymerkomponente wurde der Glycerinanteil in der Wasserphase auf $\psi = 0.42$ reduziert. Der erhaltene $T-\gamma_i$ Schnitt für $\delta_i = 0.175$ ist in Abb. 3-9 gezeigt.

[H₂O/Glycerin]_{ges} - [n-Oktan]_{ges} - C₈E₄/PEP5-PEO15/PEP15-PEO5

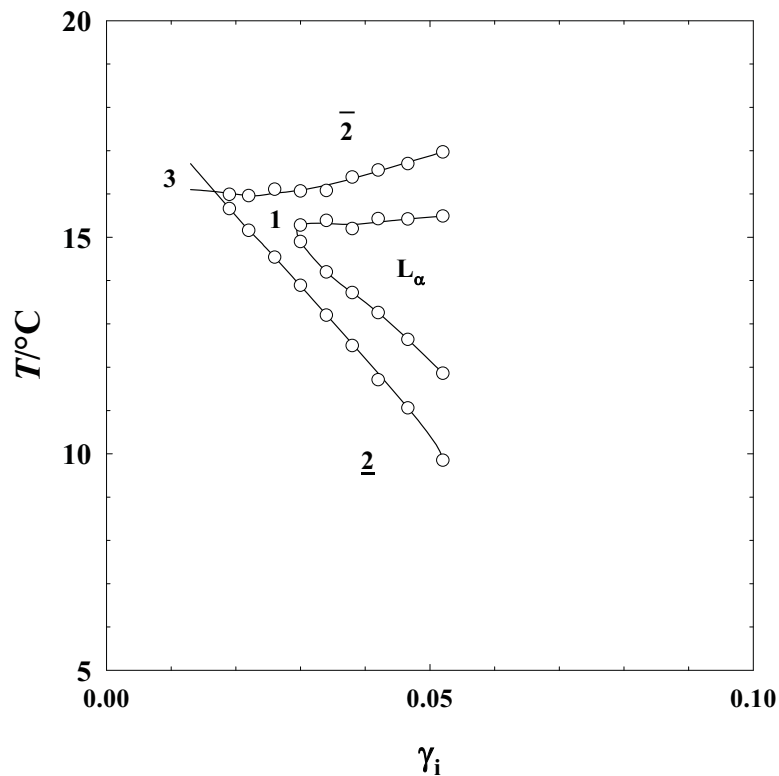


Abb. 3-9: T - γ_i Schnitt im System [H₂O/Glycerin]_{ges} – [n-Oktan]_{ges} – C₈E₄/PEP5-PEO15/PEP15-PEO5. Das Massenverhältnis zwischen den beiden Polymeren ist 1:1. Der Gesamtpolymergehalt ist $\delta_i = 0.175$. Um den Effekt des Polymeren auf die Temperaturlage auszugleichen, wurde der Anteil an Glycerin in der Wasserphase auf $\psi = 0.42$ reduziert, daraus resultiert $\alpha = 0.389$. Wasser- und Ölphase wurden monomer mit Tensid im polymerfreien System abgesättigt. Der X-Punkt liegt bei $\tilde{\gamma}_i = 0.0165$; eine lamellare Phase bildet sich für $\gamma_i > 0.03$.

Der Massenbruch der Amphiphile in der internen Grenzfläche am X-Punkt liegt in diesem System bei $\tilde{\gamma}_i = 0.0165$. Das System ist also hocheffizient. Die leichte Schräglage, die der Fischschwanz in Abb. 3-9 aufweist, könnte z.B. über die nicht ganz korrekte Absättigung der Exzessphasen erklärt werden. Da die Absättigung im polymerfreien System erfolgt, findet sie bei höheren Temperaturen statt als bei einer Absättigung im polymerhaltigen System (vgl. Abb. 3-5). Da die monomere Löslichkeit im Öl mit der Erhöhung der Temperatur ansteigt, ist die Ölphase bei der Temperaturlage des polymerhaltigen Fisches „übersättigt“. Überschüssiges Tensid wandert in die amphiphile Grenzschicht, um die temperaturbedingte Übersättigung der Wasser- und Ölphase auszugleichen.

Die Existenz der L_α -Phase konnte innerhalb des Fischschwanzes durch Einsatz der Polymermischung leicht zu größeren γ_i -Werten verschoben werden (vgl. Abb. 3-6). Doch ist zu erwarten, dass sich die L_α -Phase, wenn sie einmal gebildet wurde, schnell mit gesteigertem Polymeranteil zu kleineren γ_i -Werten ausdehnt.

Für dieses System lässt sich sagen, dass der Austausch des Blockcopolymers PEP5-PEO5 gegen die Polymermischung PEP5-PEO15/PEP15-PEO5 ebenfalls zu einer hocheffizienten Mikroemulsion führt. Die Mischung der Polymere verschiebt die Temperaturlage des Fisches im Vergleich zum Basissystem zu niedrigeren Temperaturen. Dieser Effekt kann mit der Variation des Verhältnisses zwischen den Polymeren zu Gunsten des hydrophileren ausgeglichen werden. Da dies in der vorliegenden Arbeit nicht der Fall war, wurde aufgrund der unkorrekten Absättigung der Exzessphasen Extraktionseffekte beobachtet. Auf der anderen Seite „bremst“ die Polymermischung das Vorwärtstreben der L_{α} -Phase ab, kann sie aber nicht verhindern.

[H₂O/Glycerin]_{ges} – [*n*-Hexan]_{ges} – C₁₂E₆/PEP60-PEO60

Im folgenden System wird *n*-Hexan anstelle von *n*-Oktan, das Tensid C₁₂E₆ und das Blockcopolymer PEP60-PEO60 verwendet. Der Auswahl der Komponenten lag das Ziel zugrunde, ein möglichst großes bikontinuierliches Einphasengebiet im Bereich der hocheffizienten Mikroemulsion zu erhalten. Der Wechsel von C₈E₄ zum effizienteren C₁₂E₆ begründet sich in der maximal möglichen Mikrostrukturgröße der Ausgangsmikroemulsion und dem Vermögen, das nun sehr viel größere Polymer in die Mikrostruktur einbauen zu können. Als Ölkomponente wurde *n*-Hexan gewählt, um das Phasenverhalten zu niedrigeren Temperaturen zu verschieben. Mit einem kürzeren Kohlenwasserstoff als Ölkomponente ist auch der Brechungsindexunterschied zwischen Wasser und Öl kleiner, weshalb der Anteil von Glycerin in der wässrigen Phase auf einen Wert von $\psi = 0.32$ eingestellt werden musste. Die zur Probenpräparation verwendeten Wasser- und Ölphasen wurden wiederum aus dem System ohne Polymer gewonnen. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 3-10 dargestellt.

[H₂O/Glycerin]_{ges} - [n-Hexan]_{ges} - C₁₂E₆/PEP60-PEO60

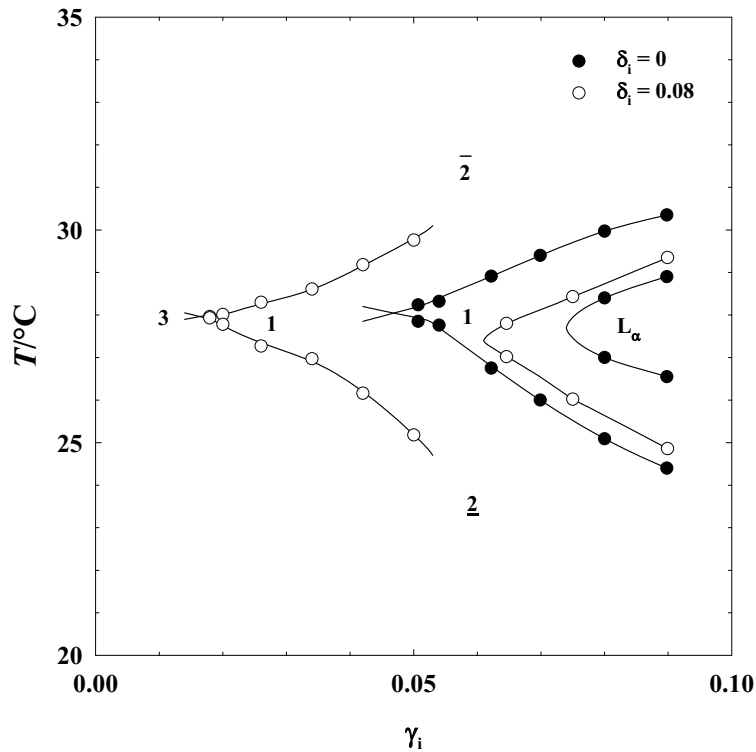


Abb. 3-10: T - γ_i Schnitt im System [H₂O/Glycerin]_{ges} - [n-Hexan]_{ges} - C₁₂E₆/PEP60-PEO60 bei $\phi = 0.50$ und $\delta_i = 0$ (schwarze Kreise) und $\delta_i = 0.08$ (leere Kreise). Der Glycerinanteil in der Wasserphase konnte aufgrund des geringeren Brechungsindex von n -Hexan auf $\psi = 0.32$ abgesenkt werden. Der Massenanteil an n -Hexan für gleiche Volumina an Wasser- und Ölphase betrug $\alpha = 0.379$. Der Ersatz geringer Mengen Tensids durch PEP60-PEO60 führt in diesem System zu einer dramatischen Steigerung der Effizienz, jedoch nur zu einer geringen Verschiebung der L_α -Phase.

Durch die Kombination des langkettigen Tensids mit dem extrem großen Polymer konnte die Effizienz selbst bei kleinen δ_i -Werten in den Bereich der hocheffizienten Mikroemulsionen gesteigert werden. Die L_α -Phase rückt nur leicht zu kleineren γ_i -Werten. So verschiebt sich der X-Punkt von $\delta_i = 0$ auf $\delta_i = 0.08$ von $\tilde{\gamma}_i = 0.048$ auf $\tilde{\gamma}_i = 0.016$. Durch diese Effizienzsteigerung konnte ein Phasendiagramm realisiert werden, das in einem weiten Bereich von $0.016 < \gamma_i < 0.060$ eine bikontinuierlich strukturierte Mikroemulsion aufweist.

An dieser Stelle soll noch einmal erwähnt werden, dass ein weiter bikontinuierlicher Mikroemulsionsbereich bei geringen γ_i -Werten vor der Entdeckung des Polymereffektes durch die Verwendung langkettiger, niedermolekularer Tenside nur schwer zu verwirklichen war (siehe Grundlagen). Grund hierfür ist, dass die Vergrößerung der niedermolekularen Tenside nicht nur eine Effizienzsteigerung sondern automatisch eine starke Ausdehnung der lamellaren Phase zur Folge hat.

[H₂O/Glycerin]_{ges} - [n-Hexan]_{ges} - C₁₂E₆/PEP60-PEO60

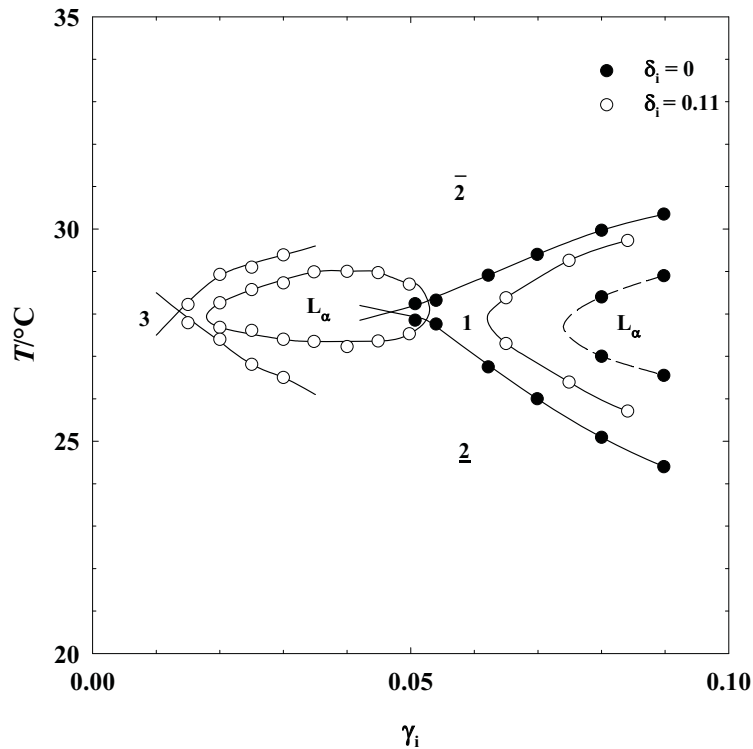


Abb. 3-11: Die Auswirkung der weiteren Erhöhung des Polymergehalts auf $\delta_i = 0.11$ im System [H₂O/Glycerin]_{ges} – [n-Hexan]_{ges} – C₁₂E₆/PEP60-PEO60. Die Parameter $\alpha = 0.379$ und $\psi = 0.32$ wurden konstant gehalten. Die Erhöhung des δ_i -Wertes hat drastische Auswirkungen auf das Phasenverhalten. Der X-Punkt verschiebt sich nur leicht zu geringeren Werten, dafür dringt eine große lamellare Insel in den Bereich der hocheffizienten Mikroemulsion vor.

Abb. 3-11 zeigt, dass auch in den polymerhaltigen Systemen der Ausdehnungsbereich der lamellaren Phase dramatisch zunimmt, wenn der Anteil des Polymers in der Grenzfläche zu groß gewählt wird. Wie in der Abb. 3-11 zu sehen ist, taucht bei einem $\delta_i = 0.11$ neben einer weiteren Effizienzerhöhung eine breite lamellare Insel auf, die von dem hinteren lamellaren Gebiet durch ein bikontinuierliches Gebiet getrennt ist. Dabei zeigt die vordere L_α -Phase bei Bestrahlung mit weißem Licht unter unterschiedlichen Winkeln *Bragg*-Reflexe (die der Phase den namen Schiller-Phasen [95] einbrachten), wie sie auch innerhalb der hochverdünnten L_α -Phase im System C₈E₄/PEP5-PEO5 beobachtet werden können. Dieser Bereich des Phasendiagramms wird im Kap. 3.2 unter dem Titel „Giant lamellar Phases“ eingehend behandelt.

Sämtliche Ergebnisse der Messungen können bei diesem System zusammengefasst werden, indem man neben den X-Punkten auch den jeweiligen Anfangspunkt der L_α -Phase in einem γ_i - δ_i Plot aufträgt. Für $\delta_i = 0.11$ kommen noch zwei weitere Werte hinzu, der γ_i -Wert,

bei dem die lamellare Insel beginnt, und der, bei dem sie endet. Diese Darstellung ist in Abb. 3-12 gezeigt.

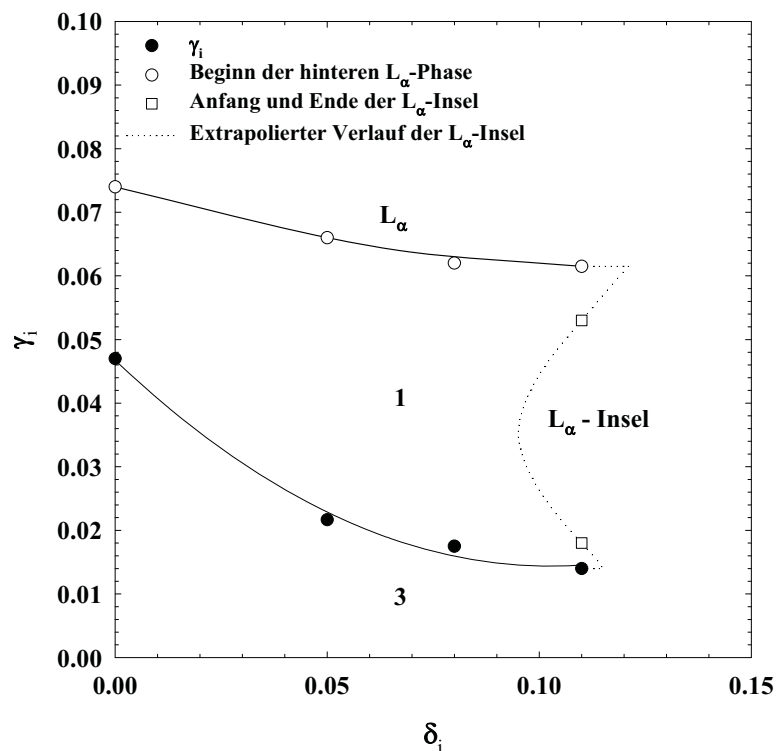


Abb. 3-12: X-Punkte (volle Kreise), Lage der hinteren L_α -Phase (leere Kreise) und Auftreten der lamellaren Insel (leere Quadrate) im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$ bei $\phi = 0.50$ und $\psi = 0.32$. Es ist zu erkennen, dass sich die X-Punkte anfangs mit wachsendem δ_i schneller zu kleineren γ_i -Werten verschieben als die L_α -Phase. Dieser Trend wird durch das Auftreten der lamellaren Insel gestoppt.

Es ist zu sehen, dass die X-Punkte mit ansteigendem δ_i schneller als die L_α -Phase zu kleineren γ_i -Werten verschoben werden. Dadurch verbreitert sich der Bereich der einphasigen bikontinuierlichen Mikroemulsion. Ab einem $\delta_i = 0.08$ läuft die Effizienzsteigerung parallel zur L_α -Phase, bis die bikontinuierliche Mikroemulsion von einer sich schnell ausbreitenden lamellaren Insel geteilt und verdrängt wird. Hier liegt die Grenze der Effizienzsteigerung für dieses System. Dabei ist der Tensid plus Polymer Massenbruch, bei dem die lamellare Phase erscheint, stark von der Größe des Polymers abhängig. Während sie im PEP5-PEO5 System bei einem $\gamma_i \approx 0.11$ erscheint, liegt sie im PEP10-PEO10 System bei $\gamma_i \approx 0.08$ [96]. In dem hier untersuchten System mit PEP60-PEO60 verschiebt sich dieser Wert sogar auf $\gamma_i \approx 0.035$.

H₂O/Glycerin – *n*-Oktan – C₈G₁/1-Oktanol/PEP5-PEO5

Für die praktische Anwendung eines Systems ist nicht nur die Effizienz ausschlaggebend sondern auch die Breite des Temperaturintervalls, in dem die hocheffiziente Mikroemulsion stabil ist. Deswegen wurde das nichtionische Zuckertensid *n*-Oktyl- β -D-glucopyranosid C₈G₁ anstatt des Tensides C₈E₄ verwendet. Mikroemulsionen mit Zuckertensiden zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass sie temperaturinsensitiv sind. Dies führt allerdings dazu, dass die Krümmung des amphiphilen Films über eine Cotensid eingestellt werden muss. Eine weitere Eigenschaft, die C₈G₁ für die Darstellung hocheffizienter Mikroemulsionen auszeichnet, ist dessen geringe monomere Löslichkeit insbesondere in der Ölphase. Somit besteht die Hoffnung, auf die monomere Absättigung der zu verwendenden Wasser- und Ölphase in diesem System verzichten zu können.

Eine ausführliche Beschreibung des Phasenverhaltens und der Zusammensetzung der internen Grenzfläche des Systems ohne Glycerin und Polymer H₂O – *n*-Oktan – C₈G₁/1-Oktanol findet sich in der Literatur [59]. Das hier untersuchte System setzt sich aus sechs Substanzen zusammen, wobei Wasser mit Glycerin die hydrophile Komponente und C₈G₁ mit PEP5-PEO5 die Tensidkomponente bildet. Wie in den Grundlagen (Kap. 2.1.2) aufgeführt, dient in diesem System der Anteil an 1-Oktanol in der internen Grenzfläche als Einstellfaktor für die Krümmung des amphiphilen Films. Somit „erkauft“ man sich den Verzicht auf die monomere Tensidabsättigung von Wasser- und Ölphase mit einer konzentrationsabhängigen und deswegen irreversiblen Einstellung der Krümmung des amphiphilen Films. Die Möglichkeit den Phasenzustand unter konstanter Zusammensetzung zu variieren ist hier nur bedingt mit dem Parameter Temperatur gegeben.

In diesem System ist γ wiederum der Massenanteil der Tensidkomponente C₈G₁/1-Oktanol/PEP5-PEO5 in der Gesamtmischung. Der Massenanteil an 1-Oktanol zur Gesamttensidmenge C₈G₁/1-Oktanol/PEP5-PEO5 wird als Abszisse aufgetragen. Da durch die Konzentration an 1-Oktanol in der internen Grenzfläche die Krümmung des amphiphilen Films variiert wird, entspricht sie dem Parameter Temperatur im C_iE_j-System. Dementsprechend wird das Phasenverhalten hier in einem Massenanteil an 1-Oktanol zur Gesamttensidmenge vs. γ Plott (vgl. Kap. 2.1.2.2 Abb. 2-6) bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\phi = 0.50$ dargestellt. Um den Polymeranteil als Funktion von der Konzentration an 1-Oktanol konstant zu halten, wurde der Massenanteil von Polymer δ auf die Masse von C₈G₁ und Polymer bezogen.

Erste Versuche, hinsichtlich der effizienzsteigernden Wirkung des amphiphilen Blockcopolymers PEP5-PEO5 in diesem System, wurden von *Jakobs et al.* [31] erfolgreich durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden fortgeführt und sind in Abb. 3-13 dargestellt.

H₂O/Glycerin - *n*-Oktan - C₈G₁/1-Oktan/PEP5-PEO5

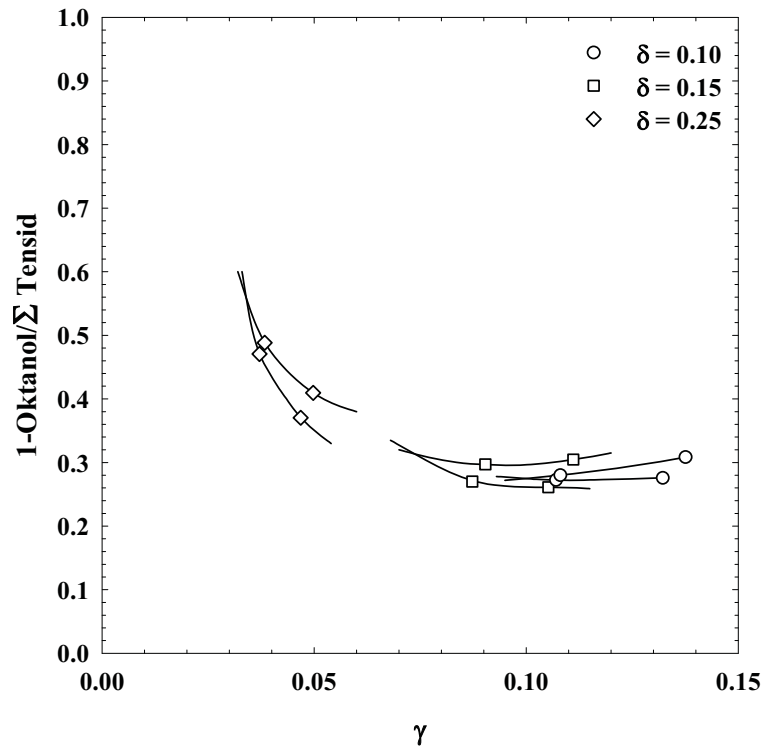


Abb. 3-13: Phasenverhalten im ungesättigten System H₂O/Glycerin – *n*-Oktan – C₈G₁/1-Oktan/PEP5-PEO5 bei $\phi = 0.50$ und $T = 25.0^\circ\text{C}$. Der Glycerinanteil wurde auf $\psi = 0.46$ eingestellt. Somit ergibt sich ein $\alpha = 0.392$. Die Ersetzung des Tensids durch das Blockcopolymer führt auch in diesem System zur Effizienzsteigerung. Mit steigender Effizienz verzerrt sich der Fisch hin zu höheren 1-Oktanol Konzentrationen.

Wie in Abb. 3-13 zu ist sehen führt auch der Ersatz des Zuckertensids C₈G₁ durch das Polymer zu einer erheblichen Effizienzsteigerung. Mit steigender Effizienz verzerrt sich der X-Punkt hin zu höheren 1-Oktanol Konzentrationen, was auf die hohe Löslichkeit von 1-Oktanol in der Ölphase zurückzuführen ist.

Der X-Punkt liegt bei $\gamma \approx 0.03$. Allerdings gibt dieses γ nur bedingt Aufschluss über die Effizienz des Systems, da sich der Großteil des eingesetzten 1-Oktanols nicht in der Grenzfläche aufhält. Hierfür ist ein Schnitt durch den isothermen Phasentetraeder bei konstanter Temperatur $T = 25.0^\circ\text{C}$ und $\phi = 0.50$ besser geeignet. Dabei wird der Massenbruch an Tensid und Polymer in der Gesamtmischung Γ als Ordinate aufgetragen. Als Abszisse dient der Massenanteil an 1-Oktanol in der Gesamtmischung Δ . Diese Achse ist aufgrund der Geometrie des Tetraeders schräg eingetragen (Details [59]). Um die Effizienz des Systems

mit $\delta = 0.25$ besser beurteilen zu können, wird dieser Fisch nochmals in einem quarternären Schnitt als Γ - Δ Plot dargestellt.

H₂O/Glycerin - *n*-Oktan - C₈G₁/PEP5-PEO5/1-Oktan

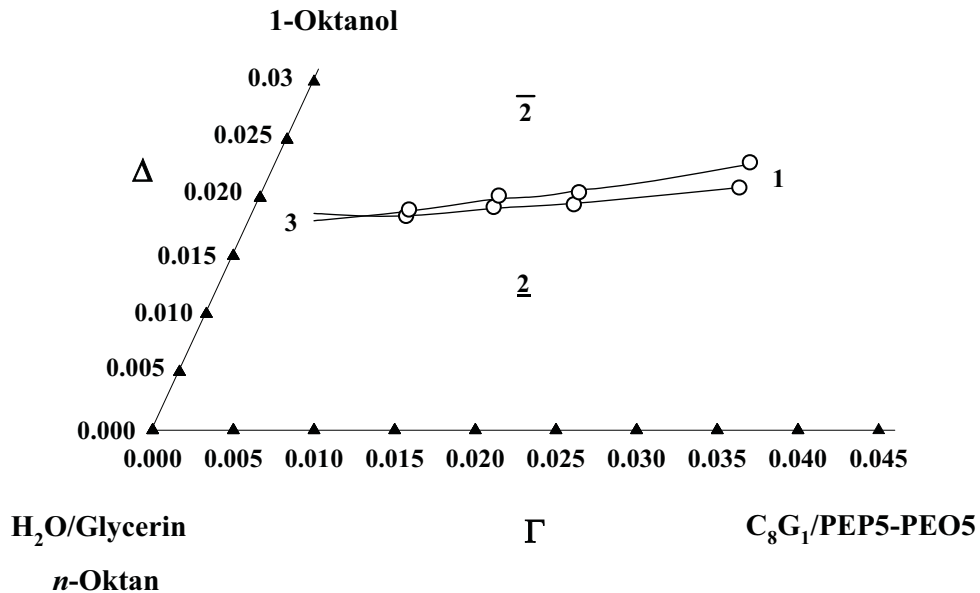


Abb. 3-14: Wiederholte Darstellung des Phasenverhaltens im ungesättigten System H₂O/Glycerin – *n*-Oktan – C₈G₁/1-Oktan/PEP5-PEO5 bei $\delta = 0.25$ und $\phi = 0.50$. Der Glycerinanteil wurde auf $\psi = 0.46$ eingestellt, die Messung erfolgte isotherm bei $T = 25.0^\circ\text{C}$. Aus dieser Abbildung ist direkt ersichtlich, dass extrem wenig Amphiphil benötigt wird, um eine einphasige Mikroemulsion herzustellen.

Wie in dieser Auftragung gut zu erkennen ist, stößt man auch in diesem System bei einem $\delta = 0.25$ in den Bereich der hocheffizienten Mikroemulsion vor. Berücksichtigt man die Löslichkeit von C₈G₁ in H₂O und 1-Oktanol in der Ölkomponente, so ergibt sich ein $\tilde{\gamma}_1 \approx 0.012$. Dies wird in Kap. 6.1.2 (Abb. 6-6) mit einer Streukurve belegt. Problematisch ist bei diesem System auch die Einstellung des Brechungsindexunterschiedes zwischen Wasser- und Ölphase. Er hängt hier nicht nur vom Glycerinanteil ψ der Wasserphase ab sondern wird zusätzlich von dem im Öl gelösten 1-Oktanol beeinflusst. Daher wurde bei der weiteren Erhöhung auf $\delta = 0.3$ der Glycerinanteil $\psi = 0.48$ gesetzt. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 3-15 gezeigt.

H₂O/Glycerin - *n*-Oktan - C₈G₁/PEP5-PEO5/1-Oktan

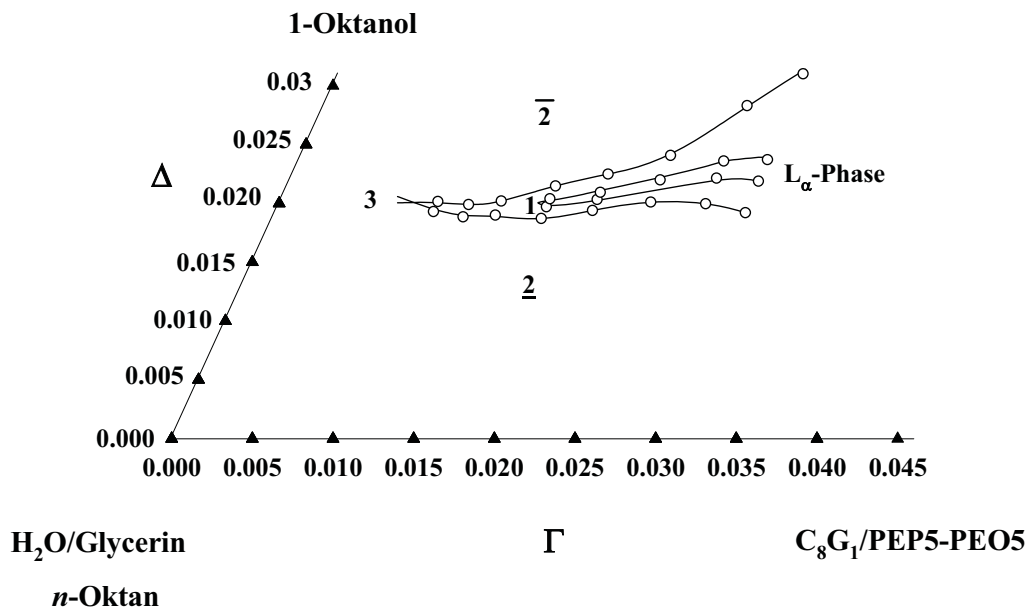


Abb. 3-15: Messung der Fisches für $\delta = 0.3$ und $T = 25.0^\circ\text{C}$ im System H₂O/Glycerin – *n*-Oktan – C₈G₁/1-Oktan/PEP5-PEO5. Wegen der Löslichkeit von *n*-Oktan im Öl und der somit einhergehenden Erhöhung des Brechungsindex der Ölphase wurde auch der Brechungsindex der Wasserphase auf $\psi = 0.48$ angehoben. Eine weitere Effizienzsteigerung und somit eine Verschiebung des X-Punktes zu geringeren Werten von Γ ließ sich nicht erreichen. Anstelle dessen findet sich eine ausgedehnte L_α-Phase, die zu einer Verbreiterung des Fisches führt.

Es ist zu erkennen, dass die weitere Erhöhung auf $\delta = 0.30$ nur noch eine geringe Effizienzsteigerung zur Folge hat. Dagegen ist der Fisch auf der Δ -Achse breiter und im Fischeschwanz findet sich wieder eine hochverdünnte L_α-Phase (siehe Abb. 3-7), deren Strukturgröße mit Hilfe der Rückstreuung quantifiziert wurde (Kap. 6.1.3).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich auch mit C₈G₁/PEP5-PEO5 als Tensidkomponente hocheffiziente Mikroemulsionen herstellen lassen. Durch die irreversible Einstellung des Phasenzustandes über die 1-Oktanol Konzentration ist das System allerdings trotz Verzicht auf die monomeren Vorsättigung der Wasser- und Ölphase experimentell schwer zu handhaben. Bei hohem Polymergehalt in der amphiphilen Grenzschicht, d.h. für $\delta > 0.25$, wird die Bildung einer hochverdünnten lamellaren Phase favorisiert. Diese Phase ist verantwortlich für eine Verbreiterung des Fisches auf der Δ -Achse und rückt mit steigendem δ bis nahe an den X-Punkt.

3.1.1.3 Zusammenfassung

An dieser Stelle werden die Ergebnisse des Phasenverhaltens von nichtionischen, hocheffizienten, bikontinuierlichen Mikroemulsionen zusammengefasst. Es wird auf die Bedingungen eingegangen, die nötig sind, um diese hocheffiziente Mikroemulsion herzustellen. Eine ausführliche Diskussion findet im Zusammenhang mit den SANS- und SLS-Daten in Kap. 4 statt.

Eine wichtige Voraussetzung, um hocheffiziente Mikroemulsionen herstellen und untersuchen zu können, ist die Minimierung des Brechungsindexunterschieds Δn zwischen Wasser- und Ölphase. Ist dies nicht gegeben, so kann keine optische Detektion der unterschiedlichen Phasenzustände stattfinden.

Während mit den „gängigen“ niedermolekularen Tensiden nur schwer „*Giant microemulsions*“ dargestellt werden können (siehe Einleitung), eignet sich die Verwendung amphiphiler Blockcopolymerer als Cotensid, um diese zu erreichen. Zur Herstellung dieser verdünnten Systeme müssen Tensid und Polymer aufeinander abgestimmt sein. Das heißt, dass die durch das Tensid vorgegebene Strukturgröße im Bereich des hydrodynamischen Radius des Blockcopolymerers sein muss. So musste das Tensid beim Übergang vom Polymer PEP5-PEO5 zum PEP60-PEO60 von C_8E_4 auf $C_{12}E_6$ vergrößert werden, um eine einphasige Mikroemulsion zu erhalten. Eine weitere Abstimmung zwischen Tensid und Polymer muss auch hinsichtlich des Auftretens der lamellaren Phase vorgenommen werden. Soll mit einem „kleinen“ Polymer wie PEP5-PEO5 die Effizienz stark gesteigert werden, muss ein Tensid eingesetzt werden, bei dem die lamellare Phase im ternären Basissystem nicht sehr stark ausgeprägt ist, wie z.B. bei dem verwendeten Tensid C_8E_4 . Wird ein effektiveres Basistensid wie $C_{12}E_6$ eingesetzt, wächst die L_α -Phase schnell an, da das Polymer kaum in die lamellare Phase eingebaut wird, und ein hinreichend ausgedehntes bikontinuierliches Einphasengebiet kann nicht mehr erreicht werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass es aufgrund der unterschiedlichen Verteilung von Tensid und Polymer zwischen Grenzfläche und Exzessphasen notwendig ist, Wasser- und Ölphase mit Tensid monomer abzusättigen. Wird auf die Absättigung verzichtet, wie im Fall des Zuckertensids C_8G_1 , lässt sich der hocheffiziente Bereich ebenfalls erreichen, jedoch verliert man die Kenntnis um die Zusammensetzung der internen Grenzfläche. Zudem verändert sich mit jeder Verdünnung ihre Zusammensetzung.

Die Grenzen der Effizienzsteigerung liegen in der Dotierbarkeit der Tensidschicht mit Blockcopolymeren. Der Ansatzpunkt, die Größe des Polymers weiter zu steigern und ein

weiteres Vorrücken von $\tilde{\gamma}$ mit gleichzeitiger Unterdrückung der L_α -Insel zu erreichen, scheiterte daran, dass bisher kein größeres Polymer als PEP60-PEO60 zur Verfügung stand.

3.1.2 Mikrostruktur

Im folgenden Kapitel wird die Struktur der hocheffizienten Mikroemulsionen mit statischen Streumethoden untersucht. Einen Schwerpunkt bildet die Untersuchung der Strukturgröße hocheffizienter Mikroemulsionen mittels statischer Lichtstreuung (SLS). Der an die SLS anknüpfende Bereich hoher q -Werte wurde mit statischer Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) vermessen. Für diese Messungen standen die SANS-Spektrometer des Forschungszentrums Jülich zur Verfügung. Zusätzlich wurde am Spektrometer D11 des Laue Langvin Forschungszentrums (ILL) die Möglichkeit genutzt, Neutronenkleinwinkelstreuung bei sehr kleinen q -Werten zu untersuchen. Damit konnten die aus der SLS und SANS erhaltenen Streukurven von hocheffizienten Mikroemulsionen direkt verglichen werden.

Das „Arbeitssystem“ für diese Untersuchungen ist im Wesentlichen $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$. In diesem System konnten die Fischschwanzpunkte zu sehr geringen $\tilde{\gamma}_1$ -Werten verschoben werden, ohne starke Extraktionseffekte zu erhalten. Somit ist die Zusammensetzung der internen Grenzfläche über die Einwaage gegeben.

Des weiteren werden Streu-Messungen am System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP60-PEO60}$ vorgestellt, da dieses System einen ausgedehnten bikontinuierlichen Mikroemulsionsbereich aufweist. Dadurch wird die Lücke zwischen hocheffizienten und effizienten Mikroemulsionen geschlossen. Streukurven weiterer hocheffizienter Systeme, auf die in Kap. 3.1.1 verwiesen wurde, finden sich im Anhang.

3.1.2.1 Doppelkontrastvariation

Soll ein und dieselbe Probe mit Licht- und Neutronenstreuung untersucht werden, ist man vor das Problem gestellt, die Eigenschaft der Domänen so zu verändern, dass sowohl das Streusignal der einen als auch der anderen Methode optimal, d.h. mit möglichst wenig Mehrfachstreuung, behaftet ist. Dies zu gewährleisten, ist schwierig, sowohl wegen der unterschiedlichen Wechselwirkung von Photonen und Neutronen mit Mikroemulsionen als auch wegen der um drei Größenordnungen unterschiedlichen Wellenlänge.

So ist die Streuintensität bei SLS auf den Unterschied der Brechungsindizes (Δn_D) und bei SANS auf den Unterschied der Streulängendichten ($\Delta \rho_S$) zurückzuführen. Da n_D eine Moleküleigenschaft und ρ_S eine Eigenschaft der Atomkerne ist, kann die Änderung von $\Delta \rho_S$ durch den Austausch der Isotope erreicht werden. Diese Änderung korreliert nur leicht mit der

von Δn . Für die Streuintensität der Licht- und der Neutronenstreuung bestehen analoge Zusammenhänge,

$$I_{\text{scatt}} \propto \phi r^3 (\Delta n^2)^2 \quad \text{SLS} \quad (3.1.1)$$

und

$$I_{\text{scatt}} \propto \phi r^3 (\Delta \rho_s)^2. \quad \text{SANS} \quad (3.1.2)$$

Dabei wird die Streulängendichtedifferenz, d.h. der Kontrast, üblicherweise durch den gezielten Einsatz von D₂O anstelle von H₂O eingestellt. Gl. 3.1.2 verdeutlicht, dass die großen Strukturgrößen der hocheffizienten Mikroemulsionen auch bei SANS-Messungen zu hohen Streuintensitäten führen. Um einerseits die Überlastung des Detektors und andererseits Mehrfachstreuung zu vermeiden, wurde der Kontrast über eine Absenkung der Streulängendichtedifferenz zwischen beiden Phasen verringert und in Zellen mit einer Schichtdicke von 0.2 mm gemessen. Zur Absenkung des Kontrastes wurde in den hier aufgeführten Messungen die Wasser- und Ölphase der Systeme teildeutert. Im Folgenden werden die hocheffizienten Systeme vorgestellt, an denen das Prinzip der Doppelkontrastvariation umgesetzt wurde. Dabei wurde für alle Systeme der Bulkkontrast eingestellt.

Tab. 3-1: Vergleichende Auflistung der Streulängendichte ρ_s und der Brechungsindizes n_D ²⁰ der eingesetzten Substanzen.

| Substanz | $\rho_s / 10^{10} \text{ cm}^2$ | n_D^{20} |
|---|---------------------------------|------------------|
| Glycerin | 0.61 | 1.454 |
| Glycerin- <i>d</i> ₈ | 7.51 | 1.666 |
| H ₂ O | -0.56 | 1.333 |
| D ₂ O | 6.39 | 1.328 |
| <i>n</i> -Oktan | -0.53 | 1.397 |
| <i>n</i> -Oktan- <i>d</i> ₁₈ | 6.45 | 1.394 |
| C ₈ E ₄ | 0.16 | 1.449 |
| C ₁₂ E ₆ | 0.17 | Bei RT Feststoff |
| <i>n</i> -Hexan | -0.58 | 1.375 |
| <i>n</i> -Hexan- <i>d</i> ₁₄ | 6.17 | 1.372 |

[H₂O/D₂O/Glycerin]_{ges} – [n-Oktan/n-Oktan-d₁₈]_{ges} – C₈E₄/PEP5-PEO5

Ausgehend von den Proben des undeuterten Systems, deren optischer Brechungsindex für die Untersuchungen des Phasenverhaltens angepasst wurde, erfolgte die Einstellung der Streulängendichte. Dazu wurde die Streulängendichte der Wasserphase durch die Mischung von protonierten und deuterierten Komponenten an die des Tensidfilms angepasst. Als einzige deuterierte Spezies in der Wasserphase wurde D₂O eingesetzt. Glycerin lag zu diesem Zeitpunkt nur in der protonierten Form vor. Die Streulängendichte der Ölphase wurde höher gewählt und ebenfalls durch das Mischen von deuteriertem und protoniertem Öl eingestellt. Die Zusammensetzung der Phasen, ihre Streulängendichte und ihre Brechungsindizes sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst. Dieses Vorgehen führte zu einer leichten Vergrößerung der Brechungsindexdifferenz zwischen beiden Phasen.

Tab. 3-2: Zusammensetzung, Streulängendichten ρ_s und Brechungsindizes n_D^{18} der Wasser- und Ölphase des Systems [H₂O/D₂O/Glycerin]_{ges} – [n-Oktan/n-Oktan-d₁₈]_{ges} – C₈E₄/PEP5-PEO5. Die Brechungsindizes wurden bei 18°C gemessen.

| | Wasserphase | Ölphase |
|---------------------------------|--------------------|----------------|
| ϕ_{H_2O} | 0.5061 | |
| ϕ_{D_2O} | 0.0355 | |
| $\phi_{Glycerin}$ | 0.4584 | |
| $\phi_{n\text{-Oktan}}$ | | 0.7547 |
| $\phi_{n\text{-Oktan-d18}}$ | | 0.2453 |
| $\rho_s/10^{10} \text{cm}^{-1}$ | 0.16 | 1.00 |
| n_D^{18} | 1.3920 | 1.3945 |

Die deuterierten Komponenten wirken sich nur schwach auf das Phasenverhalten des Systems aus. Um dies zu demonstrieren, wurde der Fisch im System [H₂O/D₂O/Glycerin]_{ges} – [n-Oktan/n-Oktan-d₁₈]_{ges} – C₈E₄/PEP5-PEO5 vermessen (Abb. 3-16). Der Polymergehalt betrug $\delta_i = 0.25$. Durch den Einsatz von D₂O veränderte sich der Glycerinanteil auf $\psi = 0.4584$. Ein Vergleich mit dem Phasendiagramm des protonierten Systems (Abb. 3-6) zeigt eine gute Übereinstimmung.

[H₂O/D₂O/Glycerin]_{ges} - [n-Oktan/n-Oktan-d₁₈] - C₈E₄/PEP5-PEO5

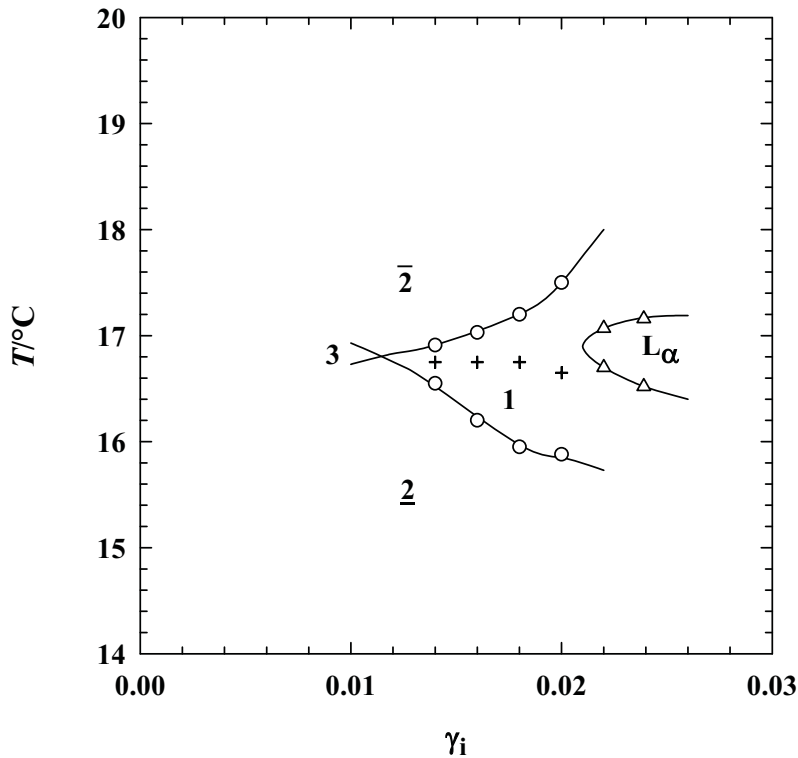


Abb. 3-16: T - γ_i Schnitt des Systems [H₂O/D₂O/Glycerin]_{ges} - [n-Oktan/n-Oktan-d₁₈]_{ges} - C₈E₄/PEP5-PEO5 bei $\phi = 0.50$. Der Polymergehalt betrug $\delta_i = 0.25$. Der Massenanteil an Glycerin zur Gesamtmasse der Wasserphase betrug $\psi = 0.4584$. Die Zusammensetzung der Proben und die jeweilige Temperatur, bei welcher die Strukturuntersuchungen durchgeführt wurden, sind mit den Kreuzen markiert.

So liegt der Fisch ca. 0.5°C über dem des undeuterten Systems (Abb. 3-6). Aufgrund der schwachen Abweichung wird in Zukunft das Phasenverhalten des deuterierten Systems nicht mehr aufgeführt und auf das jeweilige Phasendiagramm des undeuterten Systems verwiesen. In Abb. 3-16 sind zusätzlich die Zusammensetzung der Proben und die jeweilige Temperatur als Kreuze eingetragen, bei denen die SLS- und SANS-Messungen durchgeführt wurden. Um den Einfluss der lamellaren Phase zu minimieren, wurde die Probe mit $\gamma_i = 0.02$ bei niedrigerer Temperatur als die anderen vermessen.

[H₂O/D₂O/Glycerin/Glycerin-d₅]_{ges} - [n-Oktan/n-Oktan-d₁₈]_{ges} - C₈E₄/PEP5-PEO5

Bei den am Spektrometer D11 in Grenoble durchgeführten SANS-Messungen wurde neben D₂O auch deuteriertes Glycerin zur Kontrasteinstellung eingesetzt, um Wechselwirkungen zwischen D₂O und protoniertem Glycerin bei hohen q -Werten zu minimieren. Da die Streulängendichte von sowohl protoniertem als auch deuteriertem Glycerin größer ist als die Streulängendichte des Tensidfilms, wurde hier die

Streulängendichte der Ölphase durch Mischen von *n*-Oktan und *n*-Oktan-*d*₁₈ auf die Streulängendichte des Tensidfilms gebracht und die Streulängendichte der Wasserphase wurde auf $\rho_s = 1.00 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ eingestellt. In Tabelle 3-3 sind die Zusammensetzung der Phasen, ihre Streulängendichte und der Brechungsindex zusammengefasst.

Tab. 3-3: Zusammensetzung, Streulängendichten ρ_s und Brechungsindizes n_D^{18} der Wasser- und Ölphase des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$.

| | Wasserphase | Ölphase |
|----------------------------------|-------------|---------|
| $\phi_{\text{H}_2\text{O}}$ | 0.4122 | |
| $\phi_{\text{D}_2\text{O}}$ | 0.1326 | |
| ϕ_{Glycerin} | 0.4270 | |
| $\phi_{\text{Glycerin-}d_8}$ | 0.0282 | |
| $\phi_{n\text{-Oktan}}$ | | 0.8872 |
| $\phi_{n\text{-Oktan-}d_{18}}$ | | 0.1128 |
| $\rho_s/10^{10} \text{ cm}^{-2}$ | 1.00 | 0.16 |
| n_D^{18} | 1.3931 | 1.3956 |

Um die Variation der Mikrostrukturgröße untersuchen zu können, wurden Proben bei zwei unterschiedlichen δ_i -Werten angesetzt. So wurde für Messungen im Bereich $\gamma_i < 0.012$ das System mit $\delta_i = 0.30$ (Abb. 3-7) verwendet, während für die Untersuchungen im Bereich $0.013 < \gamma_i < 0.021$ das System mit $\delta_i = 0.25$ (Phasendiagramm Abb. 3-6) gewählt wurde. Dabei war die Veränderung der Temperaturlage minimal im Vergleich zu dem protonierten System.

$[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$

Mit diesem System sollte die Lücke auf der γ_i -Skala zwischen hocheffizienten und effizienten Mikroemulsionen geschlossen werden (Abb. 3-12). Dabei wurde wiederum die Streulängendichte des Öls auf die des Tensidfilms gebracht. Dieser Wert liegt für C_{12}E_6 mit $\rho_s = 0.17 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ höher als für C_8E_4 . Um die gleiche Kontrastdifferenz zwischen Wasser- und Ölphase herzustellen, wurde die Streulängendichte der Wasserphase auf $\rho_s = 1.01 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ erhöht. Die Zusammensetzung der Phasen findet sich in Tabelle 3-4.

Tab. 3-4: Zusammensetzung, Streulängendichte ρ_s und Brechungsindizes n_D^{27} der Wasser- und Ölphase des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$.

| | Wasserphase | Ölphase |
|--------------------------------|--------------------|----------------|
| $\phi_{\text{H}_2\text{O}}$ | 0.5627 | |
| $\phi_{\text{D}_2\text{O}}$ | 0.1643 | |
| ϕ_{Glycerin} | 0.2572 | |
| $\phi_{\text{Glycerin-}d_8}$ | 0.0159 | |
| $\phi_{n\text{-Hexan}}$ | | 0.8886 |
| $\phi_{n\text{-Hexan-}d_{14}}$ | | 0.1114 |
| $\rho_s/10^{10}\text{cm}^{-1}$ | 1.01 | 0.17 |
| n_D^{27} | 1.3692 | 1.3679 |

Wiederum war die Veränderung des Phasenverhaltens im Vergleich zum protonierten System vernachlässigbar.

3.1.2.2 Statische Lichtstreuung SLS

Im Folgenden werden die Ergebnisse der statischen Lichtstreuung gezeigt. Nach Optimierung der Kontraste $\Delta\rho_s$ und Δn_D konnten nun an identischen Proben sowohl SLS- als auch SANS-Messungen durchgeführt werden. Alle Messungen wurden dabei an der institutseigenen Lichtstreuanlage durchgeführt ($\lambda = 632.8\text{ nm}$, Details siehe Anhang).

$[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$

Abb. 3-17 zeigt das Ergebnis der ersten statischen Lichtstreuummessung im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\delta_i = 0.25$ und $\gamma_i = 0.014$. Dabei wurde die Absolutintensität unter Berücksichtigung der Transmission durch die Normierung auf die Streuintensität von Toluol erhalten (siehe Anhang).

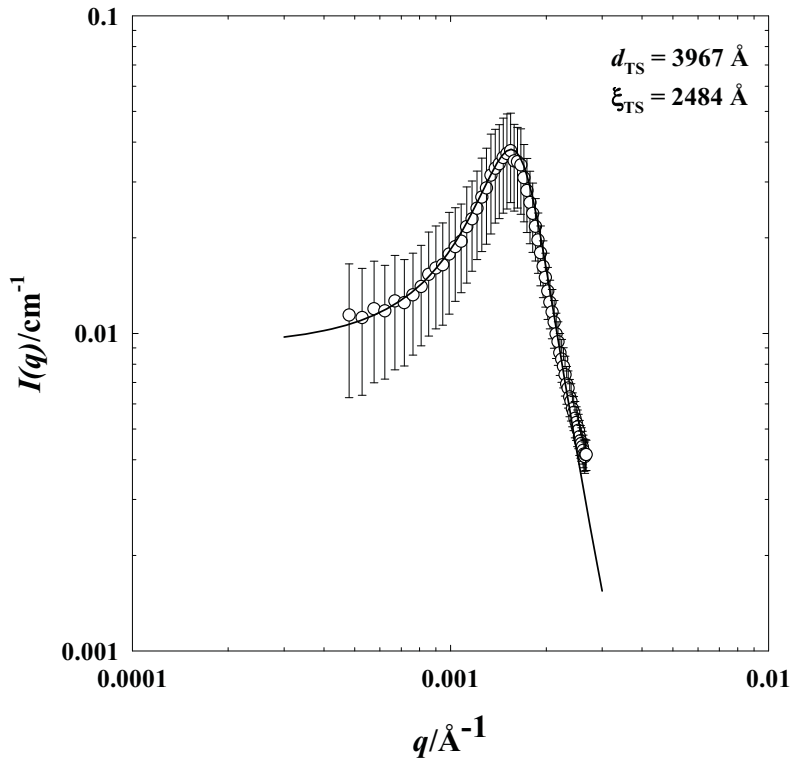


Abb. 3-17: Statische Lichtstreuung als Funktion des Wellenvektors q für eine Probe des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$. Der Polymeranteil betrug $\delta_i = 0.25$, der Gesamtensidanteil $\gamma_i = 0.014$. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung der *Teubner-Strey*-Formel an die Streukurve dar. Die Periodizität der Struktur liegt mit $d_{\text{TS}} = 3967 \text{ \AA}$ im Sub-Mikrometerbereich.

Wie in Abb. 3-17 zu erkennen ist läuft die Streukurve für kleine q -Werte in einem Plateau aus. Zu größeren q -Werten hin ist ein ausgeprägter Strukturpeak zu erkennen, der typisch für bikontinuierliche Strukturen ist. Bei noch größeren q -Werten fällt die Streuintensität wie q^{-4} ab. Allerdings tritt beim doppelten q -Wert des Maximums eine Schulter auf, die auf einen recht großen Anteil an Mehrfachstreuung hinweist.

Aus der Lage des Strukturpeaks lässt sich über $d = 2\pi/q_{\text{max}}$ (siehe Gl. 2.2.2) die Periodizität der Struktur, d.h. der Abstand der Domänen, in den hocheffizienten Mikroemulsionen ermitteln. Die *Teubner-Strey*-Formel (*TS*-Formel) wurde eigens für bikontinuierliche Mikroemulsionen entwickelt [29] und beschreibt vor allem den Bereich des Peaks quantitativ (Gl. 2.2.17). Aus der Anpassung der *TS*-Formel an die Daten erhält man sowohl den mittleren Abstand zwischen zwei Domänen d_{TS} als auch die Abweichung von der Periodizität ξ_{TS} . Die durchgezogene Linie in Abb. 3-17 entspricht der Anpassung nach der *TS*-Formel, die $d_{\text{TS}} = 3967 \text{ \AA}$ und $\xi_{\text{TS}} = 2484 \text{ \AA}$ ergibt.

Im Vergleich zu den effizientesten C_iE_j -Tensidsystemen [72] ist die Struktur damit um ungefähr einen Faktor fünf größer. Auch die bisher formulierten effizientesten Mikroemulsionen in Systemen mit Polymer sind deutlich, d.h. um einen Faktor drei kleiner

[31]. Betrachtet man den Wert von ξ_{TS} , so liegt dieser üblicherweise in der Größenordnung von $d_{TS} / 2$ [97]. Eine genauere Analyse der Daten erfolgt am Ende dieses Kapitels. Anhand dieser Messungen konnte erstmalig die *TS*-Formel, die eigentlich für die Auswertung von SANS- und SAX-Daten entwickelt wurde, zur Beschreibung von hocheffizienten Mikroemulsionen innerhalb des q -Bereiches der statischen Lichtstreuung eingesetzt werden. Das ist hinsichtlich der unterschiedlichen Natur beider Strahlungen bemerkenswert.

Während die *TS*-Formel den Peak quantitativ beschreibt, sind im Bereich größerer q -Werte Abweichungen zu kleinen Intensitäten zu finden. Dies liegt an der Ausbildung der Schulter, die, wie oben bereits erwähnt wurde, durch Mehrfachstreuung entsteht. Diesen Effekt darf man nicht verwechseln mit der Abweichung der *TS*-Formel für noch größere q -Werte im sog. *Porod*-Regime, die nur im q -Bereich der Neutronenkleinwinkelstreuung zu beobachten ist. Ziel war es, die Variation der Struktur und ihrer Größe als Funktion des Tensid- + Polymer Massenbruchs in der internen Grenzfläche zu untersuchen. Abb. 3-18 zeigt alle Streumessungen des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ in absoluten Einheiten. Der Polymeranteil beträgt in allen Messungen $\delta_i = 0.25$, der Gesamtensidanteil variiert von $\gamma_i = 0.014 - 0.020$. Zur besseren Unterscheidung der Kurven wurden sie jeweils um den Faktor zehn verschoben.

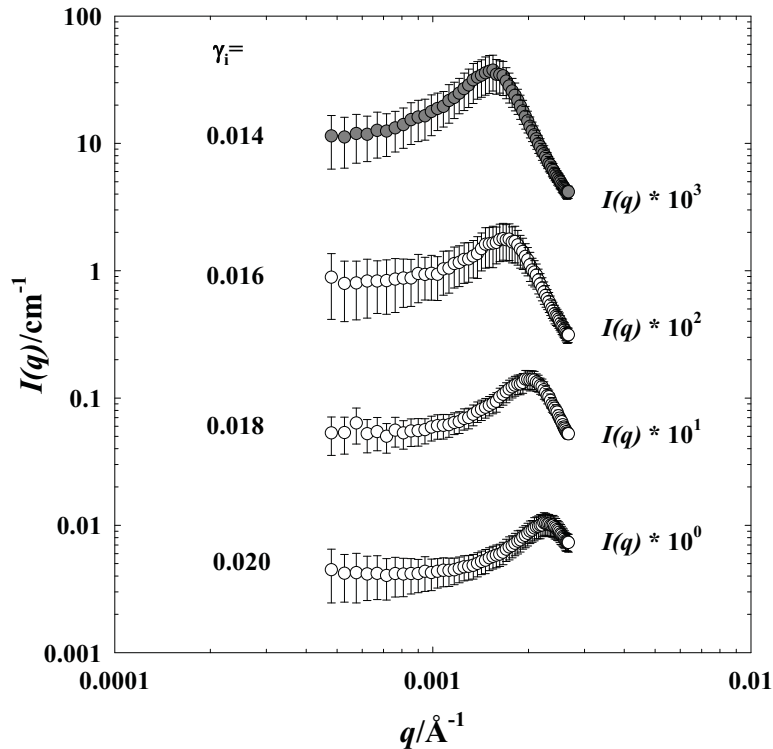


Abb. 3-18: Vergleich aller SLS-Streukurven von $\gamma_i = 0.014 - 0.020$ im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$. Das Öl zu Wasser + Öl Verhältnis war $\phi = 0.50$, der Polymergehalt $\delta_i = 0.25$. Die Streukurve mit den grauen Punkten ist die in Abb. 3-17 abgebildete Kurve. Die Intensitäten wurden jeweils um den Faktor 10 verschoben. Mit steigendem γ_i wandert der Peak zu geringeren Intensitäten und größeren q -Werten.

Die grauen Symbole stellen die Messung dar, die bereits in Abb. 3-17 abgebildet ist. Man sieht, dass ihr Streumaximum q_{max} im Vergleich zu den anderen Streukurven bei dem niedrigsten q -Wert liegt. Sie weist damit innerhalb dieser Messreihe die größte Struktur und auch den größten Peak auf. Mit anwachsendem γ_i verschiebt sich das Maximum der Streukurve zu größeren q -Werten und das Maximum des Peaks wird kleiner. Ein Einfluss der lamellaren Phase, die bei der Streukurve mit dem höchsten $\gamma_i = 0.020$ zu einer stärkeren Ausprägung des Peaks führen würde, wird nicht beobachtet.

$[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$

In einer zweiten Serie von Lichtstreuemessungen wurde der Massenbruch an Tensid und Polymer in der internen Grenzfläche über einen weiteren Bereich variiert. Im Vorgriff auf die in Grenoble stattfindenden SANS-Messungen wurde weiterhin zusätzlich ein Gemisch aus deuterierten (Glycerin- d_5) und protonierten Glycerin verwendet. Um Messungen bei niedrigen γ_i -Werten, d.h. $\gamma_i = 0.010$ und $\gamma_i = 0.012$ durchführen zu können, wurde der Polymergehalt auf $\delta_i = 0.30$ gesetzt. Der Bereich $0.013 < \gamma_i < 0.021$ konnte in dem System mit $\delta_i = 0.25$ realisiert

werden. Abbildung 3-19 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Zur besseren Unterscheidung der Kurven wurden sie wiederum jeweils um den Faktor zehn verschoben.

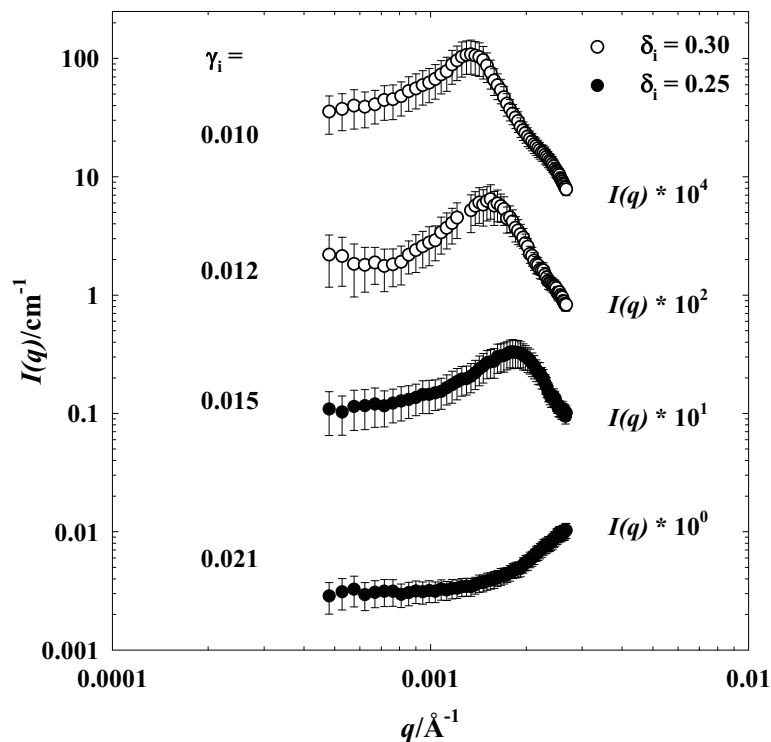


Abb. 3-19: SLS-Messungen im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$. Die leeren Symbole entsprechen Proben mit dem Polymergehalt $\delta_i = 0.30$, hier betrug $\gamma_i = 0.010$ und 0.012 . Die vollen Symbole wurden im System mit $\delta_i = 0.25$ gemessen, der Gesamttensidanteil betrug hier $\gamma_i = 0.015$ und 0.021 .

Die Proben mit dem hohen δ_i -Wert (leere Symbole) zeigen einen ausgeprägten Peak bei kleinen q -Werten. Die Streukurve mit dem niedrigsten γ_i -Wert zeigt ein ausgeprägtes zweites Maximum in Form einer Schulter, das auf ein hohen Anteil an Mehrfachstreuung zurückzuführen ist. Die Messungen im System mit $\delta_i = 0.25$ (volle Symbole) bilden den Strukturpeak entsprechend ihres höheren Gesamttensidanteils γ_i bei größeren q -Werten. Der Peak der Probe mit $\gamma_i = 0.021$ läuft aus dem Messfenster der statischen Lichtstreuung heraus und konnte daher nicht vollständig bestimmt werden. Die Fehler innerhalb der Messreihe liegen bei allen Kurven in der gleichen Größenordnung. Die Analyse der Daten erfolgte mit der *TS*-Anpassung, die Ergebnisse hierfür sind am Ende des Kapitels zusammengefasst.

[H₂O/D₂O/Glycerin/Glycerin-*d*₅]_{ges} – [n-Hexan/n-Hexan-*d*₁₄]_{ges} – C₁₂E₆/PEP60-PEO60

Dieses System ermöglicht, wie in Abschnitt 3.1.1 gezeigt, die Variation der Größe der bikontinuierlichen Mikroemulsion über einen weiten Bereich von $0.03 < \gamma_i < 0.06$. Da sich allerdings mit steigendem γ_i -Wert das Streumaximum zu größeren q -Werten verschiebt und der Strukturpeak außerhalb des zugänglichen q -Bereichs liegt kann er ab $\gamma_i \approx 0.027$ mit SLS-Messungen nicht mehr registriert werden, da er außerhalb des für statische Lichtstreuung zugänglichen q -Bereichs liegt. Somit sollte die Intensität unabhängig von q sein und keine strukturelle Information liefern. Dass dies der Fall ist, wird exemplarisch für die SLS-Messung mit dem niedrigsten $\gamma_i = 0.030$ gezeigt.

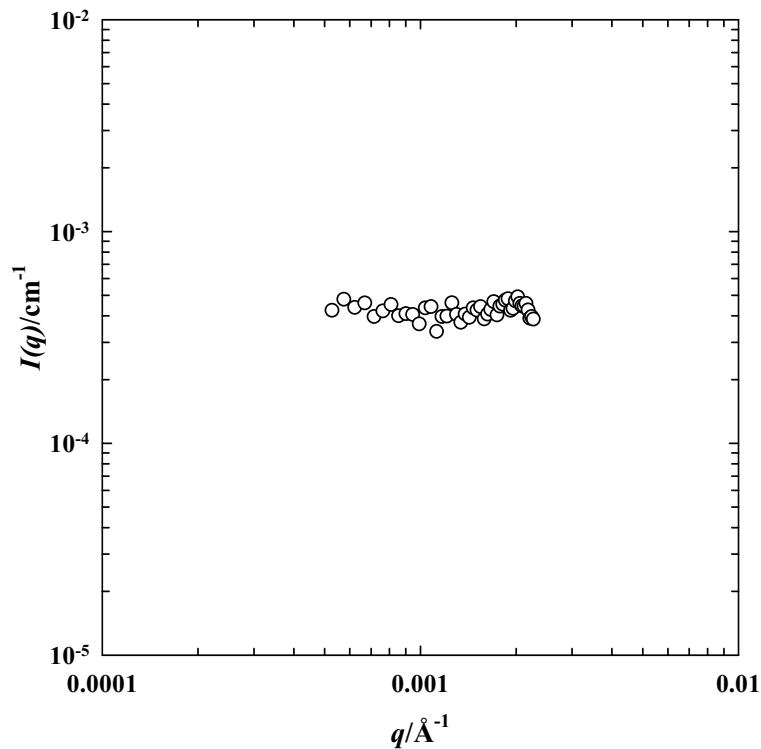


Abb. 3-20: SLS-Messung im System [H₂O/D₂O/Glycerin/Glycerin-*d*₅]_{ges} – [n-Hexan/n-Hexan-*d*₁₄]_{ges} – C₁₂E₆/PEP60-PEO60 mit $\phi = 0.50$, $\psi = 0.32$, $\gamma_i = 0.030$ und $\delta_i = 0.09$. Die SLS-Messung zeigt einen flachen Verlauf, da das Maximum erst bei größeren q -Werten auftritt (siehe Abb. 3.22).

Die SLS-Messung zeigt den erwarteten flachen Verlauf der Streukurve vor dem Streumaximum, welches sich bei dieser Probe erst bei größeren q -Werten ausbildet (siehe Abb. 3-24). Für höhere γ_i -Werte liegt der Streupeak zu noch größeren q -Werten verschoben, so dass diese Streukurven über einen weiten q -Bereich (einschließlich dem von der statischen Lichtstreuung abgedeckten) flach sind.

3.1.2.3 SANS-Messungen

Die Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen (SANS) wurden durchgeführt, um einerseits die spezifische interne Grenzfläche S/V aus dem q^{-4} -Abfall bei großen q -Werten und andererseits die Strukturgröße des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$ zu bestimmen. Wie bereits erwähnt, ist die Strukturgröße in diesem System nicht mit SLS-Messungen bestimmbar, dafür kann eine Variation über einen breiten γ_i -Bereich ohne den störenden Einfluss der lamellaren Phase vorgenommen werden. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob die Intensitäten aus der Licht- und Neutronenstreuung nach Berücksichtigung der unterschiedlichen Kontraste und Wellenlängen auf einer Absolutskala aufeinanderfallen.

$[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$

Um das *Porod*-Regime und den dafür charakteristischen q^{-4} -Abfall näher untersuchen zu können, wurden SANS-Messungen an denselben Proben durchgeführt, die auch mit statischer Lichtstreuung untersucht wurden. Die Messung erfolgte am IFF des FZ-Jülich (Geräteparameter siehe Kap. 6.1.4) in Küvetten mit der Schichtdicke $d = 1$ mm. In der Abb. 3-21 sind die Streukurven der Messreihe samt *Porod*-Auswertung (Gl. 2.2.25) dargestellt. Um die Kurven besser unterscheiden zu können, wurden die Intensitäten jeweils mit dem Faktor zehn multipliziert.

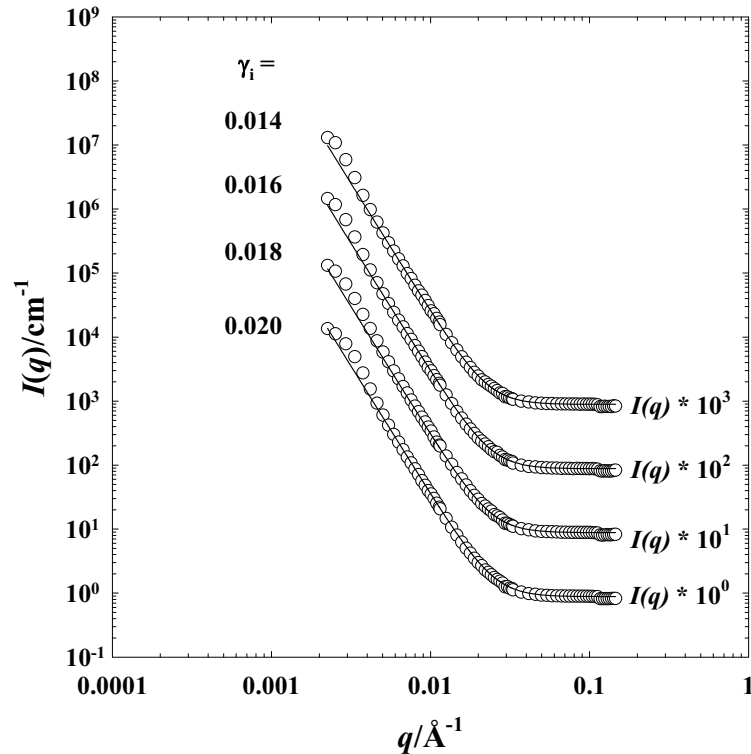


Abb. 3-21: SANS-Messungen im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ bei $\phi = 0.50$ und $\psi = 0.46$. Der Polymergehalt betrug $\delta_i = 0.25$. Der Gesamtensidanteil in der Grenzfläche wurde von $\gamma_i = 0.014 - 0.020$ variiert. Um die Kurven besser unterscheiden zu können, wurden sie auf der Intensitätsskala jeweils um den Faktor zehn verschoben. An allen Kurven wurde die *Porod*-Anpassung vorgenommen (Gl. 2.2.25 [98]).

Wie in der Abbildung 3-21 zu sehen ist, fällt die Streuintensität mit steigendem q -Werten proportional zu q^{-4} ab, bevor bei großen q -Werten der inkohärente Untergrund erreicht wird. Dabei erstreckt sich der q^{-4} -Abfall „nur“ über fünf Größenordnungen auf der Intensitätsskala. Wäre der Kontrast, d.h. die Streulängendichtedifferenz beider Phasen, nicht minimiert worden, so würde sich der q^{-4} -Abfall über nahezu neun Größenordnungen erstrecken, wobei der inkohärente Untergrund erst ab einem q von ca. 0.2 \AA^{-1} erreicht werden würde. Allerdings hätte die dann bei kleinen q -Werten vorliegende hohe Intensität aufgrund der Totzeit der Detektorpixel nicht mehr gemessen werden können (siehe Kap. 6.1.4). Die hier abgebildeten Streukurven unterscheiden sich qualitativ kaum: Genaueren Aufschluss gibt die *Porod*-Analyse für diffuse Grenzflächen nach Gl. 2.2.25 (durchgezogene Linie) [98]. Aus dieser Analyse erhält man die spezifische interne Grenzfläche S/V . Unter der Annahme, dass nur das Tensid die spezifische interne Grenzfläche bildet, da sich das Polymer hauptsächlich in die Wasser- bzw. Öldomäne erstreckt und nur zu einem Bruchteil in der Grenzfläche aufhält, kann über die Beziehung

$$\frac{S}{V} = \frac{a_c}{v_c} \phi_{C,i} \quad (2.2.26)$$

unter Kenntnis des Volumens des Tensidmoleküls v_c und des Tensidvolumenbruchs der internen Grenzfläche $\phi_{C,i}$ die Kopfgruppenfläche des Tensids a_c berechnet werden. In der Tabelle am Ende dieses Kapitels (Tab. 3-5) sind die Ergebnissen aller Analysen zusammengefasst.

[H₂O/D₂O/Glycerin/Glycerin-*d*₅]_{ges} – [*n*-Oktan/*n*-Oktan-*d*₁₈]_{ges} – C₈E₄/PEP5-PEO5

Die an diesem System durchgeführten SANS-Messungen geben nicht nur Aufschluss über den q^{-4} -Abfall im Bereich großer q -Werte. Durch die Möglichkeit, am D11 in Grenoble einen Probe-Detektor Abstand auf 36.75 m und die Wellenlänge der Neutronen auf 15 Å einzustellen, konnte der q -Bereich in Richtung kleinerer q -Werte so weit ausgedehnt werden, dass der q -Bereich der SLS zugänglich war. Somit konnte sogar der Strukturpeak der hocheffizienten Proben detektiert werden. Auch hier wurde die Messung an denselben Proben durchgeführt, die schon mit SLS untersucht wurden (Abb. 3-19). Die Erweiterung des q -Bereichs machte eine Detektion der gesamten Streukurve aus fünf verschiedenen Einzelmessungen nötig. Um eventuelle Einflüsse von Mehrfachstreuung zu verhindern, wurden alle Messungen in Küvetten mit 0.2 mm Schichtdicke durchgeführt (Details siehe Kap. 6.1.4).

Der für SANS-Messungen extrem große q -Bereich macht sowohl die *TS*- als auch die *Porod*-Analyse der Daten möglich. Dies wird in Abb. 3-22 wiederum für die Probe mit dem kleinsten $\gamma_i = 0.010$ demonstriert.

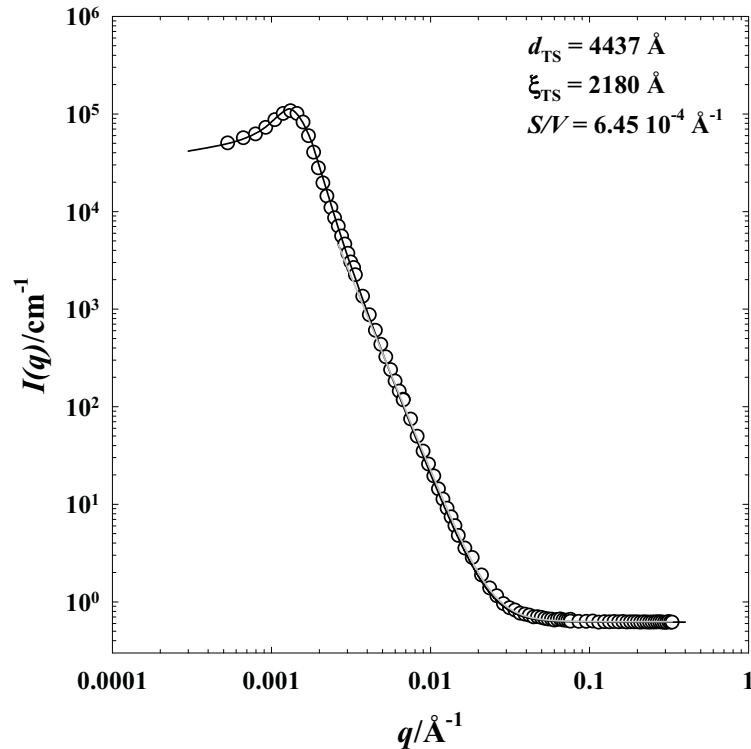


Abb. 3-22: SANS-Messung im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_{28}\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$, $\psi = 0.46$, $\gamma_i = 0.010$ und $\delta_i = 0.30$. Die Abbildung zeigt neben den Daten die *TS*-Anpassung (schwarze Linie) und die *Porod*-Anpassung (graue Linie). Beide Anpassungen beschreiben die Daten quantitativ. Aus der *TS*-Anpassung wird $d_{\text{TS}} = 4437 \text{ \AA}$ und $\xi_{\text{TS}} = 2180 \text{ \AA}$ erhalten. Die *Porod*-Anpassung liefert die Größe der internen Grenzfläche $S/V = 6.45 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$.

Wie in der Abbildung 3-22 zu sehen ist, konnte mit dieser Messmethode erstmals die gesamte Streukurve hocheffizienter Systeme samt Strukturpeak, q^{-4} -Abfall und inkohärentem Untergrund aufgenommen werden. Im Bereich höherer q -Werte zeigt die Streukurve den erwarteten q^{-4} -Abfall, wobei man bei der Streukurven jedoch einen leichten Effekt der Mehrfachstreuung erkennen kann. Aufgrund der Kontrastminimierung wird auch in dieser Messreihe der Untergrund schon bei relativ kleinen q -Werten erreicht. Anhand dieser Messungen kann sowohl die Strukturgröße nach *Teubner* und *Strey* ermittelt werden als auch die *Porod*-Anpassung vorgenommen werden, um S/V zu ermitteln. In der Abbildung sind gleichzeitig Daten, *TS*-Anpassung (schwarze Linie) und *Porod*-Analyse (graue Linie) gezeigt. Mit der *TS*-Anpassung lässt sich der gesamte Kurvenverlauf quantitativ beschreiben, daher fällt er auch mit der *Porod*-Analyse bei höheren q -Werten zusammen. Aus der Anpassung der *TS*-Formel an die Streukurve erhält man $d_{\text{TS}} = 4437 \text{ \AA}$ und $\xi_{\text{TS}} = 2180 \text{ \AA}$. Aus der *Porod*-Analyse erhält man die Größe der internen Grenzfläche mit $S/V = 6.45 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$.

In der folgenden Abb. 3-23 sind die Streukurven des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_{28}\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi =$

0.50 und $\psi = 0.46$ dargestellt. Zur besseren Unterscheidbarkeit der Kurven wurde die Intensitäten aufsteigend jeweils mit dem Faktor 10 multipliziert.

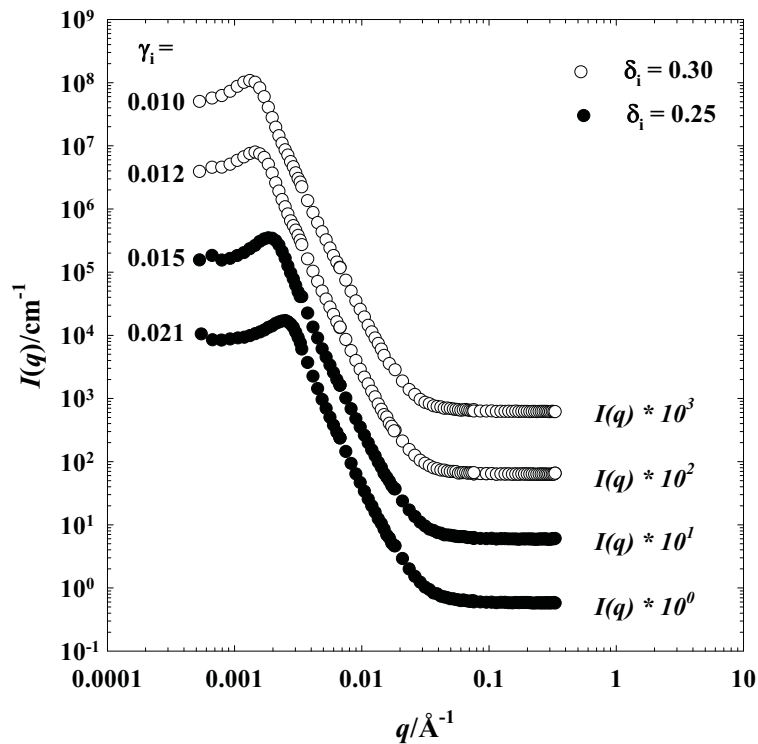


Abb. 3-23: SANS-Streukurven im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ bei $\phi = 0.50$ und $\psi = 0.46$. Die leeren Symbole repräsentieren die Proben des Systems mit $\delta_i = 0.30$ und kleinen γ_i -Werten. Hier liegt der Peak bei den niedrigsten q -Werten. Die vollen Symbole stellen die Messreihe des Systems mit $\delta_i = 0.25$ dar. Aufgrund der höheren γ_i -Werte sind die Peaks zu höheren q -Werten verschoben.

In der Abbildung ist zu sehen, dass sich der Strukturpeak mit der Erhöhung des Massenbruchs an Tensid und Polymer in der Grenzfläche zu größeren q -Werten verschiebt. Die aus der TS -Anpassung ermittelten Strukturgrößen ξ und die nach *Porod* bestimmten Größen der internen Grenzfläche S/V für die einzelnen Streukurven finden sich am Ende des Kapitels.

$[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$

Dieses System bildet den Übergang von hocheffizienten ($\gamma_i < 0.03$) zu effizienten Mikroemulsionen. Bei einem $\delta_i = 0.095$ war es aufgrund eines breiten bikontinuierlichen Bereichs (ohne das Auftreten einer lamellaren Phase, siehe Abb. 3-10) möglich, SANS-Kurven von Proben mit einem γ_i im Bereich $0.03 < \gamma_i < 0.06$ zu messen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung gezeigt. Zur besseren Unterscheidung wurden die Intensitäten jeweils mit dem Faktor 10 multipliziert.

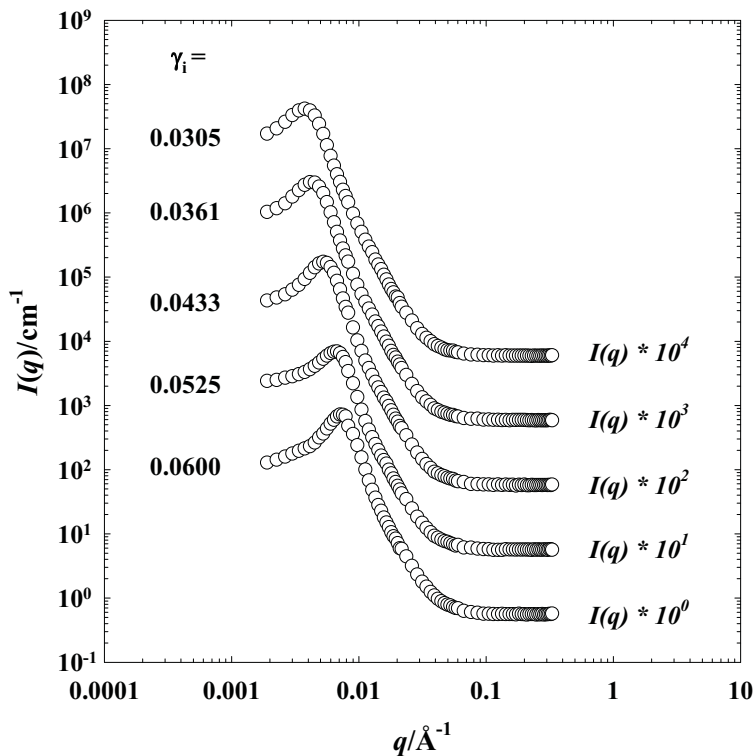


Abb. 3-24: SANS-Messungen von effizienten Mikroemulsionen im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$ bei $\phi = 0.50$. Der Glycerinanteil in der wässrigen Phase betrug $\psi = 0.32$ und der Anteil an Polymer in der Tensidmischung wurde konstant auf $\delta_i = 0.095$ gesetzt.

In Abb. 3-24 ist zu sehen, dass sich die Strukturpeaks mit steigendem γ_i wiederum zu größeren q -Werten verschieben. Da sich die Peaks bei einem q -Wert von $q > 0.004$ befinden, konnte auf die Messung beim größten Probe zu Detektor-Abstand und $\lambda = 16 \text{ \AA}$ verzichtet werden. Allerdings setzt sich eine Streukurve immer noch aus vier Einzelmessungen zusammen. Während die Peaks der Streukurven für $\gamma_i < 0.060$ eine gleichartige Form aufweisen, ist der Peak der Probe mit $\gamma_i = 0.0600$ sehr stark ausgeprägt. Dies lässt sich mit der Nähe der Probe zur L_α -Phase erklären. Darüber hinaus zeigen alle Streukurven im mittleren q -Bereich, kurz vor dem Erreichen des Untergrunds, eine kleine Ausbeulung, die eventuell auf eine Polymerwechselwirkung zurückgeführt werden kann. Die zusammenfassende Auswertung der Streuexperimente folgt im Kap. 3.1.2.4.

3.1.2.4 Strukturgröße und spezifische interne Grenzfläche

Im Folgenden werden die aus der Auswertung der Lichtstreu- und Neutronenstreukurven erhaltenen Werte für die Größe der Mikrostruktur und der spezifischen internen Grenzfläche zusammengefasst und miteinander verglichen. Dazu wird die Variation dieser beiden Größen als Funktion des Volumenbruchs der internen Grenzfläche betrachtet.

Dabei besteht der Grenzflächenfilm der Einwaage nach zwar zu einem gewissen Anteil aus Polymer, jedoch bildet das Blockcopolymer nicht nur Grenzfläche, ein Großteil der hydrophilen und hydrophoben Kette halten sich in der Wasser- oder Öldomäne auf. Wird hier das Volumen des Grenzflächenfilms betrachtet, so fließt der in Wasser und Öl gelöste Anteil des Polymers nicht in die Berechnung mit ein. Es muss nur der Anteil des Polymers zum Volumen des Grenzflächenfilms zugerechnet werden, der sich direkt an der Grenzschicht aufhält. Da dieser Anteil nur ca. 1% des Polymers entspricht, wird dieser vernachlässigt und der Anteil an Tensid in der internen Grenzfläche $\phi_{C,i}$ als die Größe identifiziert, die den Grenzflächenfilm aufbaut.

Strukturgröße $\xi = d_{TS}/2$

Die Strukturgröße ξ , die durch den Durchmesser einer Öl bzw. Wasserdomäne, d.h. durch $d_{TS}/2$ gegeben ist, sollte unabhängig von der in der Mikroemulsion vorliegenden Struktur der Beziehung $\xi \propto \phi_{C,i}^{-1}$ folgen. Um diesen Zusammenhang auch für die bikontinuierlich strukturierten „*Giant microemulsions*“ zu prüfen, ist in Abb. 3-25 die aus der *TS*-Auswertung der Streukurven erhaltene Mikrostrukturgröße ξ gegen den Volumenbruch an Tensid $\phi_{C,i}$ doppelt-logarithmisch aufgetragen. Die Werte von $\phi_{C,i}$ und ξ sind zusammen mit der Zusammensetzung der Proben in Tab. A-5 bis Tab. A-13 im Anhang zusammengefasst.

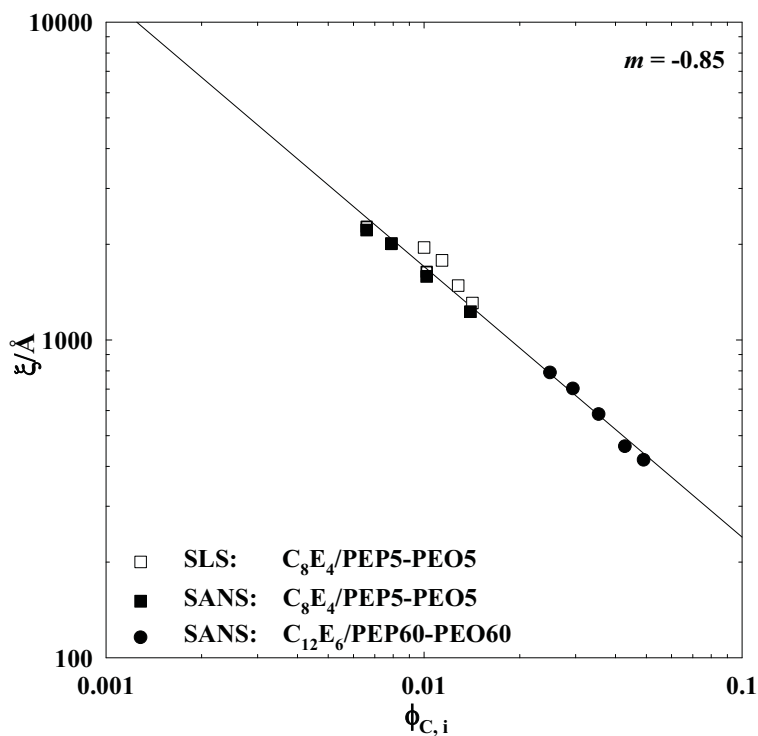


Abb. 3-25: Ergebnisse der *TS*-Auswertung aller SLS- und SANS-Streukurven. Die Strukturgröße ξ ($\xi = d_{TS}/2$) ist gegen den Volumenbruch $\phi_{C,i}$ doppelt logarithmisch aufgetragen. Mit zunehmenden Volumenbruch an interner Grenzfläche nimmt die Strukturgröße der bikontinuierlichen Mikroemulsion nach $\xi \cdot \phi_{C,i}^{-1}$ ab.

Wie in Abb. 3.25 zu sehen ist, zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen ξ und $\phi_{C,i}$ unabhängig davon, ob die Strukturgröße ξ aus den Lichtstreu- oder SANS-Kurven des $C_8E_4/PEP5-PEO5$ -Systems oder aus den SANS-Kurven des $C_{12}E_6/PEP60-PEO60$ -Systems ermittelt wurden. Dabei streuen die Daten statistisch um die angepasste Gerade mit der Steigung $m = -0.85$. Die Domänengröße ξ steigt also ausgehend von der Probe mit dem höchsten $\phi_{C,i}$ um den Faktor sechs, d.h. von 400 Å auf 2400 Å. Dieses Ergebnis unterstreicht die Allgemeingültigkeit der Korrelation zwischen Strukturgröße und Anteil an Tensidgrenzschicht.

Spezifische interne Grenzfläche S/V

Die *Porod*-Auswertung der SANS-Kurven für diffuse Grenzflächen im Bereich großer q -Werte ergibt die Größe der spezifischen internen Grenzfläche S/V in der Mikroemulsion. Abb. 3-26 zeigt die aus der erweiterten *Porod*-Analyse erhaltene spezifische interne Grenzfläche S/V als Funktion des Volumenbruchs an Grenzfläche $\phi_{C,i}$. In den Tabellen 3-4

bis 3-6 (Details: Tab. A-14 bis Tab. A-16) finden sich die Werte von S/V und $\phi_{C,i}$, im Anhang finden sich die Werte der exakten Probenzusammensetzung (Tab A-5 bis Tab. A-11).

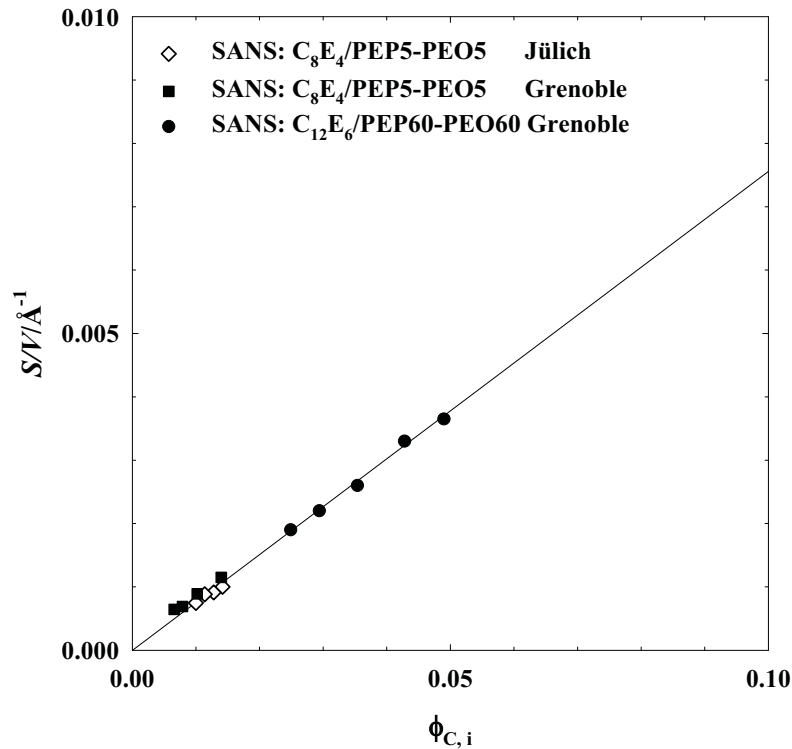


Abb. 3-26: Ergebnisse der erweiterten *Porod*-Analyse aller Streukurven. Die Auftragung zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der Größe der spezifischen internen Grenzfläche S/V und dem Volumenbruch an Grenzfläche $\phi_{C,i}$.

Die Auftragung zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen S/V und dem Volumenbruch an interner Grenzfläche $\phi_{C,i}$. Die Größe der spezifischen internen Grenzfläche nimmt mit abnehmenden $\phi_{C,i}$ von $S/V = 3.65 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ auf $S/V = 6.45 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ um den Faktor sechs ab. Umgekehrt nimmt die Strukturgröße ξ , wie in Abb. 3-25 gezeigt, um den Faktor sechs zu.

Tensidkopfgruppenbedarf a_c

Um den Tensidfilm auf molekularer Ebene zu betrachten, ist der Tensidkopfgruppenbedarf a_c eine wichtige Größe. Sie lässt sich nur näherungsweise aus der Molekülstruktur abschätzen. Eine quantitative Analyse ist aus den Daten der Größe der spezifischen internen Grenzfläche nach

$$\frac{S}{V} = \frac{a_c}{v_c} \phi_{C,i} \quad (2.2.26)$$

möglich. Zunächst wird die Tensidkopfgruppenfläche von C_8E_4 aus der *Porod*-Analyse der in Grenoble über den gesamten relevanten q -Bereich bestimmten Streukurve des $C_8E_4/PEP5$ -PEO5-Systems berechnet. Für C_8E_4 wurde dabei ein Tensidvolumen von $v_c = 526 \text{ \AA}^3$ verwendet. Die Ergebnisse für die Messreihe-Grenoble sind in Tab. 3-5 gezeigt.

Tab. 3-5: Ergebnisse der *Porod*-Auswertung S/V und des Tensidkopfgruppenbedarfs a_c für die in Grenoble durchgeführten SANS-Messungen am System $[H_2O/D_2O/Glycerin/Glycerin-d_5] - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan}-d_{18}] - C_8E_4/PEP5\text{-PEO5}$.

| $\phi_{C,i}$ (SANS/Grenoble) | $S/V / \text{\AA}^{-1}$ | $a_c / \text{\AA}^2$ |
|------------------------------|-------------------------|----------------------|
| 0.0066 | $6.45 \cdot 10^{-3}$ | 51.4 |
| 0.0079 | $6.90 \cdot 10^{-3}$ | 45.9 |
| 0.0102 | $8.90 \cdot 10^{-3}$ | 45.9 |
| 0.0140 | $1.15 \cdot 10^{-2}$ | 43.2 |

Daraus ergibt sich eine mittlere Tensidkopfgruppenfläche für C_8E_4 von $a_c = 46.6 \pm 3.4 \text{ \AA}^2$. Diese Daten stimmen gut mit dem von *Jakobs et al.* ermittelten allgemeinen Zusammenhang

$$a_c = 23.4 + 5.5 j \quad (3.1.3)$$

überein, da sich mit $j = 4$ ein Tensidkopfgruppenflächenbedarf von $a_c = 45.4 \text{ \AA}^2$ ergibt [31]. Andere in der Literatur gefundene Zusammenhänge [30] weisen einen höheren Wert von a_c auf, was dort maßgeblich auf den Einfluss von Mehrfachstreuung zurückzuführen war, der zu großen Werten von S/V und damit von a_c führt.

Die S/V -Daten der Messreihe-Jülich mussten einer Korrektur unterzogen werden, da mit diesem Spektrometer nicht der gesamte relevante q -Bereich untersucht werden konnte und somit die Bestimmung der Invarianten Q (Gl. 2.2.25) nicht möglich war. Alternativ wurde Q_{theo} durch Einsetzen der Streulängendichte nach

$$Q_{\text{theo}} = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 \langle \eta^2 \rangle \quad (2.2.24)$$

mit $\langle \eta^2 \rangle = \phi_A \phi_B \langle \Delta\rho \rangle^2$ und $\Delta\rho = 0.86 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ zu $Q_{\text{theo}} = 0.55$ bestimmt. Da dieser Wert aber alle Ungenauigkeiten in der Streulängendichte beinhaltet, wurden die Werte für S/V und a_c der Messreihe-Jülich durch den aus den Daten der Messreihe-Grenoble erhaltenen Korrekturfaktor zwischen Q und Q_{theo} von $Q/Q_{\text{theo}} = 0.79$ dividiert.

Tab. 3-6: Ergebnisse der *Porod*-Auswertung S/V_{theo} und des Tensidkopfgruppenbedarfs $a_{c, \text{theo}}$ und den mit dem experimentell ermittelten Korrekturfaktor $Q/Q_{\text{theo}} = 0.79$ korrigierten Werten für S/V und a_c für die Messreihe-Jülich des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}] - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}] - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$.

| $\phi_{C,i}$ (SANS-Jülich) | $S/V^{\text{theo}} / \text{Å}^{-1}$ | $a_{c, \text{theo}} / \text{Å}^2$ | $a_c / \text{Å}^2$ |
|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| 0.0100 | $5.9 \cdot 10^{-4}$ | 31.2 | 39.5 |
| 0.0114 | $6.7 \cdot 10^{-4}$ | 31.0 | 39.2 |
| 0.0128 | $7.2 \cdot 10^{-4}$ | 29.6 | 37.5 |
| 0.0142 | $7.9 \cdot 10^{-4}$ | 29.2 | 37.0 |

Es ist zu erkennen, dass der Kopfgruppenflächenbedarf a_c für C_8E_4 mit der vorgenommenen Korrektur einen, im Vergleich zu der Messreihe-Grenoble, etwas zu kleinen Wert liefert. Dabei ist zu beachten, dass der in Grenoble bestimmte Faktor zwischen Q/Q_{theo} zwar mit dem gleichen Kontrast $\Delta\rho$, aber an einem anderen Spektrometern gemessen wurde und daher eine Abweichung nicht verwunderlich ist.

Nahezu konstant ist der aus den Streudaten der Messreihe Grenoble ermittelte Kopfgruppenflächenbedarf a_c im System mit $\text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP5-PEO5}$ als Tensidkomponente. Für C_{12}E_6 ist das Tensidvolumen $v_c = 763 \text{ Å}^3$. Die Ergebnisse sind in Tab. 3-7 zusammengestellt und ergeben eine mittlere Tensidkopfgruppenfläche von $a_c = 56.3 \text{ Å}^2$. Der nach Gl. 3.1.3 ermittelte Wert von a_c nach *Jakobs et al.* beträgt $a_c = 56.4 \pm 1.1 \text{ Å}^2$.

Tab. 3-7: Zusammenfassung der Ergebnisse der *Porod*-Auswertung S/V und des Tensidkopfgruppenbedarfs a_c für das System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5] - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}] - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$.

| $\phi_{C,i}$ (SANS-Grenoble) | $S/V / \text{Å}^{-1}$ | $a_c / \text{Å}^2$ |
|------------------------------|-----------------------|--------------------|
| 0.0249 | $1.90 \cdot 10^{-3}$ | 58.2 |
| 0.0294 | $2.20 \cdot 10^{-3}$ | 57.1 |
| 0.0354 | $2.60 \cdot 10^{-3}$ | 56.0 |
| 0.0428 | $3.30 \cdot 10^{-3}$ | 58.8 |
| 0.0490 | $3.65 \cdot 10^{-3}$ | 56.8 |

Die Analysen der Streukurven liefern ein einheitliches Bild. Die Ergebnisse der SLS und SANS-Messungen können für die Strukturuntersuchung der hocheffizienten Mikroemulsionen im Bereich des Strukturpeaks direkt verglichen werden. Mit sinkendem Tensidgehalt nimmt die Domänengröße um den Faktor sechs zu, gleichzeitig nimmt der Anteil an Grenzfläche um denselben Faktor ab. Die Bestimmung der Tensidkopfgruppenflächen von C_8E_4 und C_{12}E_6 stimmt mit den von *Jakobs et al.* erhaltenen Werten überein.

3.2 „Giant lamellar phases“

Durch den Einsatz der amphiphilen Blockcopolymere als *efficiency booster* ist es, wie schon in Abschnitt 3.1.1 (Abb. 3-6, Abb. 3-7) gezeigt wurde, möglich, neben der hochverdünnten bikontinuierlichen Mikroemulsion auch hochverdünnte flüssigkristalline Phasen zu erzeugen. In diesem Kapitel wird das Phasenverhalten und die Mikrostruktur dieser hochverdünnten lamellaren Phase (L_α -Phase) näher untersucht. Aufgrund der großen Mikrostruktur fällt diese Phase besonders durch ihre schillernde Farbe in der Rückstreuung auf, ein Effekt, der bisher nur in pseudobinären Systemen beobachtet wurde [99-101]. Zu Beginn werden Ausschnitte von Phasendiagrammen gezeigt, die für die Untersuchung des lamellaren Bereichs von Interesse sind. Anschließend wird mittels der Rückstreuung die Struktur dieser Phase näher untersucht.

3.2.1 Phasenverhalten

Wie bereits gezeigt wurde, weisen hocheffiziente Mikroemulsionen mit steigendem δ_i -Wert neben dem bikontinuierlichen Bereich eine hochverdünnte lamellare Phase auf. Der Existenzbereich dieser Phase rückt mit steigendem δ_i schneller zu kleineren γ_i als der Fischschwanzpunkt $\tilde{\gamma}_i$, wie in Abb. 3-6 und Abb. 3-7 zu sehen ist. In Abb. 3-27 ist das Anwachsen der L_α -Phase mit steigendem δ_i im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ für $\phi = 0.50$ und $\psi = 0.46$ gezeigt.

[H₂O/Glycerin]_{ges} - [n-Oktan]_{ges} - C₈E₄/PEP5-PEO5

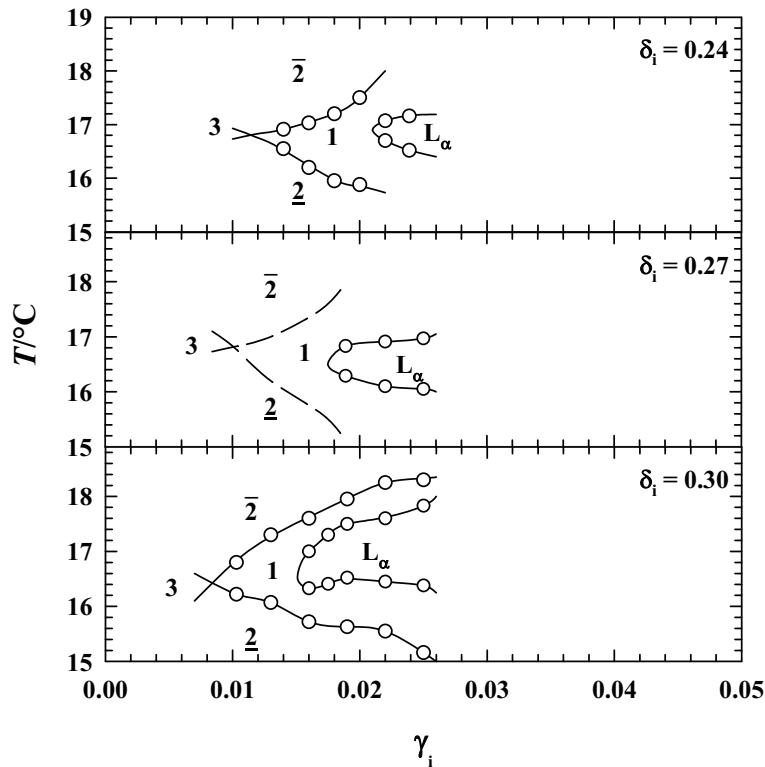


Abb. 3-27: Lage der L_α -Phase in Abhängigkeit von δ_i im System [H₂O/Glycerin]_{ges} – [n-Oktan]_{ges} – C₈E₄/PEP5-PEO5 für $\phi = 0.50$ und $\psi = 0.46$. Mit steigendem Anteil von Polymer im amphiphilen Film δ_i dehnt sich die L_α -Phase zu kleinen γ_i und über einen größeren Temperaturbereich aus.

Der Bereich, in dem δ_i variiert wurde, reicht von $\delta_i = 0.24$ bis $\delta_i = 0.30$ ($\delta_i = 0.28$ ist nicht gezeigt). Wie in der Abbildung 3-27 zu sehen ist und in Abschnitt 3.1 schon diskutiert wurde, schiebt sich der X-Punkt mit steigendem Anteil von Polymer im amphiphilen Film zu kleineren γ_i -Werten. Die gestrichelt gezeichneten Phasengrenzen für das System mit $\delta_i = 0.27$ wurden aus dem systematischem Gang abgeschätzt und dienen nur der Orientierung. Hauptaugenmerk gilt der Verschiebung bzw. Ausdehnung des L_α -Bereichs zu kleineren γ_i -Werten und der Verbreiterung auf der Temperaturskala mit steigendem δ_i . Das Symbol L_α bezeichnet lediglich das Vorhandensein einer lamellaren Phase. Sie liegt nahe des Mikroemulsionszustandes zunächst nur in Koexistenz mit der Mikroemulsion vor. Allerdings ist dieses Zweiphasengebiet in diesem effizienzgesteigerten System nicht stark ausgeprägt. Weiterhin erkennt man, dass für $\delta_i = 0.27$ die lamellare Phase auf der Temperaturskala leicht nach unten verschoben ist. Der leichte T -Shift ist auf Ungenauigkeiten der Einwaage zurückzuführen, die zu leicht veränderten ψ -Werten führen. In der Abb. 3-28 ist das Ende der L_α -Phase auf der γ_i -Achse in Abhängigkeit vom Polymergehalt in der Tensidmischung δ_i im System [H₂O/Glycerin]_{ges} – [n-Oktan]_{ges} – C₈E₄/PEP5-PEO5 gezeigt. Die Auswertung der

Phasendiagramme ergibt, dass die L_α -Phase nahezu linear mit wachsendem δ_i zu kleinerem γ_i rückt. Des Weiteren wird der Abstand zu X-Punkt und L_α -Phase, d.h. der Bereich der bikontinuierlichen Mikroemulsion, mit zunehmendem δ_i deutlich kleiner. Das heißt, die bikontinuierliche Mikroemulsion wird zu Gunsten der flüssigkristallinen lamellaren Phase verdrängt.

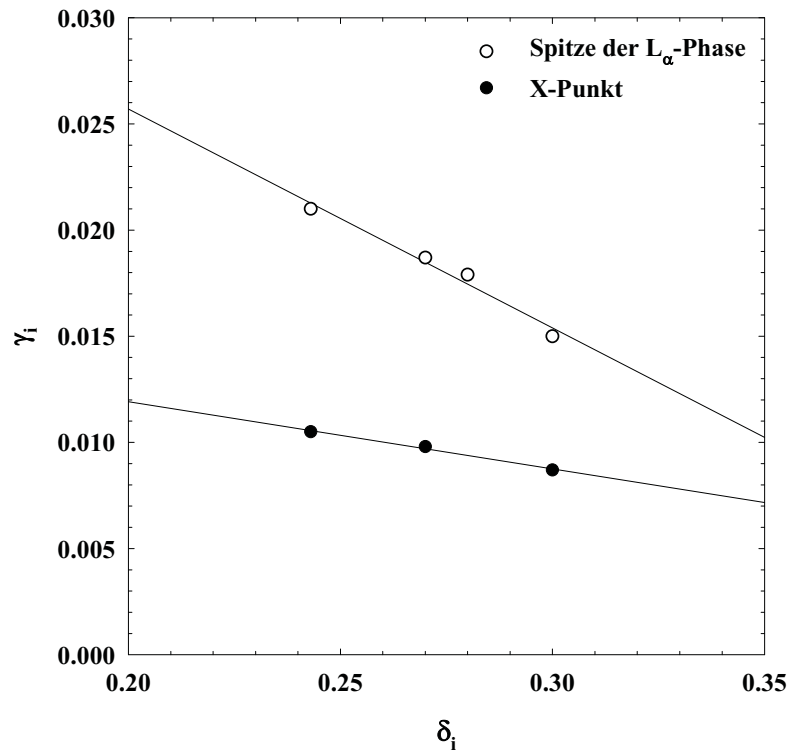


Abb. 3-28: Lage des X-Punkts und der Spitze der verdünnten lamellaren Phase auf der γ_i -Achse in Abhängigkeit von δ_i im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$ und $\psi = 0.46$. Mit steigendem δ_i rückt sowohl der X-Punkt als auch die Spitze der lamellaren Phase linear zu kleineren Amphiphilkonzentrationen. Daher verkleinert sich der Existenzbereich der bikontinuierlichen Mikroemulsion.

Die untersuchten L_α -Phasen sind im Durchlicht transparent, was auf den sehr geringen Brechungsindexunterschied zwischen Wasser- und Ölphase zurückzuführen ist. Betrachtet man die Phase im weißem Licht, so ist die auffälligste Eigenschaft dieser Phase ihre brillante Farbigekeit in der Rückstreuung. Dabei ist die Wellenlänge des von der Probe zurückgestreuten Lichts abhängig von γ_i . Um dies zu verdeutlichen, zeigt Abb. 3-29 ein Photo von Proben des Systems bei $\delta_i = 0.30$ mit variierendem γ_i . Die Probengläschen befinden sich innerhalb eines thermostatisierten Messbeckens. Da die Rückstreuung eine direkte Beleuchtung der Proben (Reflexion der Lampe ganz rechts) benötigt, überlagert die Reflexion des Lichtes am Probenglas z.T. die farbige Rückstreuung.

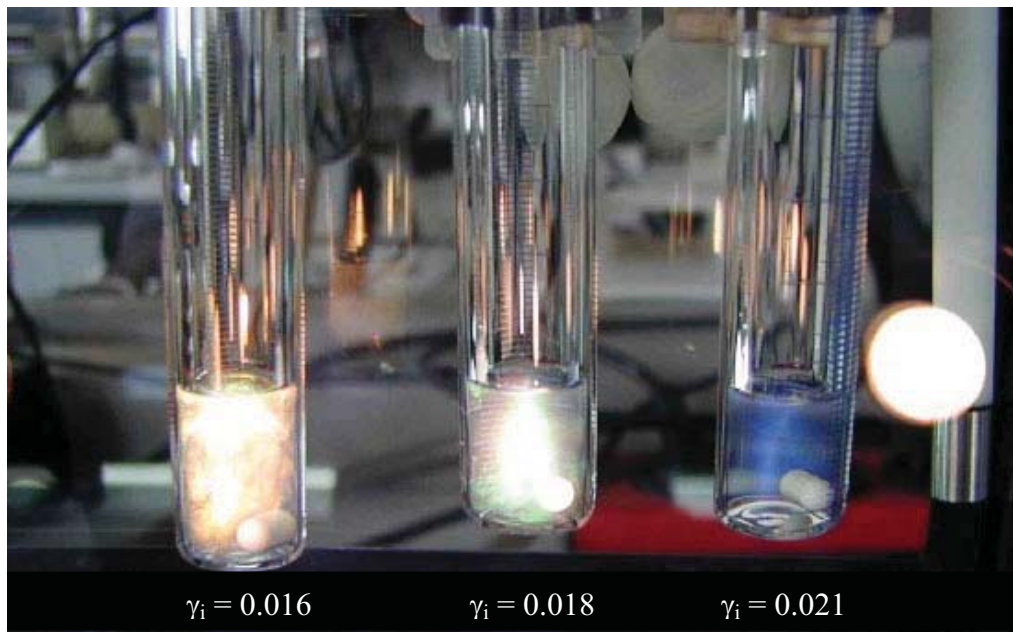


Abb. 3-29: Photo der Rückstreuung von Proben mit unterschiedlichem γ_i . Die Aufnahmen wurden an Proben des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$, $\psi = 0.46$ und $\delta_i = 0.30$ gemacht. Abhängig von γ_i zeigt die Rückstreuung der Proben unterschiedliche Farben. Die Reflexion des Lichtes am Glas überlagert die farbige Rückstreuung.

Je kleiner γ_i ist, desto größer ist die Wellenlänge des Lichtes, das mit den lamellenartigen Domänen interferiert und zurückgestreut wird. Das liegt daran, dass immer weniger Tensidfilm dieselbe Menge an Wasser und Öl solubilisiert und somit die mikroskopisch getrennten Wasser- und Öldomänen anschwellen. Durch den größeren Schichtabstand interferiert dann nur der Anteil des weißen Lichtes positiv, der die entsprechende Wellenlänge aufweist. Dass die Intensität des zurückgestreuten Lichtes nicht noch wesentlich größer ist, liegt an der unvollständigen lamellaren Ordnung der Probe. So ordnen sich zwar in gewissen Bereichen der Probe (sog. *Patches*) die lamellaren Schichten in einer Richtung an, wird dieser Bereich zu groß, bricht die Ordnung zusammen und es entsteht ein neuer Bereich, der in eine andere Richtung hin orientiert ist. Die Größe dieser Bereiche kann durch gezielte Scherung der Probe erhöht werden, was dann auch die Intensität der Rückstreuung erhöht [99].

3.2.2 Mikrostruktur

Bei der Untersuchung der Mikrostruktur der lamellaren Phasen ging es im Wesentlichen darum, den Abstand zwischen den Polymer + Tensidmonolayern zu bestimmen. Wie in Kap. 2.3.1 erläutert, wurde dazu die unter einem Winkel von $\theta = 172^\circ$ von der lamellaren Phase zurückgestreute Lichtintensität mit Hilfe eines umgebauten UV/VIS-

Spektrometers in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen (experimenteller Aufbau Kap. 6.1.3). Dabei ergibt sich nach der *Braggschen* Beziehung bei konstantem Schichtabstand D , der durch die Einwaage gegeben ist, und konstantem Beobachtungswinkel $\theta = 172^\circ$ durch die positive Interferenz des gestreuten Lichts ein scharf ausgebildeter Peak bei einer ausgezeichneten Wellenlänge. Der Peak wurde mit einer *Gaußkurve* (Gl. 2.2.27) angepasst und dadurch wird die Wellenlänge λ_{\max} bestimmt. Durch das Einsetzen von λ_{\max} in die *Braggsche* Beziehung Gl. 2.2.2 konnte somit der Schichtabstand zwischen den einzelnen Lamellen berechnet werden.

Rückstreuexperimente wurden als Funktion von γ_i für $\delta_i = 0.30$ am System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$ und $\psi = 0.46$ durchgeführt. Exemplarisch ist in Abb. 3-30 der Rückstreupic der Probe $\gamma_i = 0.020$ mit seiner Anpassung gezeigt.

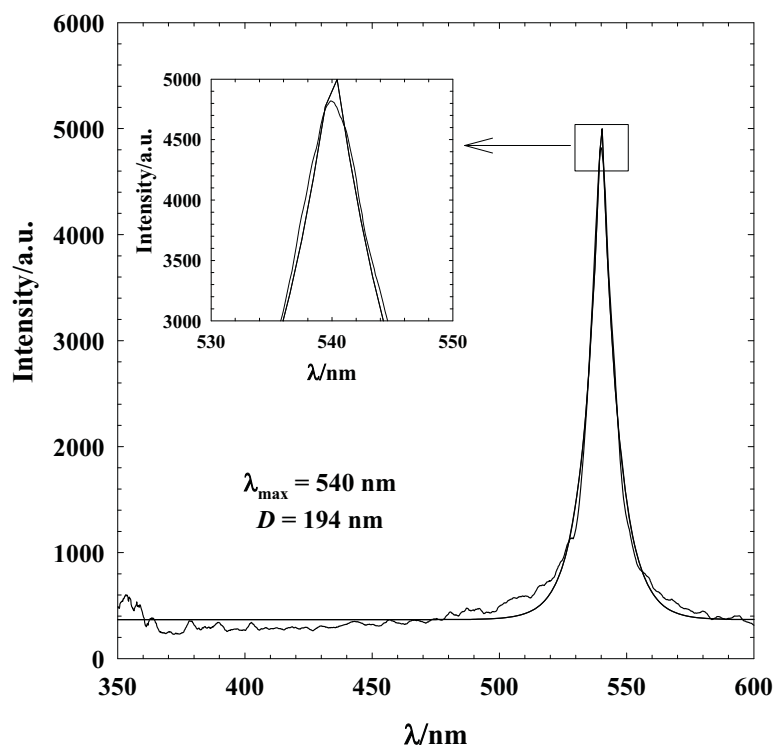


Abb. 3-30: Intensität des zurückgestreuten Lichts als Funktion der Wellenlänge λ an der lamellaren Phase im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ bei $\phi = 0.50$, $\psi = 0.46$, $\delta_i = 0.30$ und $\gamma_i = 0.020$. Die *Gaußanpassung* beschreibt den Peak quantitativ, dessen Maximum bei $\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$ liegt. Nach *Bragg* ergibt sich ein Schichtabstand von $D = 194 \text{ nm}$. Gleichzeitig ist ein Ausschnitt des Streumaximums gezeigt, welches die Übereinstimmung der Messwerte mit der *Gaußanpassung* demonstriert.

Dabei wurde die Wellenlänge in einem Bereich von 350 - 600 nm durchgeführt, Details zur Messung finden sich in Kap. 6.1.3. Der Rückstreupic bei $\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$ hebt sich klar von statistischem Untergrundrauschen ab und kann mittels der *Gaußanpassung* quantitativ

wiedergegeben werden. Streumaxima höherer Ordnung (Messbereich hier nicht aufgeführt) wurden nicht gefunden, da es sich hier nicht um einen flüssigen Einkristall handelt, was auf die unvollständige Ordnung der Probe zurückzuführen ist. Diese Probe scheint in Rückstreuung blau, wie in Abb. 3-29 rechts außen zu sehen ist. Aus der Lage des Maximums kann nach *Bragg* (Gl. 2.2.2) der Schichtabstand zwischen den Lamellen berechnet werden, er liegt hier bei $D = 194$ nm.

In Abb. 3-31 sind die Rückstreupeaks der ganzen Messreihe zusammengefasst. Dazu wurde die Intensität des rückgestreuten Lichts auf die Intensität des Maximums I_{\max} normiert, da die Absolutintensität stark von der Proportion und damit von der Größe und Anordnung der einzelnen *Patches* der L_α -Phase abhängig ist. Die γ_i -Variation erfolgte in Schritten von 0.001 in einem Bereich von $0.019 > \gamma_i > 0.029$.

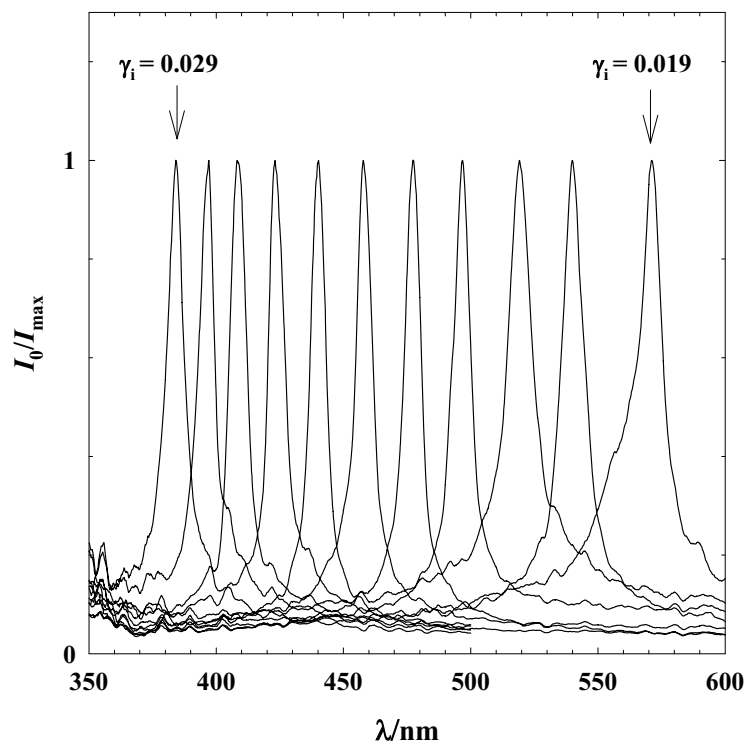


Abb. 3-31: Auf I_{\max} normierte Rückstreuintensität als Funktion von γ_i im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$, $\psi = 0.46$ und $\delta_i = 0.30$ gezeigt. Der Peak mit dem Maximum bei der kleinsten Wellenlänge ergibt sich aus der Rückstreuung der Probe mit $\gamma_i = 0.029$, der Peak bei der größten Wellenlänge aus der Probe mit $\gamma_i = 0.019$.

Der Peak bei der kleinsten Wellenlänge rührt von der Probe mit dem höchsten $\gamma_i = 0.029$ her, der Peak bei der größten Wellenlänge von der Probe mit $\gamma_i = 0.019$. Während die Probe mit $\gamma_i = 0.019$ in Rückstreuung grünlich scheint, verändert sich die Farbigkeit von blau bis ins Farblose bei $\gamma_i = 0.029$. Somit wird durch die Variation von γ_i (bzw. der Schichtdicke der Lamellen) innerhalb dieser L_α -Phase ein breiter Farbbereich abgedeckt. Um Proben zu

erhalten, die in Rückstreuung rot erscheinen, müsste die Ausdehnung der lamellaren Phase in Richtung kleinerer γ_i -Werte, z.B. durch eine Erhöhung von δ_i , vergrößert werden. Dies ist im Rahmen der Arbeit nicht erfolgt.

Wird aus der Lage der einzelnen Rückstreupeaks der Schichtabstand D zwischen den lamellaren Schichten ermittelt, erhält man den in Abb. 3-32 gezeigten linearen Zusammenhang in der doppeltlogarithmischen Auftragung zwischen D und γ_i . Es ist zu sehen, dass in dem kleinen γ_i -Bereich, der untersucht wurde, die Schichtdicke D mit steigendem γ_i abnimmt. Eine detaillierte Auswertung der Daten erfolgt in Kap. 4.2.2.

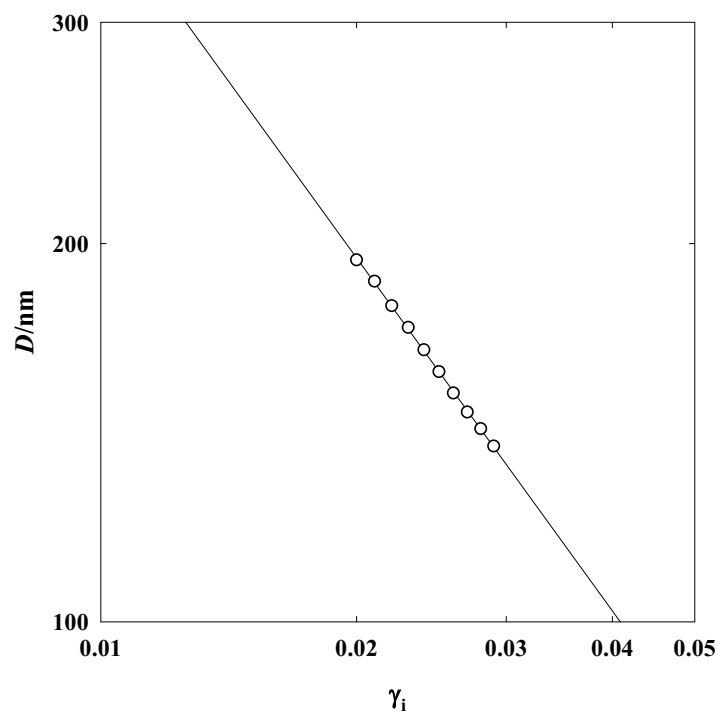


Abb. 3-32: Abhängigkeit der Schichtabstände D zwischen den Lamellen von γ_i im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$, $\psi = 0.46$ und $\delta_i = 0.30$. In doppeltlogarithmischer Auftragung nimmt der Schichtabstand D linear mit γ_i ab.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass erstmalig in einem pseudo ternären System eine hochverdünnte lamellare Phase gefunden wurde, deren Rückstreupeak im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegt. Die schillernde Farbe der Proben geht auf die anisotrope Mikrostruktur dieser Phase zurück, es handelt sich also um eine „physikalische Farbe“. Interessanterweise ist die Stabilisierung der Struktur frei von ionischen Einflüssen und rührt nur von der Wirkung des Polymers her. Daher findet sich die hochverdünnte L_α -Phase vor allem in den effizienzgesteigerten Systemen, in denen der Anteil an Polymer im amphiphilen Film δ_i sehr groß ist (siehe Kap. 3.1.1.2).

4. Diskussion

Im vorliegenden Kapitel werden die aus den Messungen des Phasenverhaltens und der Mikrostruktur erhaltenen Ergebnisse (Kap. 3) diskutiert. Zum einen wird gezeigt, dass Neutronen- und Lichtstreuungsmessungen nicht nur in Hinblick auf den q -Bereich, sondern auch hinsichtlich ihrer Intensität vergleichbar sind (Kap. 4.1.1). Anschließend werden die erhaltenen Ergebnisse mit bekannten Ergebnissen aus der Literatur verglichen (Kap. 4.1.2). Anhand der Streudaten kann der Einfluss des Polymers auf die biegeelastischen Parameter ermittelt werden (Kap. 4.1.3). Die Berechnung dieser Parameter wird an einem ausgewählten System durchgeführt (Kap. 4.1.4). Aus den Rückstreudaten der lamellaren Struktur wird der undulationsbedingte Einfluss auf die Dicke des Tensidfilms d_T und der Wert für κ_0 bestimmt (Kap. 4.2). Aus diesen Analysen können dann die bikontinuierliche und die lamellare Struktur, die in den untersuchten Systemen z.T. nebeneinander vorliegen, direkt miteinander verglichen werden (Kap. 4.3).

4.1 „Giant microemulsions“

4.1.1 SLS vs. SANS

Wie in Kap. 3.1.1 gezeigt wurde, ergänzen sich die SLS- und SANS-Streudaten der hochverdünnten bikontinuierlichen Mikroemulsion in Hinblick auf den Streuvektor q und sind damit direkt vergleichbar. Die Streuintensität ist gemäß der unterschiedlichen Natur der gestreuten Welle jedoch verschieden. Da in beiden Methoden von einer elastischen Streuung ausgegangen wird und somit die grundsätzlichen Eigenschaften der Streuung identisch sind, ist es möglich, beide Streumethoden zu vergleichen bzw. aufeinander zu normieren [102]. Diese grundsätzliche Überlegung wird hier auf die SLS-, und SANS - Streukurven der bikontinuierlichen Struktur übertragen.

Für die Neutronenstreuintensität bei $q = 0$ ergibt sich nach *Porod* [103]

$$I_{\text{SANS}}(q = 0) = \omega \langle \eta^2 \rangle. \quad (4.1.1)$$

Hierbei ist ω das Streuvolumen und $\langle \eta^2 \rangle$ die mittlere Fluktuation der Streulängendichte. Mit $\langle \eta^2 \rangle = \phi_A \phi_B \langle \Delta \rho^2 \rangle$ folgt

$$I_{\text{SANS}}(q=0) = \omega \phi_A \phi_B \langle \Delta\rho^2 \rangle. \quad (4.1.2)$$

Die Neutronenstreuintensität bei $q = 0$ erhält man demnach als Produkt aus den Volumina der Wasser- (ϕ_A) und Ölphase (ϕ_B) sowie dem Quadrat der Streulängendichtdifferenz $\langle \Delta\rho^2 \rangle$ zwischen diesen Phasen.

Die Lichtstreuintensität I_{SLS} bei $q = 0$ berechnet sich nach *Kerker et al.* [104] zu

$$I_{\text{SLS}}(q=0) = \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^4 \frac{1}{16\pi^2 R^2} \eta^2 \omega. \quad (4.1.3)$$

Dabei ist λ_0 die Wellenlänge des LASER im Vakuum und R der Abstand zwischen Probe und Detektor. Für die Lichtstreuung ergibt sich die mittlere Fluktuation der Dielektrizitätszahl zu

$$\eta^2 = (\varepsilon_A - \varepsilon_B)^2 \phi_A \phi_B. \quad (4.1.4)$$

Mit dem Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante einer Komponente ε_i und dem Brechungsindex einer Komponente n_i

$$\varepsilon_i = n_i^2 \quad (4.1.5)$$

lässt sich Gl. 4.1.3 zu

$$I_{\text{SLS}}(q=0) = \frac{\pi^2 \phi_A \phi_B}{\lambda_0^4 R^2} (n_A^2 - n_B^2)^2 \omega \quad (4.1.6)$$

umformen. Somit kann man die Intensitäten von SLS und SANS nach

$$\frac{I_{\text{SANS}}(q=0)}{I_{\text{SLS}}} = \frac{\langle \Delta\rho \rangle^2 \lambda_0^4 R^2}{\pi^2 (n_A^2 - n_B^2)^2} \quad (4.1.7)$$

ins Verhältnis setzen. Da die Lichtstreuintensitäten durch die Normierung mit der Streuintensität von Toluol nach

$$R_{\Theta}^{\text{Abs}}(\text{Probe}) = \frac{R_{\Theta}^{\text{Abs}}(\text{Tol})}{R_{\Theta}^{\text{Exp}}(\text{Tol})} \cdot R_{\Theta}^{\text{Exp}}(\text{Probe}) \quad (2.2.11)$$

und

$$R_{\Theta}^{\text{Abs}}(\text{Probe}) = R^2 I_{\text{SLS}} \quad (4.1.8)$$

kalibriert werden, kann die Lichtstreuintensität $R_{\Theta}^{\text{Abs}}(\text{Probe})$ mit Multiplikation des ermittelten Faktors Z auf die Streuintensität der Neutronenstreuung nach Gl. 4.1.9

$$I_{\text{SANS}}(q=0) = \frac{\langle \Delta \rho \rangle^2 \lambda_0^4}{\pi^2 (n_A^2 - n_B^2)^2} R_{\Theta}^{\text{Abs}}(\text{Probe}) = Z R_{\Theta}^{\text{Abs}}(\text{Probe}) \quad (4.1.9)$$

umgerechnet werden.

Dies wurde zuerst auf die SLS-Kurven (Abb. 3-17) und die in Jülich gemessenen SANS-Streukurven (Abb. 3-19) des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ angewendet. Der sich aus den Parametern $\Delta\rho, (\Delta n^2)^2$ und λ_0^4 (siehe Tab. A-21) erhaltene Faktor Z ergibt sich zu $Z = 2.36 \cdot 10^6$. Bestimmt man den Faktor Z_{exp} durch das Anpassen der SLS- an die SANS-Kurven experimentell, so erhält man für diese Messreihe eine, im Rahmen der Messfehler, sehr gute Übereinstimmung $1 < Z/Z_{\text{exp}} < 1.5$. Die Werte für die verschiedenen γ_i finden sich im Anhang (Tab. A-5 bis Tab. A-11).

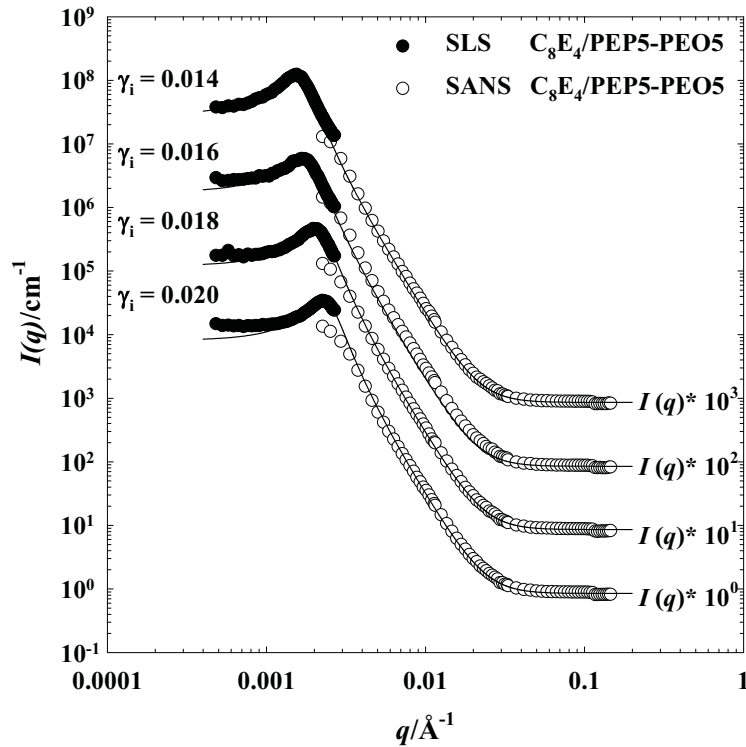


Abb. 4-1: Ineinander übergehende SLS- und SANS-Messung am System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$, $\psi = 0.46$ und $\delta_i = 0.25$. Die Intensität der SLS-Messung wurde auf die der Neutronenstreuung nach Gl. 4.1.9 umgerechnet. Der sich aus Gl 4.1.9 ergebende Faktor $Z = 2.36 \cdot 10^6$ stimmt sehr gut mit dem zum Verschieben der SLS-Kurven nötigen Faktor $Z_{\text{exp}} = 1.88 \cdot 10^6$ überein. Die TS -Anpassung ist als durchgezogene Linie eingetragen. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde die Intensität der einzelnen Streukurven jeweils mit dem Faktor zehn multipliziert.

Zur besseren Übersichtlichkeit wurde die Intensität der Kurven jeweils mit dem Faktor zehn multipliziert. Zusätzlich ist durch die zusammengesetzte Streukurve die TS -Anpassung gelegt. Es ist zu erkennen, dass die Anpassung die Datenpunkte nicht nur in der Region des Streupeaks gut beschreibt.

Der Verlauf der zusammengesetzten Streukurve weist nur kleine Abweichungen im Bereich kleiner q -Werte der SANS-Kurven auf. Hier fällt die Kurve leicht ab, was mit der schlechteren Statistik im Zentrum des Detektors erklärt werden kann (siehe Anhang Abb. 6-12). Um jedoch ausschließen zu können, dass der leichte Abfall der SANS-Daten bei kleinen q -Werten nicht zum Peak gehört, können die SLS-Daten mit den in Grenoble unter Ausnutzung des breiten q -Bereichs gemessenen SANS-Daten verglichen werden. Hier ist der Überlappungsbereich auf der q -Achse größer. Abb. 4-2 zeigt die um den Faktor $Z_{\text{exp}} = 2.60 \cdot 10^6$ verschobenen SLS-Kurven zusammen mit den SANS-Messungen für das $\text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ - und das $\text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$ -System.

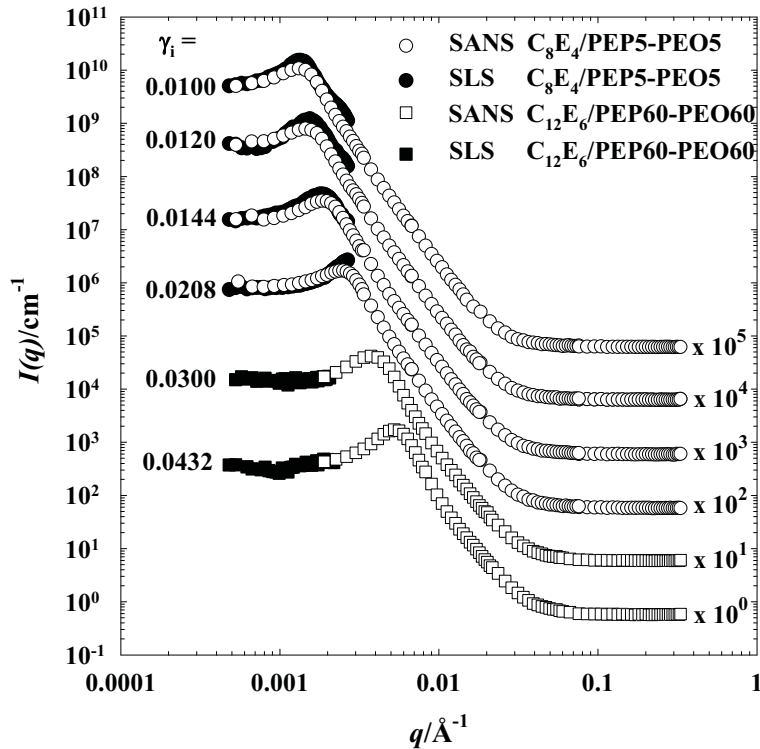


Abb. 4-2: Um den Faktor Z_{exp} verschobene Streukurven aus SLS- zusammen mit SANS-Daten für die $C_8E_4/PEP5-PEO5$ - und $C_{12}E_6/PEP60-PEO60$ -Systeme. Der Übersichtlichkeit halber sind für das $C_{12}E_6/PEP60-PEO60$ -System nur zwei kombinierte Streukurven dargestellt. Die Kurven wurden jeweils um den Faktor zehn multipliziert. Auf die TS -Anpassung wurde hier verzichtet, sie findet sich in Kap. 3.1.2.

Dabei ergibt sich für das $C_8E_4/PEP5-PEO5$ -System wiederum ein $Z = 2.36 \cdot 10^6$. Wiederum stimmt der experimentell bestimmte Faktor sehr gut mit dem theoretisch ermittelten überein, sie liegen im Bereich $0.60 < Z/Z_{\text{exp}} < 1.10$. Für das $C_{12}E_6/PEP60-PEO60$ -System ergibt sich Z zu $Z = 9.06 \cdot 10^6$ mit $0.85 < Z/Z_{\text{exp}} < 1.50$. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Maxima der SLS-Kurven stärker ausgebildet sind als die der SANS-Kurven. Dies ist auf die schärfere Wellenlängenverteilung durch den Einsatz eines LASER bei der SLS zurückzuführen. Für die SLS-Kurven bei $q > 0.002 \text{ \AA}^{-1}$ ist eine systematische Abweichung zu erkennen, die auf Mehrfachstreuung zurückzuführen ist.

4.1.2 „Giant“ vs. „Ordinary Microemulsions“

Inwieweit sich die Mikrostruktur der hier untersuchten „Giant microemulsions“ von den bisher existierenden Mikroemulsionen abhebt, veranschaulicht die doppellogarithmische Auftragung der Domänengröße ξ gegen den Volumenbruch des Tensids in der Grenzfläche $\phi_{C, i}$.

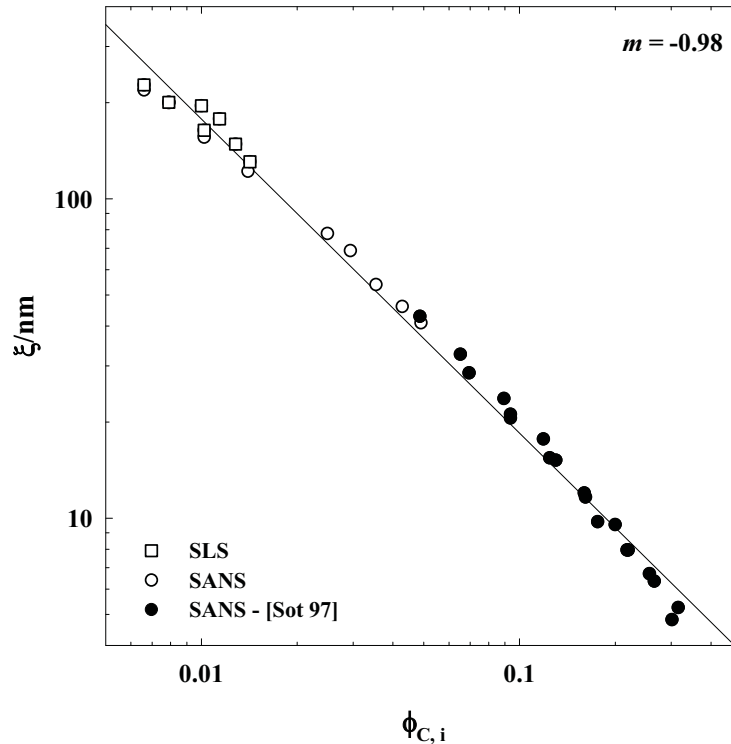


Abb. 4-3: Doppeltlogarithmische Auftragung der Domänengröße ξ vs. den Tensidvolumenbruch an der Grenzfläche $\phi_{C,i}$. Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Domänengrößen durch SLS (leere Quadrate) und SANS (leere Kreise) mit den Domänengrößen der „Ordinary Microemulsions“ (schwarze Kreise) [30]. Alle Datenpunkte liegen auf einer Geraden mit der Steigung $m = -0.98$.

Wie in Abb. 4-3 zu erkennen ist, lassen sich alle Werte sowohl der „Giant-“ als auch der „Ordinary Microemulsions“ durch eine Gerade beschreiben. Die Steigung liegt mit $m = -0.98$ nahe an der für unterschiedliche Strukturtypen vorhergesagten Proportionalität von $\xi \propto \phi_{C,i}^{-1}$. Die Abbildung zeigt weiterhin, dass sich in bikontinuierlichen Mikroemulsionssystemen nun Domänengrößen ξ einstellen lassen, die nahezu zwei Dekaden umfassen und von $4.8 < \xi < 254.2$ nm reichen. Somit konnte durch den Einsatz von Blockcopolymeren und dem damit möglichen Vordringen in den hocheffizienten Bereich die erreichbare Domänengröße um annähernd eine Größenordnung gesteigert werden.

Weiterhin lässt sich aus der Domänengröße ξ und der spezifischen internen Grenzfläche S/V nach

$$\xi = a \frac{\phi(1+\phi)}{S/V} \quad (4.1.10)$$

der Proportionalitätsfaktor a ermitteln, wenn ξ vs. $\phi(1+\phi)/S/V$, wie in Abb. 4-4 dargestellt, aufgetragen wird.

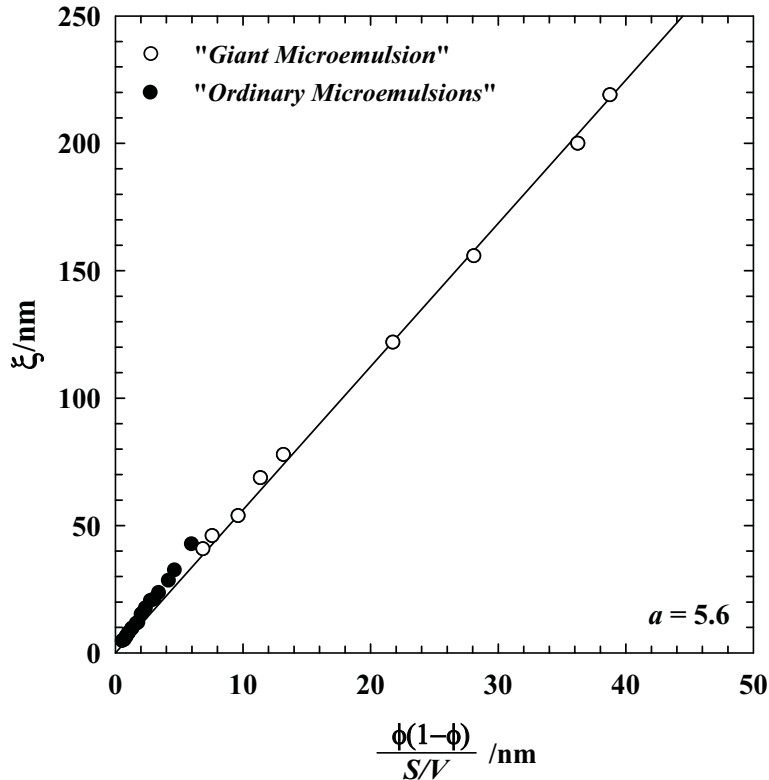


Abb. 4-4: Vergleichende Darstellung von Messungen an „normalen“ (schwarze Symbole) und effizienzgesteigerten hochverdünnten (offene Symbole) Mikroemulsionen. Es wird die Domänengröße ξ vs. $\phi(1+\phi)/S/V$ aufgetragen. Aus der Steigung wird der Faktor $a = 5.6$ aus Gl. 4.1.10 ermittelt. Der ermittelte Faktor ist kleiner als der von *Sottmann et al.* bestimmte (schwarze Symbole), für den sich $a = 7.12$ ergab [72].

Der aus der Steigung ermittelte Faktor $a = 5.6$ ist kleiner als der von *Sottmann et al.* ($a = 7.12$ [Str 97]), der sich aus der Steigung der schwarzen Symbole, also den nicht effizienzgesteigerten Mikroemulsionen, ergibt. Ein Grund, weshalb der hier ermittelte Faktor geringer als der in der Literatur bestimmte ist, liegt in der experimentellen Durchführung der Messung. Zum einen wurden für die „*Giant Microemulsions*“ der Kontrast der Streulängendichten zwischen Wasser- und Ölphase durch die teilweise Deuterierung der Komponenten stark reduziert, zum anderen wurden Küvetten mit $d = 0.2$ mm gewählt, wodurch die Streuintensität um ein Weiteres reduziert werden konnte. Auf diese Weise konnte störende Mehrfachstreuung unterdrückt werden, die bei der näheren Analyse der Daten einen zu hohen S/V - Wert ergibt. Da die Mehrfachstreuung mit steigender Effizienz bzw. Strukturgröße der Mikroemulsion zunimmt, resultiert sonst eine zu große Steigung a im ξ vs. $\phi(1+\phi)/S/V$ - Plot.

Durch die Kontrastminimierung und die geringe Schichtdicke der Messküvetten konnte die Mehrfachstreuung unterdrückt werden und der Faktor a frei von Mehrfachstreuungseffekten ermittelt werden. Der erhaltene Faktor $a = 5.6$ kommt der Theorie von *Talmon* [80] nahe, die ein $a = 5.84$ prognostiziert. Hier wird die bikontinuierliche Struktur

nicht durch Kuben repräsentiert ($a = 6$), sondern durch eine Vielzahl von Flächen dargestellt. Diese Betrachtung scheint der ungeordneten verwobenen, bikontinuierlichen Struktur, wie sie sich auf elektronenmikroskopischen Bildern zeigt [100] und aus Computersimulationen [118] ergibt, näher zu kommen.

4.1.3 Effizienzsteigerung durch Polymer

Um zu verstehen, wie die effizienzsteigernde Wirkung des Polymers zustande kommt, wird die energetische Beschreibung des amphiphilen Films aus Kap. 2.1.2 nach *Helfrich* verwendet und erweitert. Wie in den Gleichungen 2.1.12 und 2.1.13 dargestellt, ist die größenabhängige Renormierung der biegeelastischen Konstanten notwendig, um die vielfältige Struktur komplexer Fluide erklären zu können.

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. 2.1.13 zu

$$\ln \frac{\xi a_c}{\kappa} = \frac{4\pi\bar{\kappa}}{\bar{\alpha} k_B T}. \quad (4.1.11)$$

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

$$\ln \phi_{C,i} = -\frac{4\pi\bar{\kappa}}{\bar{\alpha} k_B T}. \quad (4.1.12)$$

Hier und in den folgenden Gleichungen ist $\bar{\alpha} = -10/3$ [85]. Arbeiten von *Gompper* und *Kroll* [105] haben gezeigt, dass diese Gleichung sowohl für die Instabilität der lamellaren Phase als auch für die Grenze der Solubilisierbarkeit von Wasser und Öl in einer bikontinuierlichen Mikroemulsion, also die Lage des Fischschwanzpunkts $\tilde{\phi}_{C,i}$, gilt.

Über die größenabhängige Renormierung von κ und $\bar{\kappa}$ hinaus muss in effizienzgesteigerten Systemen der Einfluss des Polymers berücksichtigt werden. Dazu wurden von *Lipowsky et al.* [106, 107] zwei unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Polymer und amphiphiler Grenzschicht vorgeschlagen, nämlich attraktive Wechselwirkungen, bei denen sich das Polymer an die amphiphile Grenzschicht in Form eines Pfannkuchens

(*pancake*) anlagert oder repulsive Wechselwirkungen, bei denen sich das Polymer wie ein Pilz in die Wasser- und Öldomäne erstreckt. Detaillierte Neutronenstreuungsmessungen von *Endo et al.* [108] legen den Schluss nahe, dass das Modell der repulsiven Wechselwirkungen der experimentell gefundenen Anordnung der Polymere [109] im amphiphilen Film entspricht. Deshalb wird im Folgenden nur von repulsiven Wechselwirkungen ausgegangen. Der von *Hiergeist* und *Lipowsky* berechnete Einfluss eines Polymers auf die biegeelastischen Konstanten berücksichtigt nur eine Seite der amphiphilen Grenzschicht [106]. Um jedoch die Eigenschaften eines amphiphilen Blockcopolymers beschreiben zu können, muss berücksichtigt werden, dass sich das Polymer auf beiden Seiten der amphiphilen Grenzschicht ausdehnt [110]. Hiermit ergibt sich

$$\kappa_{\text{eff}} = \kappa + \frac{k_B T}{12} \left(1 + \frac{\pi}{2}\right) \sigma (R_W^2 + R_O^2) \quad (4.1.13)$$

und

$$\bar{\kappa}_{\text{eff}} = \bar{\kappa} - \frac{k_B T}{6} \sigma (R_W^2 + R_O^2). \quad (4.1.14)$$

Dabei ist σ die Packungsdichte des Polymers in der amphiphilen Grenzschicht. Der Größe des Polymers wird durch den *end to end* Abstand des jeweiligen Polymerblocks R Rechnung getragen. Dabei steht der Index W für den hydrophilen, der Index O für den hydrophoben Anteil des amphiphilen Blockcopolymers. Durch den polymerabhängigen Term wird der Wert für κ_{eff} positiver und der für $\bar{\kappa}_{\text{eff}}$ negativer.

In die Gleichung für das Stabilitätskriterium der bikontinuierlichen Struktur von *Morse* [111](Gl. 4.1.12) kann $\bar{\kappa}_{\text{eff}}$ nach *Lipowsky* (Gl. 4.1.14) eingesetzt werden. Somit erhält man durch die Ersetzung von $\bar{\kappa}$ (Gl. 4.1.12) mit $\bar{\kappa}_{\text{eff}}$ (Gl. 4.1.14) einen Ausdruck, der den Fischschwanzpunkt des effizienzgesteigerten Systems

$$\ln \tilde{\phi}_{C,i} = \tilde{\phi}_{C,i}^0 - \Xi \sigma (R_O^2 + R_W^2) \quad (4.1.15)$$

in Abhängigkeit der Packungsdichte des Polymers, dessen Größe und dem X-Punkt des Basissystems ohne Polymer $\tilde{\phi}_{C,i}^0$ beschreibt. Aus der Zusammenfassung der Konstanten wird

ein Wert von $\Xi = \pi/5$ ermittelt. Im Falle des reinen Systems wird der zweite Term, der die Polymerbedeckung der Tensidgrenzschicht beschreibt, zu Null. Diese Überlegungen wurden von *Jakobs et al.* auf die experimentellen Ergebnisse des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEP}_x\text{-PEO}_y$ übertragen [30]. Aus der Größe des Polymers und dessen Anteil δ_i in der Tensidmischung kann $\sigma(R_w^2 + R_o^2)$ berechnet werden. Wird die Amphiphilkonzentration am Fischschwanzpunkt $\tilde{\phi}_{C,i}$ vs. $\sigma(R_w^2 + R_o^2)$ aufgetragen, sollte sich nach Gl. 4.1.15 ein linearer Zusammenhang ergeben. Anhand der Steigung der sich ergebenden Regressionsgeraden kann der Faktor Ξ ermittelt werden, um die Gültigkeit dieser Theorie zu überprüfen. In der folgenden Abbildung 4-5 werden die erhaltenen Ergebnisse dieser Arbeit an den Systemen $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ und $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$ mit den Ergebnissen von *Jakobs et al.* im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEP}_x\text{-PEO}_y$ verglichen.

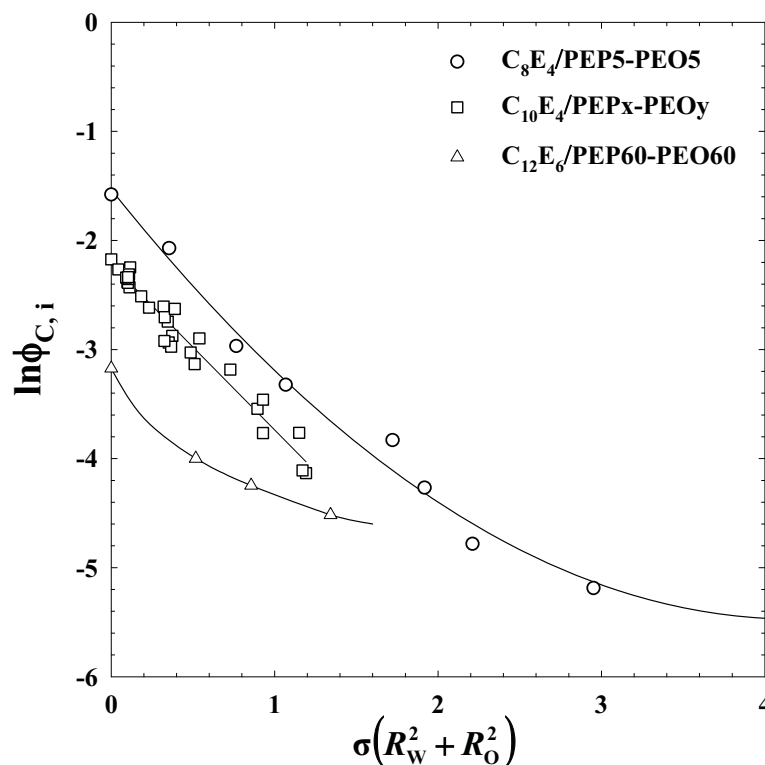


Abb. 4-5: Bestimmung von Ξ durch Auftragung von $\ln \tilde{\phi}_{C,i}$ gegen $\sigma(R_w^2 + R_o^2)$ nach Gl. 4.1.15. Vergleich der von *Jakobs et al.* ermittelten Werte im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEP}_x\text{-PEO}_y$ mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten an den Systemen $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ und $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$. Es ist zu erkennen, dass $\ln \tilde{\phi}_{C,i}$ vs. $\sigma(R_w^2 + R_o^2)$ nicht linear ist. Im Bereich kleiner $\sigma(R_w^2 + R_o^2)$ -Werte, also niedriger δ_i -Werte fällt $\ln \tilde{\phi}_{C,i}$ steiler als erwartet ab. Im Bereich hoher Polymerbedeckung flacht der Verlauf allerdings ab.

Bei geringer Polymerbedeckung, also bei kleinem δ_i und somit kleinen $\sigma(R_w^2 + R_o^2)$ -Werten, ist in allen drei Systemen ein steiler Abfall der Regressionsgeraden zu beobachten. Hier werden Werte von $\Xi = -1.32$ und $\Xi = -1.60$ erhalten, die nahezu mit dem von *Jakobs et al.* Ermittelten Wert von $\Xi = -1.49$ übereinstimmen. Wird die Polymerbedeckung erhöht, zeigt sich eine Abweichung von diesem linearen Verlauf. Diese Abweichung nimmt mit steigender Größe des Polymers, hier von PEP5-PEO5 zu PEP60-PEO60, zu. Erfolgt die Regression durch die Datenpunkte bei größeren Werten von $\sigma(R_w^2 + R_o^2)$, so werden die Werte $\Xi = -0.82$ und $\Xi = -0.62$ erhalten, was nahe am theoretisch erwarteten Wert von $\pi/5 = 0.628$ liegt. Dies spricht dafür, dass die Gl. 4.1.15 nur den Fall hoher Polymerbedeckung beschreibt, da der Einfluss des Polymers auf die biegeelastischen Parameter in den Gleichungen 4.1.13 und 4.1.14 nur für eine gleichmäßige Bedeckung des amphiphilen Films durch Polymerknäuel formuliert wurde [106, 107]. Des Weiteren kann die größer als theoretisch vorhergesagte Effizienzsteigerung bei kleinen Werten von $\sigma(R_w^2 + R_o^2)$ durch eine zusätzliche repulsive Wechselwirkung zwischen den Tensidschichten erklärt werden. In den Systemen mit kleinem Polymeranteil ist die Mikrostruktur relativ klein, so dass es in diesen Systemen, im Gegensatz zu den großstrukturierten Mikroemulsionen, bei hohem Polymeranteil zu repulsiven Wechselwirkungen und damit zu einer Verringerung der Tensidkonzentration kommt, d.h. dass eine höhere Effizienz zustande kommt [112].

4.1.4 Berechnung der biegeelastischen Konstanten

Im Vorangegangenen wurde gezeigt, dass zur Beschreibung des amphiphilen Films die biegeelastischen Konstanten renormiert und der polymerspezifische Effekt der Effizienzsteigerung von Mikroemulsionen durch amphiphile Blockcopolymere auf die Membraneigenschaften berücksichtigt werden müssen. Im Folgenden sollen die entsprechenden Größen κ , $\kappa_{\text{eff}}(\xi)$, $\bar{\kappa}$ und $\bar{\kappa}_{\text{eff}}(\xi)$ im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEP60}$ berechnet werden.

Die Bulkkontrastspektren liefern d_{TS} und ξ_{TS} . Nach *Safran* und *Pieruschka* kann mit dem Zusammenhang

$$\kappa_{\text{eff}}(\xi) = \frac{10\sqrt{3}}{64} k_B T \frac{\xi_{\text{TS}}}{d_{\text{TS}}} \quad (4.1.16)$$

die biegeelastische Konstante $\kappa_{\text{eff}}(\xi)$ aus den Streuspektren ermittelt werden [113, 114]. Die daraus erhaltenen Werte für die biegeelastischen Konstanten sind in der Tabelle A-23 zusammen mit ξ_{TS} und d_{TS} dargestellt. Wird in dem längenskalen renormierten Ausdruck für

$$\kappa(\xi) = \kappa - \frac{\alpha k_{\text{B}} T}{4\pi} \ln \frac{\xi}{v_{\text{c}}/a_{\text{c}}}, \quad (2.1.12)$$

mit $\alpha = 3$ [97] κ durch κ_{eff} (Gl. 4.1.13) ersetzt, erhält man den Ausdruck

$$\kappa_{\text{eff}}(\xi) = \kappa + \frac{k_{\text{B}} T}{12} \left(1 + \frac{\pi}{2}\right) \sigma(R_{\text{W}}^2 + R_{\text{O}}^2) - \frac{3k_{\text{B}} T}{4\pi} \ln \frac{\xi}{v_{\text{c}}/a_{\text{c}}}. \quad (4.1.17)$$

In diese Formulierung von $\kappa_{\text{eff}}(\xi)$ fließt sowohl der Einfluss des Polymers als auch der der skalenabhängigen Renormierung ein. Da die Strukturgröße $\xi = d_{\text{TS}}/2$ (2.2.20) aus den Streuspektren, die Polymerbedeckung $\sigma(R_{\text{W}}^2 + R_{\text{O}}^2)$ aus der Einwaage und $\kappa_{\text{eff}}(\xi)$ aus der Anpassung der Streupeaks nach der *TS*-Formel und Gl. 4.1.16 bekannt sind, kann die „reine“ biegeelastische Konstante κ ermittelt werden. Für die Messreihe im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$ bei konstanter Polymerbedeckung $\sigma(R_{\text{W}}^2 + R_{\text{O}}^2) = 1.0292$ ergibt sich aus der Auftragung $\kappa_{\text{eff}}(\xi)$ vs. $\ln(\xi (v_{\text{c}}/a_{\text{c}})^{-1})$ einerseits κ aus dem Achsenabschnitt und andererseits der Wert des Faktors $3k_{\text{B}}T/4\pi$ vor dem längenskalenabhängigen Renormierungsterm.

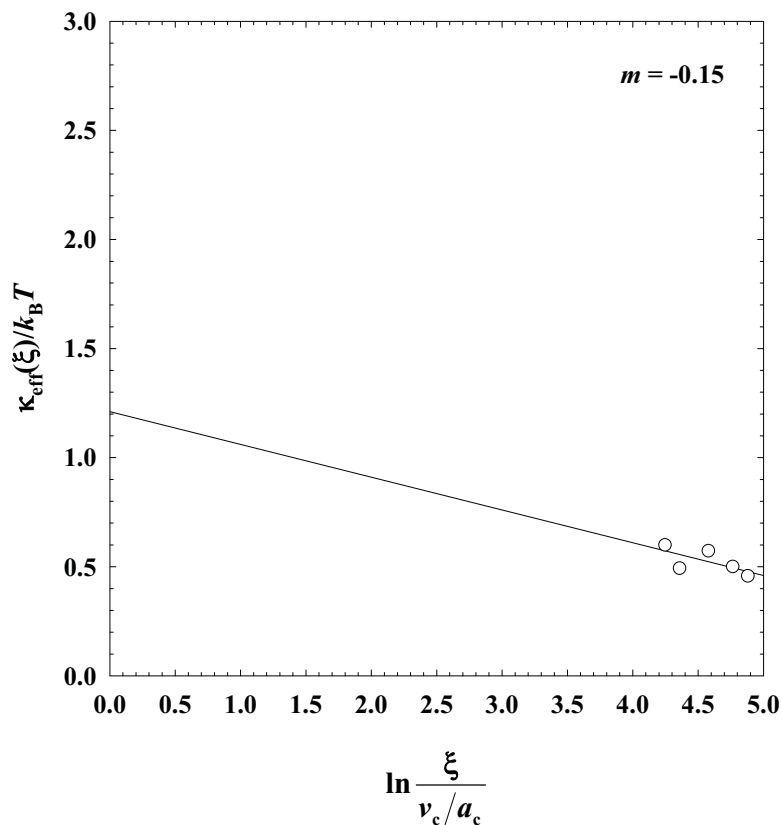


Abb. 4-6: Auftragung von $\kappa_{\text{eff}}(\xi)$ vs. $\ln(\xi (v_c/a_c)^{-1})$ im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$. Neben der Ermittlung von κ nach Gl. 4.1.17 kann aus der Steigung der Vorfaktor des Renormierungsterms bestimmt werden.

Wie in Abb. 4-6 zu sehen ist, liegen die Daten auf einer Geraden mit einer negativen Steigung von $m = -0.15$. Dieser Wert stimmt im Rahmen des Messfehlers mit dem sich aus der längenskalenabhängigen Renormierung ergebenden Wert von $-3/4\pi = -0.239$ überein. Weiterhin wird ein Wert für den Achsenabschnitt von $\kappa_{\text{eff}}(\xi) = 1.2 k_B T$ erhalten. Um den reinen Wert für κ zu erhalten, kann Gl. 4.1.17 nach κ aufgelöst und die Konstanten können eingesetzt werden. Man erhält

$$\kappa = 1.2 k_B T - 0.214 (1.0292) k_B T = 0.98 k_B T. \quad (4.1.18)$$

Allerdings sind sowohl der aus der Steigung bestimmte Vorfaktor als auch der Wert für κ aufgrund der Streuung der Daten mit einem großen Fehler behaftet.

Um einen Ausdruck zu erhalten, der $\bar{\kappa}$ in Abhängigkeit der Polymerbedeckung berücksichtigt, wird Gl. 4.1.17 in die Stabilitätsbedingung nach Morse Gl. 4.1.12 eingesetzt. Man erhält

$$\kappa_{\text{eff}}(\xi) = \kappa + \frac{k_B T}{12} \left(1 + \frac{\pi}{2}\right) \sigma(R_W^2 + R_O^2) - \frac{\alpha k_B T}{4\pi} \frac{4\pi \bar{\kappa}_{\text{eff}}}{\bar{\alpha} k_B T} \quad (4.1.19)$$

mit $\alpha = 3$ und $\bar{\alpha} = -10/3$ [78]. Gl. 4.1.19 ergibt mit dem Ausdruck für $\bar{\kappa}_{\text{eff}}$ nach *Lipowsky* (Gl. 4.1.14)

$$\kappa_{\text{eff}}(\xi) = \kappa - \frac{\alpha}{\bar{\alpha}} \bar{\kappa} + \frac{k_B T}{12} \left(1 + \frac{\pi}{2} + 2 \frac{\alpha}{\bar{\alpha}}\right) \sigma(R_W^2 + R_O^2). \quad (4.1.20)$$

Für die Berechnung von $\bar{\kappa}$ aus Gl. 4.1.20 wird $\kappa_{\text{eff}}(\xi) = 0.46 k_B T$, das heißt der Wert von $\kappa_{\text{eff}}(\xi)$ des Fischeschwanzpunktes, verwendet, da in Gl. 4.1.19 die Instabilität nach *Morse* verwendet wird. Wird Gl. 4.1.20 nach $\bar{\kappa}$ aufgelöst und werden alle Konstanten eingesetzt, erhält man

$$\bar{\kappa} = -1.11(-0.46 + 0.0661 + 0.98) k_B T = -0.65 k_B T. \quad (4.1.21)$$

Mit der Kombination des längenskalen renormierten Ausdrucks von $\bar{\kappa}$

$$\bar{\kappa}(\xi) = \bar{\kappa} - \frac{\bar{\alpha} k_B T}{4\pi} \ln \frac{\xi}{v_c/a_c} \quad (2.1.13)$$

und dem Polymereinfluss aus Gleichungen 4.1.14 lässt sich das effektive renormierte *Gaußsche* Modul $\bar{\kappa}_{\text{eff}}(\xi)$ in Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung zu

$$\bar{\kappa}_{\text{eff}}(\xi) = \bar{\kappa} - \frac{k_B T}{6} \sigma(R_W^2 + R_O^2) + \frac{10 k_B T}{12\pi} \ln \frac{\xi}{v_c/a_c} \quad (4.1.22)$$

berechnen. Für die ϕ_{C_i} -Variation bzw. ξ -Variation bei konstanten δ_i erhält man folgende Werte für $\bar{\kappa}_{\text{eff}}(\xi)$.

Tab. 4-1: Berechnung der $\bar{\kappa}_{\text{eff}}(\xi)$ - Werte nach Gl. 4.1.22 als Funktion von $\phi_{C,i}$, bzw. ξ bei konstanten δ_i im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [\text{n-Hexan}/\text{n-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60PEP60}$. Mit $\bar{\kappa} = -0.65 k_B T$ aus Gl. 4.1.20 bzw. 4.1.21 und $\sigma(R_W^2 + R_O^2) = 1.0292$.

| δ_i | $\phi_{C,i}$ | ξ/nm | $\bar{\kappa}_{\text{eff}}(\xi)/k_B T$ |
|------------|--------------|-----------------|--|
| 0.0935 | 0.0248 | 79.0 | 0.30 |
| 0.0953 | 0.0293 | 70.1 | 0.27 |
| 0.0938 | 0.0353 | 58.4 | 0.22 |
| 0.0962 | 0.0427 | 46.8 | 0.16 |
| 0.0949 | 0.0490 | 41.9 | 0.13 |

Wie in der Tab. 4-1 zu sehen ist, sind die Werte in von $\bar{\kappa}_{\text{eff}}(\xi)$ leicht positiv. Mit abnehmenden $\phi_{C,i}$, d.h. mit Annäherung an den X-Punkt, nimmt dabei der Wert von $\bar{\kappa}_{\text{eff}}(\xi)$ zu, was an dem immer größer werdenden Anteil der längenskaligen Renormierung liegt. Allerdings sollte der Wert von $\bar{\kappa}_{\text{eff}}(\xi)$ am X-Punkt aus der Theorie von *Morse* folgernd, näher an $\bar{\kappa}_{\text{eff}}(\xi) = 0$ liegen.

4.2 „Giant lamellar Phases“

Im Folgenden werden die aus der Rückstreuungsmessung als Funktion des Volumenbruchs an Grenzfläche $\phi_{C,i}$ erhaltenen Schichtabstände D ausgewertet. Die Domänengröße ξ entspricht auch hier, wie in der bikontinuierlichen Struktur, dem Durchmesser einer Wasser- bzw. Ölschicht $\xi = D/2$. Unter der Annahme von eindimensionalem idealem Anschwellen der lamellaren Struktur mit steigender Verdünnung kann die Dicke des amphiphilen Films d_T nach

$$\xi = \frac{d_T}{\phi_{C,i}} \quad (4.2.1)$$

berechnet werden. Man ermittelt die Dicke des amphiphilen Films d_T anhand der Steigung der Ursprungsgeraden aus dem ξ vs. $1/\phi_{C,i}$ - Plot. Diese Analyse wurde für die lamellare Phase des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [\text{n-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$, mit $\phi = 0.50$, $\psi = 0.46$ und $\delta_i = 0.30$ in Abb. 4-7 vorgenommen.

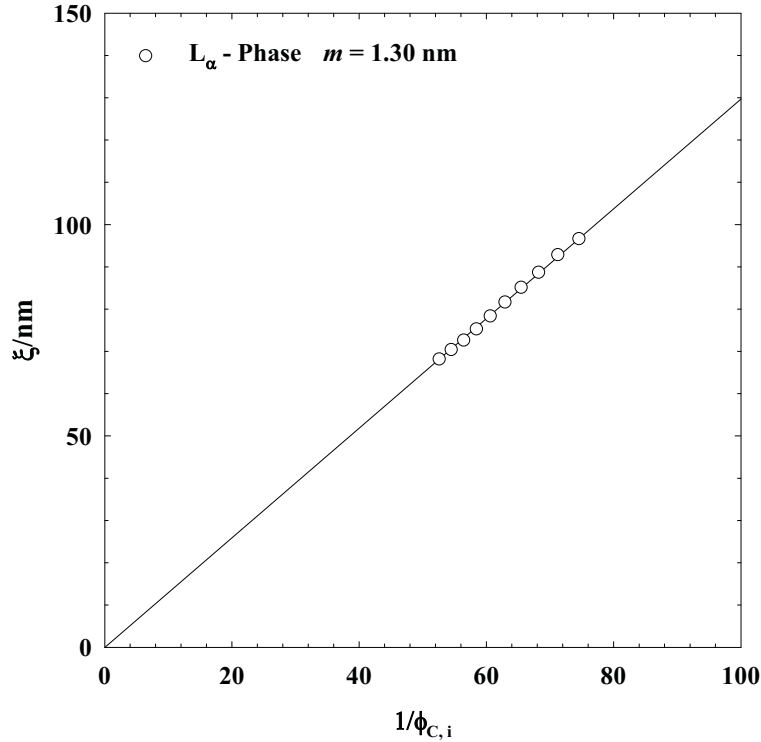


Abb. 4-7: Ermittlung von d_T aus der Auftragung ξ vs. $1/\phi_{C,i}$ im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [\text{n-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$, $\psi = 0.46$ und $\delta_i = 0.30$. Aus der Steigung wird eine Dicke des amphiphilen Films zu $d_T = 1.30$ nm erhalten.

Aus der Steigung ergibt sich die Dicke des amphiphilen Films zu $d_T = 1.30$ nm. Dieser Wert fällt im Vergleich zu dem Verhältnis $v_c/a_c = 1.13$ nm mit $a_c = 4.66$ nm etwas zu hoch aus. Dies geht auf die Betrachtung der lamellaren nichtionischen Tensidgrenzschicht als steife Platte zurück. Unter der Annahme, dass die lamellare Tensidgrenzschicht Undulationen unterliegt, kann der dadurch entstehende Flächenverbrauch nach

$$\xi = \left\langle \frac{A_{xy}}{A_s} \right\rangle^{-1} \frac{d_T}{\phi_{C,i}} \quad (4.2.2)$$

berücksichtigt werden [2]. Der Korrekturterm $\langle A_{xy}/A_s \rangle \leq 1$ ist die Projektion der Fläche auf die xy-Ebene A_{xy} im Verhältnis zur gesamten Fläche A_s . Unter der Annahme, dass allein sterische Faktoren für die repulsiven Wechselwirkungen verantwortlich sind, wurde ein Korrekturterm erster Ordnung, basierend auf thermischen Undulationen von *Helfrich* [115] nach

$$\left\langle \frac{A_{xy}}{A_s} \right\rangle^{-1} = 1 + \frac{k_B T}{4 \pi \kappa} \ln \left(\frac{q_{\max}}{q_{\min}} \right) \quad (4.2.3)$$

berechnet. Hierbei sind q_{\max} und q_{\min} die UV und IR *cut-offs* der Undulationsmoden. Die Größe κ ist die nicht renormierte Biegesteifigkeit des amphiphilen Films. Aus der weiteren Herleitung (Details siehe [116]) ergibt sich aus Gl. 4.2.2 und Gl. 4.2.3 folgender Zusammenhang

$$\xi \approx \frac{d_T}{\phi_{C,i}} \left(1 - \frac{k_B T}{4 \pi \kappa} \ln \phi_{C,i} \right). \quad (4.2.4a)$$

Nach Umformung von Gl 4.2.4a erhält man

$$\xi \phi_{C,i} \approx d_T - \frac{d_T k_B T}{4 \pi \kappa} \ln \phi_{C,i}. \quad (4.2.4b)$$

Wird $\xi \phi_{C,i}$ gegen $-\ln \phi_{C,i}$ aufgetragen, kann aus dem Achsenabschnitt das undulationskorrigierte d_T ermittelt werden, wie Abb. 4-8 zeigt. Mit diesem Wert kann dann aus der Steigung der Regressionsgeraden κ bestimmt werden.

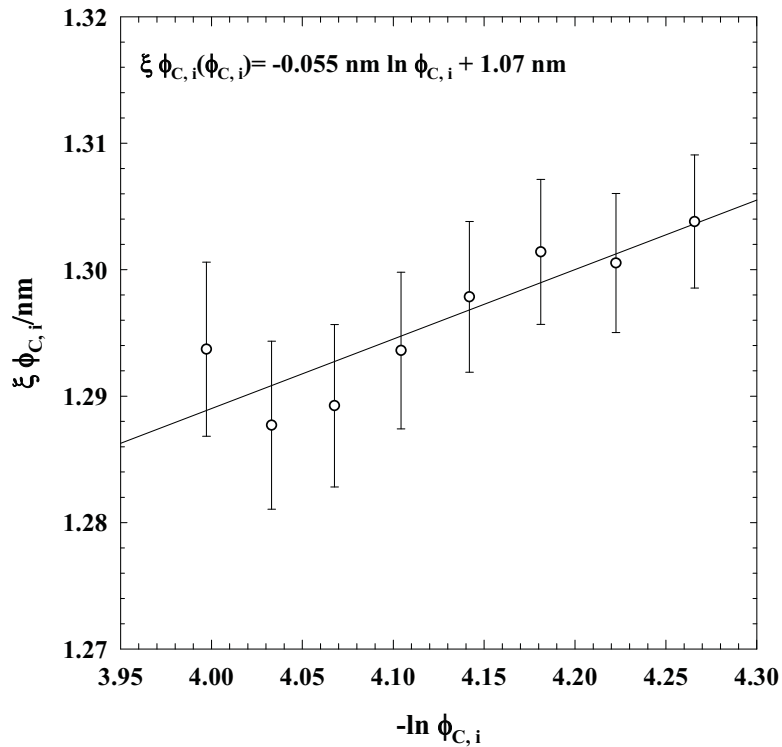


Abb. 4-8: Bestimmung des undulationskorrigierten Werts für d_T und die Ermittlung von κ_0 nach Gl. 4.2.4 im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [\text{n-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$, $\psi = 0.46$ und $\delta_i = 0.30$.

Wie man anhand der Schwankung sieht, ist die Bestimmung von κ und d_T mit Fehlern behaftet. Dennoch erscheint die neu ermittelte Dicke der amphiphilen Grenzschicht realistisch. Nach dieser Berechnung wird ein $d_T = 1.07 \pm 0.07$ nm erhalten. Aus der ermittelten Filmdicke d_T wird $\kappa = 1.55 \pm 0.11 k_B T$ nach Gl. 4.2.4 erhalten. Im Fall einer polymerdotierten Tensidgrenzschicht entspricht das nicht renormierte κ dem κ_{eff} nach *Lipowski* (Gl. 4.1.13). Unter der Annahme, dass das nicht renormierte bzw. reine κ unabhängig von der Größe der Ethoxykette ist, kann der von *Jakobs et al.* im C_8E_3 erhaltene Wert von $\kappa = 0.98 k_B T$ eingesetzt werden, um κ_{eff} auf unabhängige Weise zu bestimmen. Mit $\sigma(R_w^2 + R_o^2) = 3.0485$ ergibt sich $\kappa_{\text{eff}} = 1.71 k_B T$. Damit stimmen undulationskorrigierten Werte mit den nach der Theorie von *Lipowski et al.* berechneten Werte von κ_{eff} nahezu überein.

Wird die Dicke des Tensidfilms, die sich aus idealen Verhalten (Abb. 4-7) mit $d_T = 1.30$ nm ergibt, zu dem undulationskorrigierten Wert $d_T = 1.07$ nm ins Verhältnis gesetzt, so kann durch die Undulation bedingte Faktor für den Flächenverbrauch

$$\left\langle \frac{A_{xy}}{A_s} \right\rangle^{-1} = \frac{1.30 \text{ nm}}{1.07 \text{ nm}} = 1.22 \quad (4.2.5)$$

ermittelt werden. In einem von ionischen Wechselwirkungen freien System wurde von *Pieruschka* die genauere Bestimmung des undulationsbedingten Flächenverbrauchs unter Berücksichtigung höherer Terme folgendermaßen formuliert [117-119]

$$\left\langle \frac{\Delta A}{A_s} \right\rangle = -\frac{1}{4\pi\kappa} \ln \left(c_4 \frac{\phi_{C,i}}{\sqrt{\kappa}} \right) + \frac{1}{\kappa} \left\{ \frac{3}{512} + \frac{1}{8\pi^2} \ln^2 \left(c_4 \frac{\phi_{C,i}}{\sqrt{\kappa}} \right) \right\}. \quad (4.2.6)$$

Hierbei ist κ in der Einheit von $k_B T$ angegeben und $c_4 = \sqrt{3}$. Mit dem Zusammenhang

$$\left\langle \frac{A_{xy}}{A_s} \right\rangle^{-1} = \left(1 - \left\langle \frac{\Delta A}{A_s} \right\rangle \right)^{-1} \quad (4.2.7)$$

und Gl. 4.2.6 lässt sich der undulationsbedingte Flächenverbrauch für verschiedene κ Werte berechnen. Da κ mit dem im Experiment abgedeckten Bereich von $0.020 < \phi_{C,i} < 0.014$ nur

schwach variiert, wurde $\phi_{C,i} = 0.018$ für die Berechnung von κ eingesetzt. Wie in Tab. 4-2 aufgeführt, sieht man, dass schon eine geringe Erhöhung von κ zu einer deutlichen Reduktion des undulationsbedingten Flächenverbrauchs führt.

Tab. 4-2: Berechnung des undulationsbedingten Flächenverbrauchs nach Gl. 4.2.6 in Abhängigkeit von κ bei konstanten $\phi_{C,i} = 0.018$.

| $\kappa/k_B T$ | $\langle A_{xy}/A_s \rangle^{-1}$ |
|----------------|-----------------------------------|
| 1.00 | 1.7674 |
| 1.25 | 1.5049 |
| 1.50 | 1.3759 |
| 1.55 | 1.3576 |
| 1.75 | 1.2994 |
| 2.00 | 1.2489 |
| 2.25 | 1.2132 |

Wie aus Tab. 4-2 zu entnehmen ist, ergibt sich für das ermittelte $\kappa_0 = 1.55 kT$ des betrachteten Systems ein Flächenverbrauch von $\langle A_{xy}/A_s \rangle^{-1} = 1.3576$, was leicht von dem experimentell bestimmten Wert mit $\langle A_{xy}/A_s \rangle^{-1} = 1.22$ abweicht.

4.3 Vergleich zwischen lamellarer und bikontinuierlicher Mikroemulsion

In diesem Kapitel wird verglichen, wie die Strukturgröße ξ der lamellaren Phase und der bikontinuierlichen Mikroemulsion von $\phi_{C,i}$ abhängt. Hierfür wird wie in Abb. 4.7 die Dömänengröße ξ vs. $1/\phi_{C,i}$ sowohl für die lamellare Phase des System mit $C_8E_4/PEP5-PEO5$ als auch für unterschiedliche bikontinierliche strukturierte Mikroemulsionen aufgetragen.

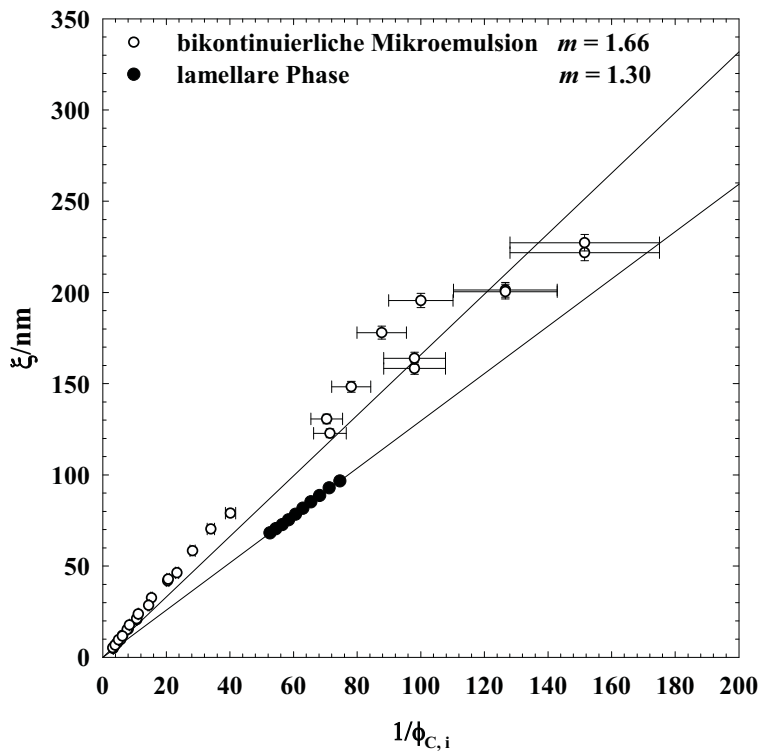


Abb. 4-9: Vergleichende Betrachtung der Domänengröße ξ der lamellaren Phase des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ und unterschiedlicher bikontinuierlicher Mikroemulsion im ξ vs. $1/\phi_{C,i}$ - Plot. Das Verhältnis der Steigungen ist 1.28. Die Fehlerbalken für die $1/\phi_{C,i}$ - Werte der bikontinuierlichen Struktur berechneten sich aus einem angenommenen Einwiegefehler von $\Delta\phi_{C,i} = \pm 0.001$, der bei geringen Amphiphilkonzentrationen stark ins Gewicht fällt. Für die $1/\phi_{C,i}$ - Werte der lamellaren Struktur wurde auf das Eintragen eines Fehlers verzichtet, da diese Messung anhand einer Verdünnungsreihe einer Probe volumetrisch durchgeführt wurde und somit eine hohe Genauigkeit erreicht wird.

Betrachtet man den Gang der Domänengröße ξ der bikontinuierliche Struktur, so fällt auf, dass diese Werte stärker streuen als das Anwachsen der Domänengröße der lamellaren Struktur. Dies liegt zum einen daran, dass die Domänengrößen der bikontinuierlichen Struktur an unterschiedlichen Systemen mit unterschiedlichen Techniken gemessen wurden. Zum anderen macht sich ein Fehler der Einwaage, der hier auf $\Delta\phi_{C,i} = \pm 0.001$ abgeschätzt wurde und zu den horizontalen Fehlerbalken führt, bei kleinen Tensidkonzentrationen stark bemerkbar. Dieser Fehler konnte bei der Ermittlung der Domänengröße der lamellaren Struktur minimiert werden, indem diese Messungen an ein und der selben Probe innerhalb einer Verdünnungsreihe durchgeführt wurden. Darüber hinaus erfolgte die Verdünnung volumetrisch, ein Verfahren, bei dem unter geeigneter Wahl der Spritzen eine sehr hohe Genauigkeiten erhalten wird.

Aus geometrischen Gesichtspunkten schwellen die Domänen der bikontinuierlichen Struktur mit steigender Verdünnung im Vergleich zu denen der lamellaren Strukturen

unterschiedlich stark an. Das Anwachsen der Domänen der bikontinuierlichen Struktur mit steigender Verdünnung berechnet sich nach

$$\xi = a d_T \frac{\phi(1-\phi)}{\phi_{C,i}} \quad (4.3.1)$$

mit $a = 6$ und $\phi = 0.50$. Wird für die lamellare Phase eindimensionales ideales Anschwellen der Domänen angenommen, so folgt

$$\xi \approx \frac{d_T}{\phi_{C,i}}. \quad (4.3.2)$$

In beiden Strukturen kommt es aufgrund der Undulationen der Tensidgrenzschicht zu einem zusätzlichen Verbrauch an Grenzfläche, der allerdings bei gleicher Strukturgröße in den beiden unterschiedlich strukturierten Systemen gleichartig eingeht und daher nicht berücksichtigt wurde [102]. Somit steigt die Domänengröße der bikontinuierliche Struktur mit steigender Verdünnung um den Faktor 1.5 schneller an als die der lamellaren Struktur. Aus dem Verhältnis der Steigungen in Abb. 4-9 wird ein experimenteller Faktor von 1.28 ermittelt. Dieses Ergebnis liegt im Rahmen des Fehlers der Messung.

5. Zusammenfassung

Die besonderen Eigenschaften von Mikroemulsionen werden in der praktischen Anwendung nur selten genutzt. Dies ist auf den hohen Tensidverbrauch zurückzuführen, der nötig ist, um mit herkömmlichen nichtionischen Tensiden einphasige Mikroemulsionen herzustellen. Die Entdeckung des *efficiency boosting*-Effekts von *Jakobs et al.* bietet einen Ausweg, da durch den Einsatz geringer Mengen an Polymer die Effizienz einer Mikroemulsion erheblich gesteigert werden kann. Um in den hocheffizienten Bereich vorzudringen, also eine Mikroemulsion herzustellen, die mit weniger als 3 Gew.% Tensid und amphiphilem Blockcopolymer in der Lage ist, gleiche Volumenanteile von Wasser und Öl vollständig zu solubilisieren, wurden zwei Arbeitstechniken benutzt. Hierbei handelt es sich zum einen um das *Indexmatching* der Wasser- und Ölphase, da die auftretenden Strukturgrößen zu einer äußerst starken Streuung führen, welche die Detektion des Phasenzustands unmöglich macht (Abb. 3-1). Für das *Indexmatching* wurde Glycerin zur Wasserphase gegeben, womit die Brechungsindexdifferenz zwischen Wasser- und Ölphase herabgesetzt werden konnte. Diese Differenz ist neben der Strukturgröße für die Streuintensität verantwortlich (Gl. 3.1). Durch dieses Verfahren war der einphasige Zustand der Mikroemulsion wieder transparent (Abb. 3-3) und detektierbar. Zum anderen wurden die zur Herstellung der Proben verwendeten Wasser- und Ölkomponenten monomer mit Tensid abgesättigt, da ohne diese Absättigung, bei der Verdünnung mit Wasser und Öl Tensid aus der Grenzfläche in die Wasser- und Ölphase extrahiert wird. Diese Extraktion führt einerseits zu unsymmetrischen Fischen (Abb. 3-4) und andererseits kann keine exakte Aussage über die Zusammensetzung der internen Grenzfläche getroffen werden. Durch die Nutzung dieser beiden Arbeitstechniken war es erstmals möglich, hocheffiziente Mikroemulsionen mit einem Tensidanteil von $0.009 < \gamma_i < 0.020$ in einem nichtionischen Tensidsystem zu realisieren.

Dabei ging es weiterhin darum, die Ausdehnung der lamellaren Phase zugunsten eines möglichst großen einphasigen Mikroemulsionsbereichs zu unterdrücken. Begonnen wurde mit dem System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ (Abb. 3-6 und Abb. 3-7). Da die lamellare Phase in diesem System ab einem Polymeranteil von $\delta_i = 0.30$ das Phasenverhalten vollständig dominiert, wurde über eine Variation des Polymers versucht, das Auftreten der lamellare Phase zu unterdrücken. Der erste Versuch, die lamellare Phase mit der Mischung zweier unsymmetrischer Blockcopolymere, nämlich PEP15-PEO5 und PEP5-PEO15, zu unterdrücken, schlug fehl (Abb. 3-9). Erfolgreich war dagegen der Einsatz des größeren symmetrischen Blockcopolymers PEP60-PEO60. Um dieses Blockcopolymer

verwenden zu können, war es jedoch notwendig, das effizientere Basistensid $C_{12}E_6$ einzusetzen, da für die Einlagerung des Polymers in die interne Grenzschicht eine hinreichend große Domänengröße benötigt wird. Im System $[H_2O/Glycerin]_{ges} - [n\text{-Hexan}]_{ges} - C_{12}E_6/PEP60\text{-}PEO60$ mit $\delta_i = 0.08$ lag der Fischschwanzpunkt bei $\tilde{\gamma}_i = 0.016$. Von dort aus erstreckte sich der einphasige bikontinuierliche Bereich bis $\gamma_i = 0.060$, dann folgte die lamellare Phase, die auch im System ohne Polymer zu finden ist (Abb. 3-10). Allerdings tritt auch in diesem System ab $\delta_i = 0.12$ eine verdünnte lamellare Phase als Insel im bikontinuierlichen Bereich auf (Abb. 3-11). Des Weiteren konnten hocheffiziente Mikroemulsionen im System $H_2O/Glycerin - n\text{-Oktan} - C_8G_1/1\text{-Oktanol/PEP5-PEO5}$ realisiert werden (Abb. 3-14 und Abb. 3-15). In diesem System wurde wegen der geringen monomeren Wasserlöslichkeit des Basistensids C_8G_1 und der nicht bekannten Öllöslichkeit des Cotensids 1-Oktanol auf die monomere Absättigung der Wasser- und Ölkomponente verzichtet.

Der niedrige Tensidbedarf und die damit verbundene Vergrößerung der Wasser- und Öldomänen erlaubte den Einsatz der statischen Lichtstreuung zur Strukturuntersuchung der hocheffizienten bikontinuierlichen Mikroemulsionen (Abb. 3-17 bis Abb. 3-19). Damit bot sich die einmalige Möglichkeit, statische Lichtstreuung (SLS) und Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) vergleichend durchzuführen, wozu eine doppelte Kontrastangleichung durchgeführt werden musste. Durch gezielte Deuterierung der Komponenten der Wasser- und Ölphase wurde die Streuintensität für die Neutronenstreuung herabgesenkt, während für die Lichtstreuung die Brechungsindices von Wasser und Öl durch Glycerin angepasst wurden. So konnten an ein und derselben Probe beide Messmethoden ergänzend und im Bereich der Überlappung vergleichend zum Einsatz kommen (Abb. 3-21). Weiterhin konnte am Spektrometer D11 (Grenoble, Frankreich) der zugängliche q -Bereich der Neutronenstreuung durch die Wahl eines extrem großen Probe-zu-Detektorabstandes (36.75 m) und einer Vergrößerung der Wellenlänge der Neutronen ($\lambda = 15 \text{ \AA}$) auf den q -Bereich der SLS ausgedehnt werden (Abb. 3-22 bis Abb. 3-24).

Die Streukurven von SLS- und SANS-Messungen ließen sich nicht nur hinsichtlich des q -Bereichs vergleichen. Nach der Zusammenführung der absoluten Lichtstreuintensität bei $I(q = 0)$ nach *Kerker et al.* und der absoluten Neutronenstreuintensität bei $I(q = 0)$ nach *Porod* war es möglich, die Intensität der Licht- auf die der Neutronenstreuung zu skalieren und beide Messmethoden direkt zu vergleichen (Abb. 4-1 und 4-2). Mit den hocheffizienten Mikroemulsionen konnte ein Bereich der Domänengröße realisiert werden, der von 40 nm – 240 nm reicht, wodurch der bisher zugängliche Bereich der Domänengröße in Mikroemulsionen (5 nm – 50 nm) erheblich erweitert wurde (Abb. 4-3). Die

Kontrastminimierung erlaubte die Bestimmung der Größe der internen Grenzfläche S/V ohne den Einfluss der Mehrfachstreuung selbst bei hohen Strukturgrößen. Anhand dieser Daten und Werte aus der Literatur konnte der Vorfaktor a für den Zusammenhang zwischen Domänengröße ξ und der Größe der internen Grenzfläche S/V (Gl. 4.1.10) zu $a = 5.6$ (Abb. 4-4) bestimmt werden, was recht gut mit dem theoretisch erwarteten Wert von *Talmon* und *Prager* mit $a = 5.86$ für eine ungeordnete Abfolge von Wasser- und Öldomänen übereinstimmt.

Die Analyse der Daten zeigte, dass in Übereinstimmung mit *Endo et al.*, bei niedriger Polymerbedeckung, d.h. kleinen δ_i , die Effizienzsteigerung größer als die theoretisch erwartete ausfällt. Mit steigender Effizienz bzw. mit höherem Polymeranteil gleicht sich das experimentell erhaltene an das theoretisch erwartete Verhalten für den Fischschwanzpunkt als Funktion der Polymerbedeckung an (Abb. 4-5). Für diesen nicht linearen Verlauf der Effizienzsteigerung könnten zusätzliche repulsive Wechselwirkungen zwischen dem amphiphilen Film verantwortlich gemacht werden, die den Effekt vor allem bei kleinen Polymeranteilen, d.h. kleinen Strukturgrößen verstärken. Anhand der Streumessungen war es möglich, für das System mit $C_{12}E_6/PEP60-PEO60$ die effektive renormierte Biegesteifigkeit $\kappa_{\text{eff}}(\xi)$ zu bestimmen. Dabei stimmte die experimentell ermittelte Längenskalenabhängigkeit im Rahmen des Messfehlers gut mit der theoretisch erwarteten überein. Weiterhin konnten durch die Variation von γ_i bei konstantem δ_i die „reinen“ biegeelastischen Konstanten des $C_{12}E_6$ Tensidfilms zu $\kappa = 0.98 k_B T$ und $\bar{\kappa} = -0.65 k_B T$ ermittelt werden.

Über die Untersuchung der bikontinuierlichen Mikroemulsion hinaus wurde auch die hochverdünnte lamellare Phase näher betrachtet, die erstmalig in nichtionischen, pseudo-ternären Systemen beobachtet wurde. Im System mit $C_8E_4/PEP5-PEO5$ als Tensidkomponente konnte die Ausdehnung der lamellaren Phase in Abhängigkeit von δ_i gezeigt werden (Abb. 3-27). Die interessanten Farbeffekte in der Rückstreuung (Abb. 3-29) wurden zur Bestimmung der Strukturgröße eingesetzt (Abb. 3-30 und Abb. 3.31). Anhand dieser Daten war es nach der Theorie von *Helfrich* möglich, den undulationskorrigierten Wert für die Dicke des Tensidfilms $d_T = 1.07$ nm und gleichzeitig die effektive Biegesteifigkeit der polymerdotierten Membran $\kappa = 1.55 k_B T$ für die lamellare Phase zu berechnen.

Aufbauend auf dem von *Jakobs et al.* gefundene *efficiency boosting*-Effekt konnten hiermit die Möglichkeiten zur Erzeugung von hocheffizienten Mikroemulsionen durch den Einsatz von Polymeren entschieden erweitert werden. In dieser Arbeit wurden Wege aufgezeigt, hocheffiziente Mikroemulsionen - bei gleichzeitiger Kontrolle aller relevanten

Parameter - zu erzeugen, die aufgrund ihres geringen Tensidbedarfs in Zukunft auch für die praktische Anwendung von Nutzen sein könnten.

6.1 Methoden

6.1.1 Phasenverhalten

Messmethode

Um ein komplexes Fluid auf sein temperaturabhängiges Phasenverhalten hin zu untersuchen, wird wie folgt vorgegangen. Zunächst wird die Zusammensetzung der Probe über die Einwaage der Komponenten festgelegt. Die Einwaage erfolgt in einem Probenröhrchen (Fassungsvermögen ca. 15 ml), das mit einem teflummantelten Magnetrührfisch ausgestattet ist und mit einem Stopfen geschlossen wird. Für das Ausmessen des Phasenverhaltens hat sich der in Abb. 6-1 gezeigte Aufbau bewährt.

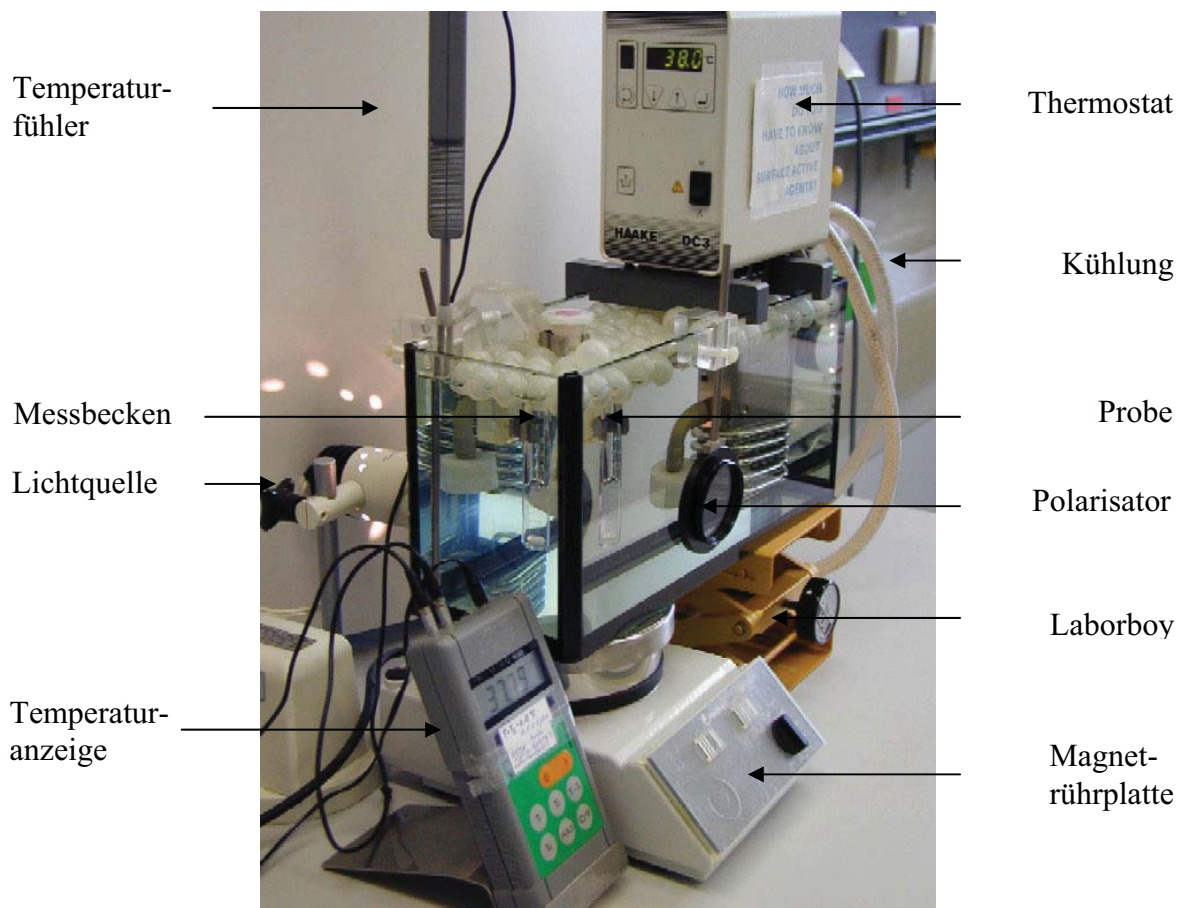


Abb. 6-1: Versuchsaufbau zur Vermessung des Phasenverhaltens. Die Messeinheit setzt sich im Wesentlichen aus einem Messbecken, einem Thermostat, einem Thermometer und einer Magnetrührplatte zusammen.

In Abb. 6-1 sind alle Gerätschaften gezeigt, die für die Messung des Phasenverhaltens notwendig sind. Die zentrale Einheit stellt das Messbecken (handelsübliches Aquarium,

Fassungsvermögen 10 l) mit einem Thermostat dar. Als Thermostatisierflüssigkeit im Becken dient entionisiertes Wasser. Die Kühlung erfolgt entweder über Leitungswasser oder über die Kühlflüssigkeit eines Kryostaten, die durch Metallleitungen am unteren Ende des Thermostat gepumpt wird. Zur besseren Wärmeisolation und zum Schutz vor Staub aus der Raumluft schwimmen auf der Wasseroberfläche Plastikkugeln. Das Probenröhrchen wird mit einem aus Plexiglas gefertigtem Probenhalter so am Beckenrand fixiert, dass das freie Volumen des Röhrchens vollständig im Wasserbad, eingetaucht ist. Der obere Teil des Röhrchens ragt aus dem Wasserbad um zu verhindern, dass Wasser in die Probe eindringt. Die Temperaturanzeige erfolgt über einen Messfühler, der in das Wasserbad eintaucht und möglichst nahe am Probenrohr angebracht ist. Der Fehler der Temperaturanzeige liegt bei ± 0.02 °C. Um die Probenflüssigkeit rühren zu können, steht das Messbecken auf einer Magnetrührplatte. Der Höhenunterschied wird mit einem Laborboy ausgeglichen. Die Probe wird im Durchlicht beobachtet. Dazu befindet sich hinter dem Becken eine Lampe, deren Öffnungsdurchmesser mit einer Irisblende variiert werden kann. Um die Probe auf Anisotropie prüfen zu können, sind Polarisatoren am Messbecken angebracht. Die Probe befindet sich zwischen den beiden Polarisatoren, die gegeneinander verdrehbar sind, so dass anisotrope Phasen detektiert werden können.

Allgemein wird die Phasengrenze beim Übergang vom zweiphasigen zum einphasigen Zustand detektiert. Üblicherweise ist der Einphasenzustand eine klare Mikroemulsion, der Zweiphasenzustand hingegen eine trübe Lösung, die sich nach einiger Zeit in zwei Phasen auftrennt. Die Probleme beim Detektieren der Phasengrenzen in indexgematchten Systemen wurden schon angesprochen. Hier ist der Zweiphasenzustand nicht mehr durch eine Trübung festzustellen, da die Brechungsindizes beider Phasen nahezu identisch sind. Im Gegensatz zu der einphasigen bikontinuierlichen Mikroemulsion lässt sich der Zweiphasenzustand durch eine leichte winkelabhängige Farbigkeit erkennen. Trotzdem ist es unerlässlich, in diesen Systemen den Phasenzustand über die makroskopische Auftrennung der Phasen zu überprüfen. Auch hier ist zu beachten, dass selbst die makroskopisch getrennten Phasen nicht ohne weiteres erkannt werden, da die Phasengrenze der indexgematchten Phasen nicht unter jedem Winkel zu erkennen ist. Hierzu muss die Probe vorsichtig gedreht werden, um verschiedene Aufsichtswinkel zu realisieren. Trotz allem hat sich gezeigt, dass diese Art der optischen Messung zu reproduzierbaren Ergebnissen führt, die mit Strukturuntersuchungen mittels SLS und SANS in Übereinstimmung stehen.

Weitere Ergebnisse

Um das Wesentliche der Entwicklung ultrahochverdünnter Mikroemulsionen zu zeigen und um das Kapitel 3.1.1 übersichtlich zu strukturieren, wurden nicht alle Messungen aufgeführt. Bei den nicht aufgeführten Daten handelt es sich um Messungen, die am ungesättigten System durchgeführt wurden und daher für die Interpretation der Zusammensetzung der internen Grenzfläche problematisch sind. Trotzdem sollen die Phasendiagramme dieser Systeme nicht nur der Vollständigkeit halber gezeigt werden, sie sollen auch verdeutlichen, dass die Möglichkeit der Herstellung hocheffizienter Mikroemulsionen auch ohne die monomere Absättigung der Wasser- und Ölphase gegeben ist. Im Folgenden wird das Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin} - n\text{-Hexan} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP5-PEO5}$ gezeigt. In diesem System ist die monomere Öllöslichkeit des Tensids geringer als bei z. B. C_8E_4 .

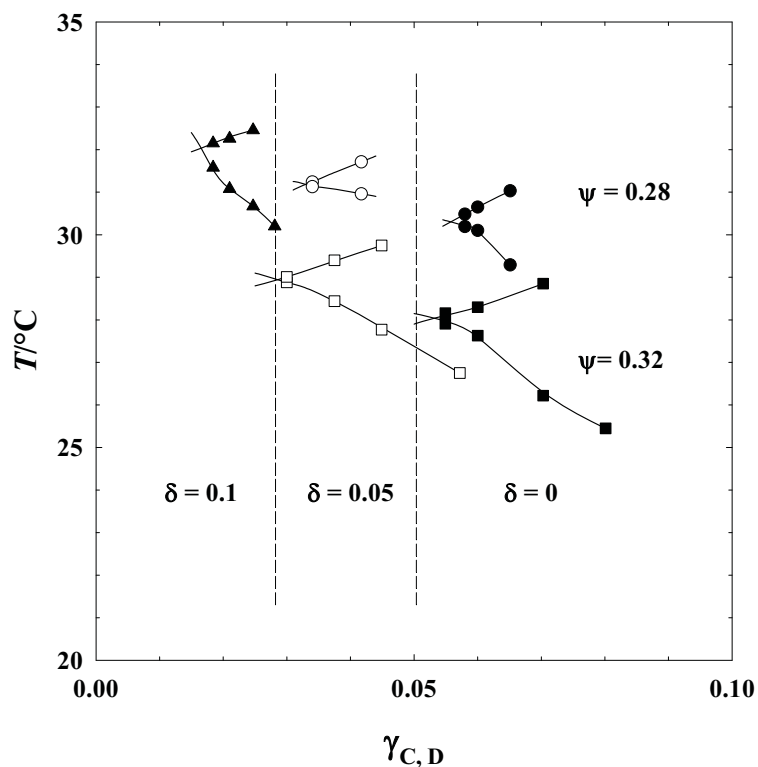


Abb. 6-2: Variation von δ und ψ im System $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin} - n\text{-Hexan} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$.

Die gezeigten Fischschwänze sind eine Messreihe, mit der durch sukzessive Erhöhung von δ der Bereich der hocheffizienten Mikroemulsion für $\delta > 0.05$ erreicht wird. Um den Brechungsindexunterschied der Wasser- und Ölphase zu optimieren, wurden die Systeme

vergleichend mit $\psi = 0.28$ und $\psi = 0.32$ vermessen. Die Messreihe mit $\psi = 0.28$ gab den besseren Kompromiss zwischen Detektierbarkeit des Zweiphasengebiets und Transparenz des Einphasengebiets als die Reihe mit $\psi = 0.32$, bei der das Zweiphasengebiet nur schwer von der einphasigen Mikroemulsion zu unterscheiden war. Die lamellare Phase ist nicht eingetragen, obwohl sie im System mit $\delta = 0.10$ schon knapp hinter dem Fischschwanzpunkt in Erscheinung tritt. Der Fischschwanz für $\delta = 0.10$ liegt bei höheren Temperaturen als die Fische mit niedrigerem δ , weil sich hier Extraktionseffekte bemerkbar machen. Da die Zusammensetzung der internen Grenzfläche nicht bekannt ist, kann die Vermutung, dass der Fisch mit $\delta = 0.10$ eigentlich größere Strukturen aufweist, als man seinem $\tilde{\gamma}$ -Wert zuordnen würde, nur mit einer Streukurve verifiziert werden (Siehe Kap 6.1.2).

6.1.2 Lichtstreuung

Messmethode

In Abb. 6-3 ist der Aufbau der in der Arbeit verwendeten ALV - Lichtstreuanlage (Langen, Deutschland) schematisch dargestellt.

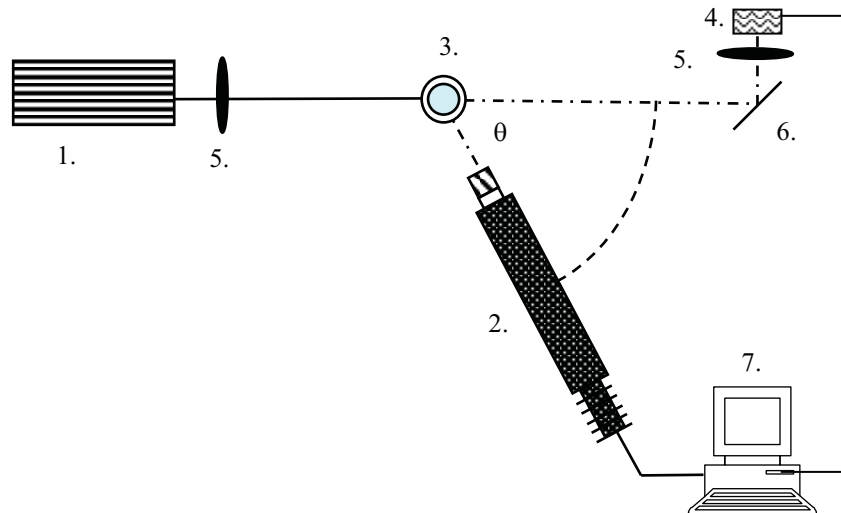


Abb. 6-3: Schematischer Aufbau der ALV-Lichtstreuanlage, die zur Messung der hocheffizienten Mikroemulsionen benutzt wurde. Ihr Aufbau und die Komponenten 1. – 7. werden im Text erläutert.

Die Lichtstreuanlage setzt sich aus mehreren optischen Komponenten zusammen. Als Lichtquelle dient ein He/Ne-LASER (Fa. NEC, Japan, Model GLG 5740) (1.), der Licht mit der Wellenlänge $\lambda = 632.8$ nm emittiert. Über eine Irisblende (5.) wird der Strahl fokussiert, bevor er auf einen Glaszylinder (3.) trifft, der in beiden Richtungen des Strahlengangs abgeflacht ist, um eine Linsenwirkung zu unterdrücken. Der Zylinder ist aus Quarzglas gefertigt und mit Toluol gefüllt, da Quarzglas und Toluol die gleichen Brechungsindizes haben und so die Streuung beim Übergang von Glas zu Toluol verhindert wird. Das Toluolbad dient gleichzeitig zur Thermostatisierung der Probe und ist an einen Kryostaten der Firma Haake (Karlsruhe, Deutschland) angeschlossen. Die Probe wird zentrumssymmetrisch in den Toluolbehälter eingespannt. Hierzu dient ein Quetschzylinder aus Derlin[®]. Der transmittierte Lichtstrahl, der nicht gestreut wird, tritt aus dem Probenzylinder aus und wird über einen Spiegel (6.) und eine weitere Irisblende (5.) zu einer Photodiode (4.) geleitet, welche die Transmission detektiert. Diese Information wird an einen Rechner weitergeleitet (3086 Intel, Fa Theis, Köln) (7.). Das Licht, welches an der Probe gestreut wird, wird mit

einem Photomultiplier (2.) detektiert. Der Photomultiplier ist auf einem Goniometerarm angebracht und kann im Winkelbereich $20^\circ < \theta < 150^\circ$ abgefahren werden. Auf diese Weise kann die Streuintensität abhängig vom Winkel bzw. vom q -Wert detektiert werden. Bevor das Streulicht auf den Photomultiplier trifft, passiert es einen Polarisator, womit sichergestellt wird, dass nur der unpolarisierte Streuteil detektiert wird. Das Streuvolumen und somit die Streuintensität können mit dem Einsatz unterschiedlicher Linsen eingestellt werden. Die Linsen sind in einem Trommelrevolversystem angebracht und können durch Drehen in die gewünschte Stellung gebracht werden.

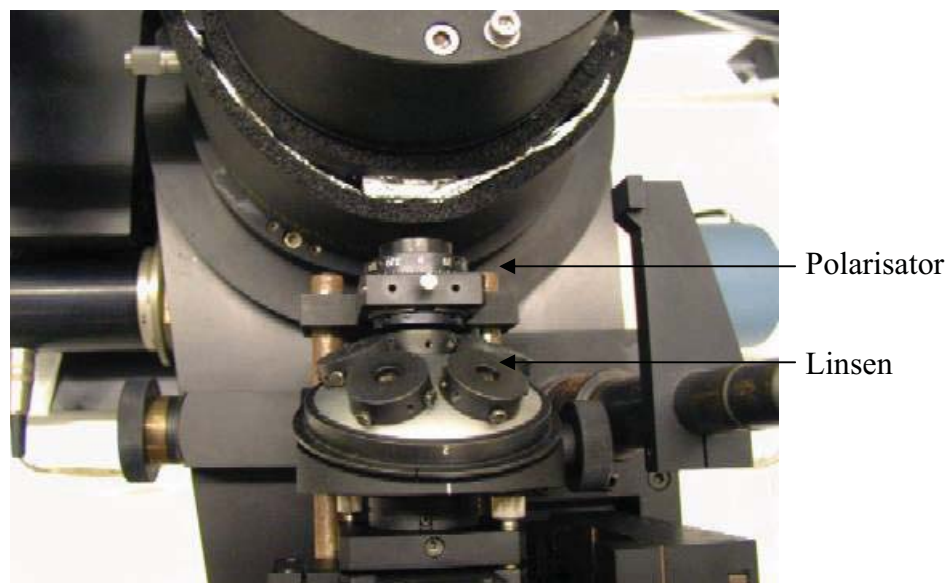


Abb. 6-4: Aufbau des Linsensystems und dem Polarisator: beide Einheiten sind vor den Photomultiplier geschaltet.

Abb. 6-4 zeigt den Polarisator und das Revolversystem, in das die unterschiedlichen Blenden eingebracht sind. Der Durchmesser der Blende kann im Bereich $50 \mu\text{m} < d < 400 \mu\text{m}$ eingestellt werden. Die Streuintensität pro Zeiteinheit wird ebenfalls an den Rechner weitergeleitet.

Messvorgang

Die verschiedenen Parameter, mit denen die Messung durchgeführt werden soll, werden in einem Programm als *.prg-File gespeichert (To30.exe). Die ALV-Software liest das Programm ein, woraufhin die Messung vollautomatisch erfolgt. Als Parameter werden die Anzahl der Gesamtmessungen, die Wiederholung der Einzelmessung, die Messzeit pro Einzelmessung (*duration*), die Messtemperatur, der Winkelbereich, der abgefahren werden

soll, und die Schrittweite für θ eingegeben. Da bei der statischen Lichtstreuung (im Gegensatz zur SANS-Messung, wo ein zweidimensionaler Detektor verwendet wird) nur ein „eindimensionaler“ Detektor vorliegt, wird die schlechtere Statistik durch die Wiederholung der Einzelmessung und die längere Messzeit pro Einzelmessung ausgeglichen. Die *duration* hängt hauptsächlich von der Streuintensität der Probe ab. Alles in allem ist es sinnvoll, eine Gesamtmessdauer im Bereich von 4h - 40h zu wählen.

Nach abgeschlossener Messung ist die Information pro Einzelmessung in einem *.dat-File abgespeichert. In diesem File sind die Streuintensitäten, die *duration*, die Transmission und die Messtemperatur aufgeführt. Die angegebenen Messtemperaturen stimmen jedoch nicht immer mit dem *.dat-File überein, wenn sie manuell eingestellt werden. Die übrigen Daten werden im To30.exe Programm eingelesen, mit welchem die relativen Streuintensitäten pro Winkel und die Standardabweichung berechnet werden.

Absolutskalierung

In diesem Abschnitt wird der Gang der Absolutskalierung der Lichtstremessungen erläutert. Die Kalibrierung wird an einer SLS-Messungen des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}}$ – $[n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}}$ – $\text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$, $\psi = 0.46$, $\gamma_i = 0.014$ und $\delta_i = 0.25$ gezeigt. Zusätzlich ist in der Abbildung die SLS-Messung von Toluol eingetragen.

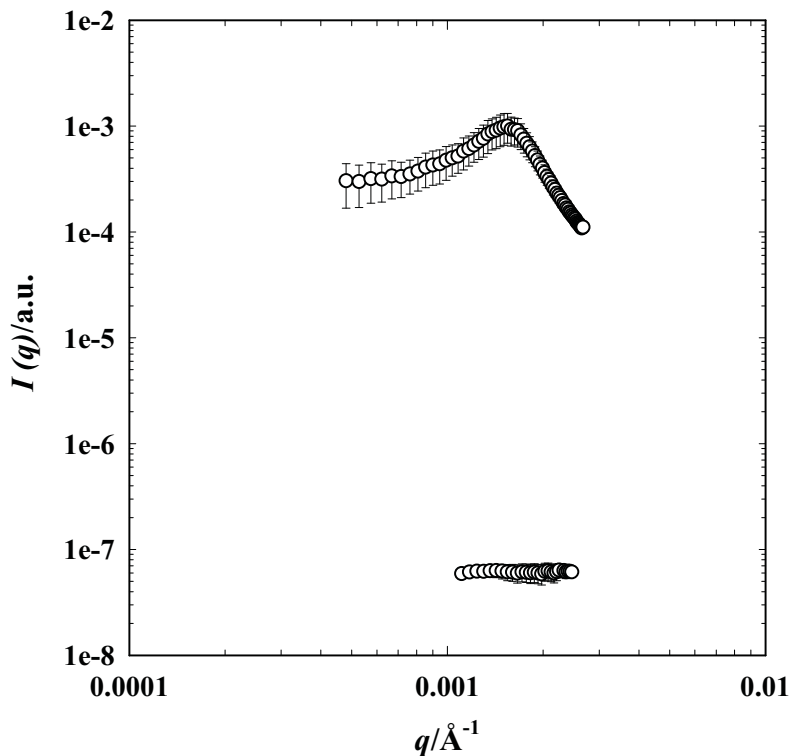


Abb. 6-5: SLS-Messung in *arbitrary units* (a.u.) des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$, $\psi = 0.46$, $\gamma_i = 0.014$ und $\delta_i = 0.25$. Gleichzeitig ist in der Abbildung die SLS-Messung von Toluol dargestellt. Beide Messungen sind mit Blende 5 ($50\mu\text{m}$) aufgenommen worden. Es zeigt sich ein beträchtlicher Intensitätsunterschied von vier Größenordnungen zwischen beiden Messungen.

Um die SLS-Messung auf absolute Intensität umzurechnen, wird die Intensität zunächst durch die nahezu konstante Intensität der Toluol-Messung geteilt. Das Ergebnis wird anschließend mit dem aus der Literatur bekannten absoluten *Rayleigh*-Verhältnis von Toluol $R_{\odot}^{\text{Abs}}(\text{Tol}) = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ [84, 85, 88] multipliziert. Wird dieses Prozedere auf jeden Messpunkt übertragen, so erhält man die Streuintensität der SLS-Messung in absoluten Einheiten.

Zu den SLS-Messungen ist anzumerken, dass die Fehlerbalken aus der statistischen Mittelung mehrerer Einzelmessungen erhalten werden. Der Fehler wird mit kleiner werdendem q größer. Dies kann mit der Anfälligkeit der SLS-Messung gegenüber ungewollten Streueignissen erklärt werden. Unter kleinen Winkeln werden große Partikel detektiert. Bei großen Partikeln handelt es sich üblicherweise um Staubteilchen, die durch das Streuvolumen diffundieren. Außer dem Blockcopolymer lagen alle Substanzen, aus denen die Mikroemulsion zusammengesetzt ist, in Reinstform und flüssig vor. Das Blockcopolymer enthielt dagegen Staubpartikel, die entweder durch die Synthese bedingt sind oder durch die Raumluft eingetragen wurden. Neben Staubpartikeln in der Probe wird auch der Staub im

Toluolbad, das als Thermostatisierflüssigkeit dient, detektiert. Diese Streuung verschmiert hier den flachen Verlauf der Kurve, mittelt sich aber statistisch heraus, wenn man den Punkt bei kleinstem q noch als statistisches Rauschen betrachtet.

Weitere Ergebnisse

Es werden Ergebnisse vorgestellt, die über die Messungen hinausgehen, welche im Kap. 3.1.2 vorgestellt wurden. Beide Streukurven (Abb. 6-6 und Abb. 6-7) wurden an Systemen gemessen, deren Öl- und Wasserphasen nicht monomer abgesättigt worden sind.

H₂O/Glycerin – *n*-Hexan – C₁₂E₆/PEP5-PEO5

In Abb. 6-6 ist eine Streukurve des Systems H₂O/Glycerin – *n*-Hexan – C₁₂E₆/PEP5-PEO5 dargestellt, dessen Phasendiagramm in Kap. 6.1.1 Abb. 6-2 gezeigt ist. Es wurde eine exemplarische Kurve bei $\gamma = 0.02$, $\delta = 0.10$ und $\psi = 0.28$ aufgenommen. Die Intensität wurde in absolute Einheiten umgerechnet, als Standard diente Toluol.

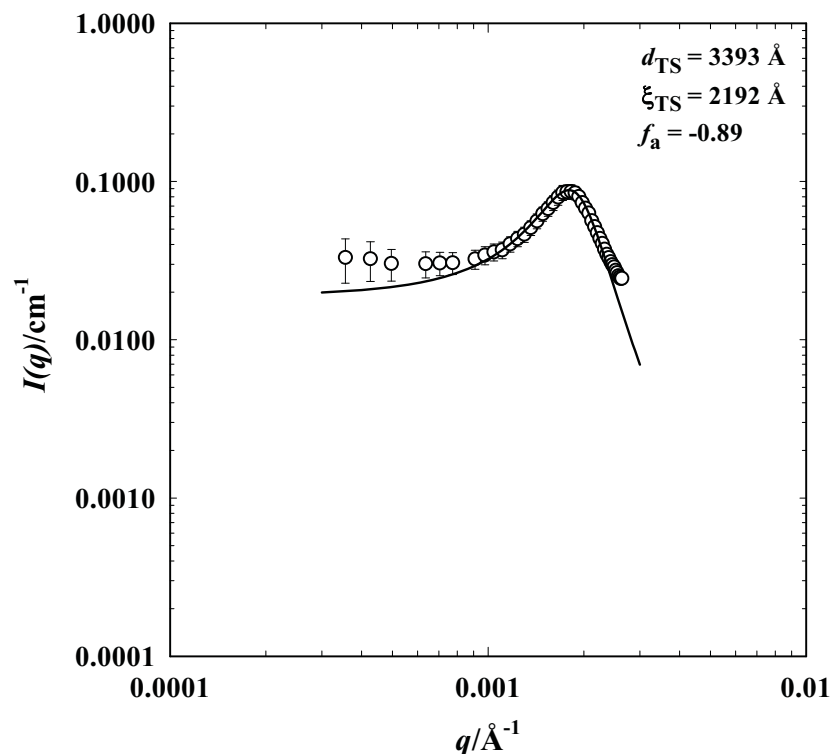


Abb. 6-6: SLS-Messung im System H₂O – *n*-Hexan – C₁₂E₆/PEP5-PEO5 mit $\phi = 0.50$. Der Polymeranteil in der Tensidmischung wurde auf $\delta = 0.1$ gesetzt, der Gesamtensidanteil betrug $\gamma = 0.02$. Der Glycerinanteil in der Wasserphase lag bei $\psi = 0.28$.

Die hier gezeigte Streukurve hat einen ausgeprägten Strukturpeak, der sein Maximum bei einem q -Wert von 0.0018 \AA^{-1} erreicht. Die Streukurve lässt sich gut mit der *TS*-Anpassung

beschreiben, woraus sich für die Strukturgrößen $d_{TS} = 3393 \text{ \AA}$ und $\xi_{TS} = 2192 \text{ \AA}$ ergeben. Vergleicht man diesen Werte mit der Probe $\gamma_i = 0.02$ des gesättigten Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/ n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$, $\psi = 0.46$, $\gamma_i = 0.02$ und $\delta_i = 0.25$, so kann man abschätzen, welchen Einfluss die Extraktion von C_{12}E_6 in die Ölphase auf das Phasenverhalten hat.

Tab. 6-1: Einfluss der Extraktion auf die Strukturgröße bzw. γ_i . Es werden vergleichend die Ergebnisse des gesättigten Systems I $\gamma_i = 0.02$, $\delta = 0.25$ und des ungesättigten Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin} - n\text{-Hexan} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP5-PEO5}$ $\gamma = 0.02$, $\delta = 0.1$ gegenübergestellt.

| | System I | System Abb. 6-6 |
|-----------------------|----------|-----------------|
| $d_{TS}/\text{\AA}$ | 2613 | 3393 |
| $\xi_{TS}/\text{\AA}$ | 1364 | 2192 |

System I: $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/ n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ $\gamma_i = 0.02$, $\delta_i = 0.25$

System Abb. 6-6: $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin} - n\text{-Hexan} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP5-PEO5}$ $\gamma = 0.02$, $\delta = 0.1$

Die „vergleichbare“ Probe von System I im monomer abgesättigten System weist eine Strukturgröße auf, die 23% unter dem Wert liegt, der für das ungesättigte System erhalten wird. Da im ungesättigten System ein Teil des Tensids in der Ölphase gelöst wird, liegt ein effektiv niedrigeres γ_i und ein effektiv höheres δ_i vor. Der Wert für γ_i lässt sich anhand der Abb. 3-25 abschätzen und liegt bei ungefähr $\gamma_i = 0.015$. Wird davon ausgegangen, dass die hier gezeigte Messung diesem γ_i entspricht, so sind nahezu 30% des Tensids der Ausgangsmischung monomer in der Ölphase gelöst. Ausgehend davon, dass das Polymer in Wasser- und Ölphase unlöslich ist, ergibt sich ein $\delta_i \approx 0.14$. Diese Überschlagsrechnung soll deutlich machen, wie wichtig die monomere Absättigung ist, wenn man eine genauere Analyse der Daten vornehmen will.

$\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin} - n\text{-Oktan} - \text{C}_8\text{G}_1/1\text{-Oktanol}/\text{PEP5-PEO5}$

Im Folgenden wird die SLS-Kurve eines Systems vorgestellt, bei dem die Zusammensetzung der internen Grenzfläche schwer abzuschätzen ist. Es handelt sich um eine Streukurve, die im System $\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin} - n\text{-Oktan} - \text{C}_8\text{G}_1/1\text{-Oktanol}/\text{PEP5-PEO5}$ aufgenommen wurde. Wollte man die Öl- und Wasserphase absättigen, so müsste sowohl die monomere Löslichkeit des Tensids als auch die des Alkohols berücksichtigt werden. Obwohl diese Vorsättigung nicht durchgeführt wurde, ist die SLS-Kurve aus zweierlei Gründen erwähnenswert. Zum einen demonstriert sie, dass auch in Mikroemulsionen mit Zuckertensiden die bikontinuierliche Struktur mit SLS untersucht werden kann. Andererseits

zeigt diese Streukurve den „Rekord“ für die größte bikontinuierliche Struktur, die in dieser Arbeit realisiert werden konnte.

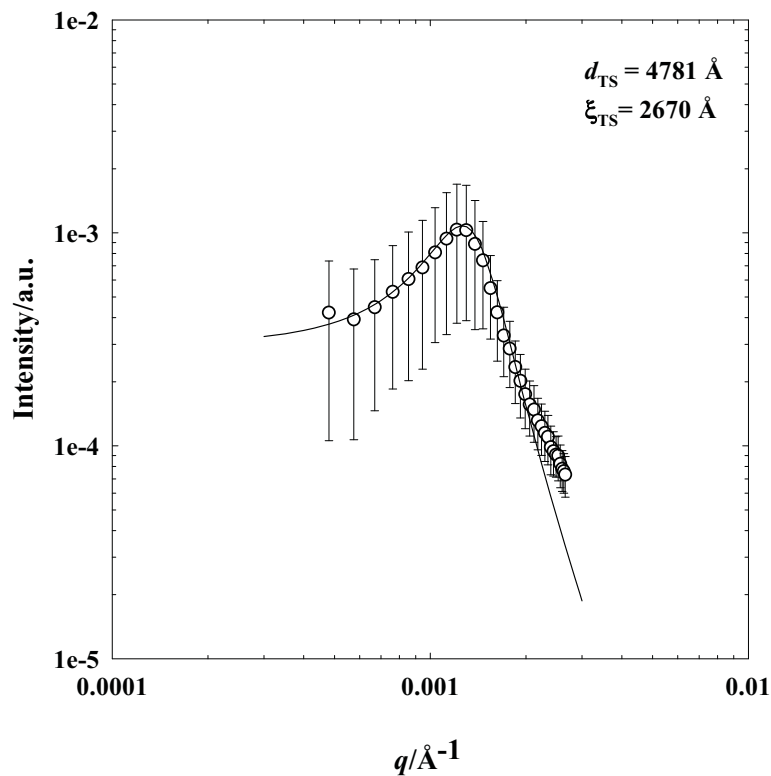


Abb. 6-7: Streukurve im System H₂O/Glycerin – *n*-Oktan – C₈G₁/1-Oktan/PEP5-PEO5 bei $\phi = 0.50$, $\psi = 0.46$ mit TS-Fit. Der Gesamtensidanteil betrug $\gamma = 0.012$, mit einem Polymeranteil von $\delta = 0.25$. In der Gesamtmischung lag ein 1-Oktanol-Anteil von $\Delta = 0.0192$ vor. Die Messung wurde bei 25.0°C durchgeführt.

In Abb. 6-7 ist zu sehen, dass der Strukturpeak gut ausgebildet ist. Er liegt bei sehr geringen q -Werten von $q = 0.0011 \text{ \AA}^{-1}$. Aus dem TS-Fit ergibt sich eine Strukturgröße von $d_{\text{TS}} = 4781 \text{ \AA}$, also nahezu 0.5 \mu m . Über den Strukturpeak hinaus macht sich bei größeren q -Werten Mehrfachstreuung durch die Ausbildung einer Schulter bemerkbar. Über die Zusammensetzung der internen Grenzfläche kann keine exakte Aussage gemacht werden, da nicht bekannt ist, wie viel C₈G₁ monomer in der wässrigen Phase gelöst ist. Noch schwieriger ist die Ermittlung des Anteils an 1-Oktanol an der internen Grenzfläche, da 1-Oktanol sowohl als Cosolvens als auch als Cotensid fungiert. Jedoch lässt sich γ_i anhand der Abb. 3-25 abschätzen, woraus sich $\gamma_i = 0.0088$ ergibt.

6.1.3 Rückstreuung

Messmethode

Die Strukturuntersuchung von lamellaren Phasen, deren Schichtabstände im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegen, basiert auf einem interessanten Effekt. Wird eine solche Probe mit weissem Licht bestrahlt, so interferiert nur der Anteil des Lichts mit der Probe, der mit dem Schichtabstand (*Bragg* Gl. 2.2.2) korreliert. Dieser Effekt tritt nur in Rückstreuung auf, im Durchlicht ist die Probe wegen des *index matching* transparent. Wird die Rückstreuung einer hochverdünnten lamellaren Phase als Funktion der Wellenlängen untersucht, so tritt ein Maximum in der Intensität bei der entsprechenden Wellenlänge auf. Anhand der Lage des Maximums lässt sich aus der Gleichung 2.2.4 der q -Vektor und mit Gl. 2.2.2 der Schichtabstand D zwischen den Lamellen berechnen. Als Messapparatur diente ein modifiziertes UV/VIS-Spektrometer, wie es in Abb. 6-8 schematisch gezeigt ist.

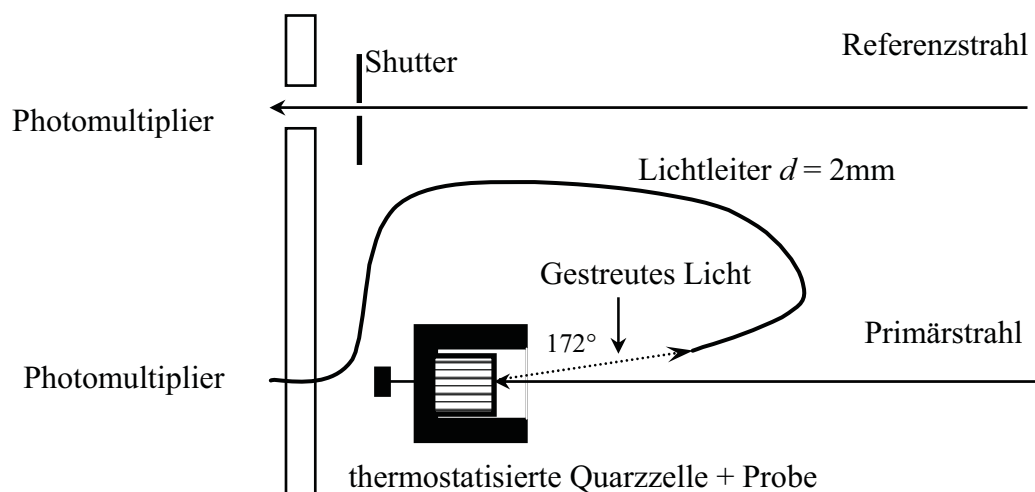


Abb. 6-8: Modifiziertes UV/VIS-Spektrometer zur Untersuchung der Rückstreuung.

Der gezeigte Aufbau befindet sich in einem Schacht, der vollständig abgeschlossen werden kann, damit Licht aus der Umgebung die Messung nicht beeinflusst. Die Umgebung der Quarzzelle ist an einen Thermostat der Firma Haake (Karlsruhe, Deutschland) angeschlossen, um die gewünschte Messtemperatur einstellen zu können. Das Licht des Primärstrahls wird von einer Wolframlampe erzeugt, über einen Spalt erfolgt die Selektion der Wellenlänge. Der Primärstrahl trifft auf die Probe in der Quarzzelle. Rückgestreutes Licht wird über ein Prisma und ein Glasfaserkabel an einen Photomultiplier weitergeleitet. Der Detektionswinkel beträgt $\theta = 172^\circ$, es ergibt sich $\sin(\theta/2) = 0.998$, also nahezu ein Wert von 1, somit ist der Begriff

Rückstreuung gerechtfertigt. Der Referenzstrahl wurde bei den Messungen mit einem *Shutter* abgeschirmt, da die Rückstreuintensitäten im Vergleich mit dem Referenzstrahl sehr schwach sind. Somit erhält man nur relative Intensitäten. Die Daten werden in einem Rechner eingelesen und man erhält ein Spektrum, in dem die Intensität (a.u.) gegen die Wellenlänge aufgetragen ist.

Wird die Probe in die Messzelle überführt und sofort mit der Messung begonnen, erhält man einen nur schwach ausgeprägten Peak. Mit der Zeit ordnet sich die Struktur und der Interferenzpeak gewinnt an Intensität. Dies ist in Abb. 6-9 demonstriert.

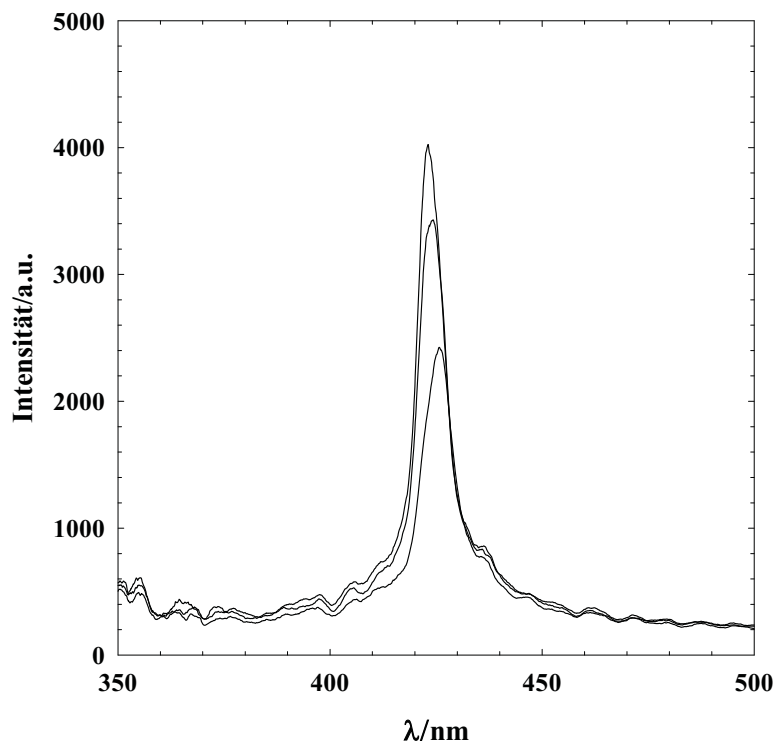


Abb. 6-9: Evolution des Interferenzpeaks mit der Zeit. Die Messung erfolgte im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$. Der Glycerinanteil betrug $\psi = 0.46$, der Polymeranteil in der Tensidmischung $\delta_i = 0.30$ und der Gesamttensidanteil $\gamma_i = 0.026$. Die erste Messung erfolgte 5 Minuten, die zweite 15 Minuten und die dritte 30 Minuten nach dem Befüllen der Messzelle.

Die drei Spektren des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ wurden an einer Probe mit $\delta_i = 0.30$, einem $\gamma_i = 0.026$ und einem $\psi = 0.46$ aufgenommen. Die Kurve mit dem niedrigsten Maximum wurde 5 Minuten, die mit dem mittleren 15 Minuten und die mit dem ausgeprägtesten Maximum 30 Minuten nach dem Befüllen der Messküvette aufgenommen. Neben der anwachsenden Intensität wandert das Maximum auch zu etwas niedrigeren Wellenlängen. Ab ca. 30 Minuten erreicht die Intensität einen konstanten Wert.

Weitere Ergebnisse

H₂O/Glycerin - *n*-Oktan – C₈G₁/1-Oktan/PEP5-PEO5

An diesem System wurde nicht nur die bikontinuierliche (Abb. 6-7), sondern auch die lamellare Struktur untersucht.

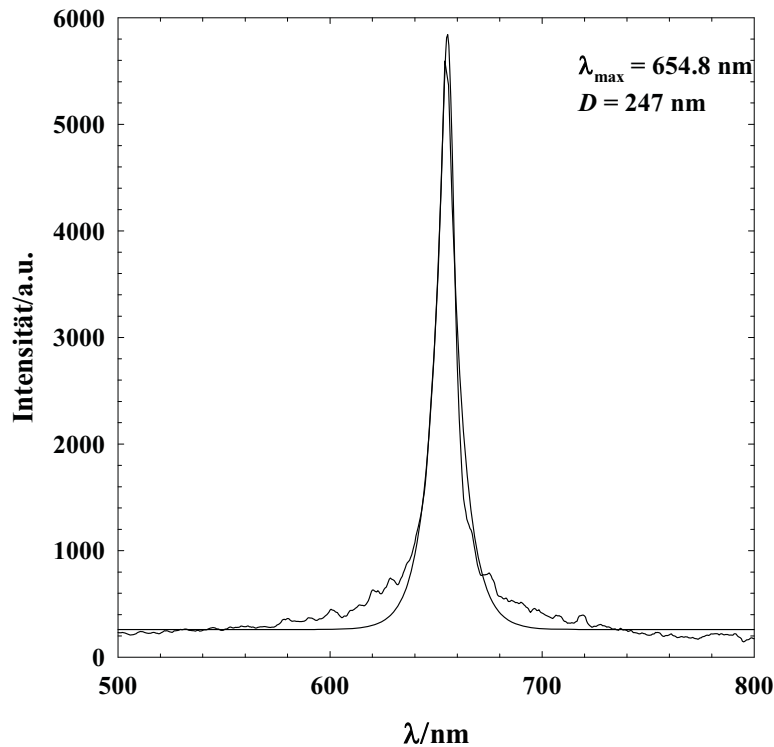


Abb. 6-10: Interferenzpeak des Systems H₂O/Glycerin - *n*-Oktan – C₈G₁/1-Oktan/PEP5-PEO5 mit $\phi = 0.50$, $\delta = 0.30$, $\gamma = 0.02$, $\Delta = 0.0195$ und $\psi = 0.48$. Darüber hinaus ist die *Gauß*-Anpassung gezeigt. Aus ihr erhält man ein $\lambda_{\text{max}} = 654.8$ nm und nach *Bragg* erhält man einen Schichtabstand von 247 nm.

Der in Abb. 6-10 dargestellte Interferenzpeak liegt bei großen Wellenlängen. Die Probe zeichnet sich durch eine rötlich-goldene schimmernde Farbe aus. Der Peak ist stark ausgebildet, was für eine hohe Ordnung der Struktur spricht. Aus der Lage des Maximums erhält man nach *Bragg* einen Schichtabstand von 247 nm. Da diese Messung in einem ungesättigten System vorgenommen wurde und nicht klar ist, wieviel Oktan an der Bildung der Grenzfläche beteiligt ist, kann keine Aussage über das echte γ_i getroffen werden. Aber es kann nach Abb. 3-32 ein $\gamma_i = 0.016$ abgeschätzt werden.

6.1.4 SANS

Experimenteller Aufbau

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Grundlagen und Details der Auswertung erläutert. Zu Beginn wird der experimentelle Aufbau einer SANS-Anlage gezeigt. Der Aufbau dieser Anlage entspricht dem D-11 in Grenoble am Institut Laue-Langevin.

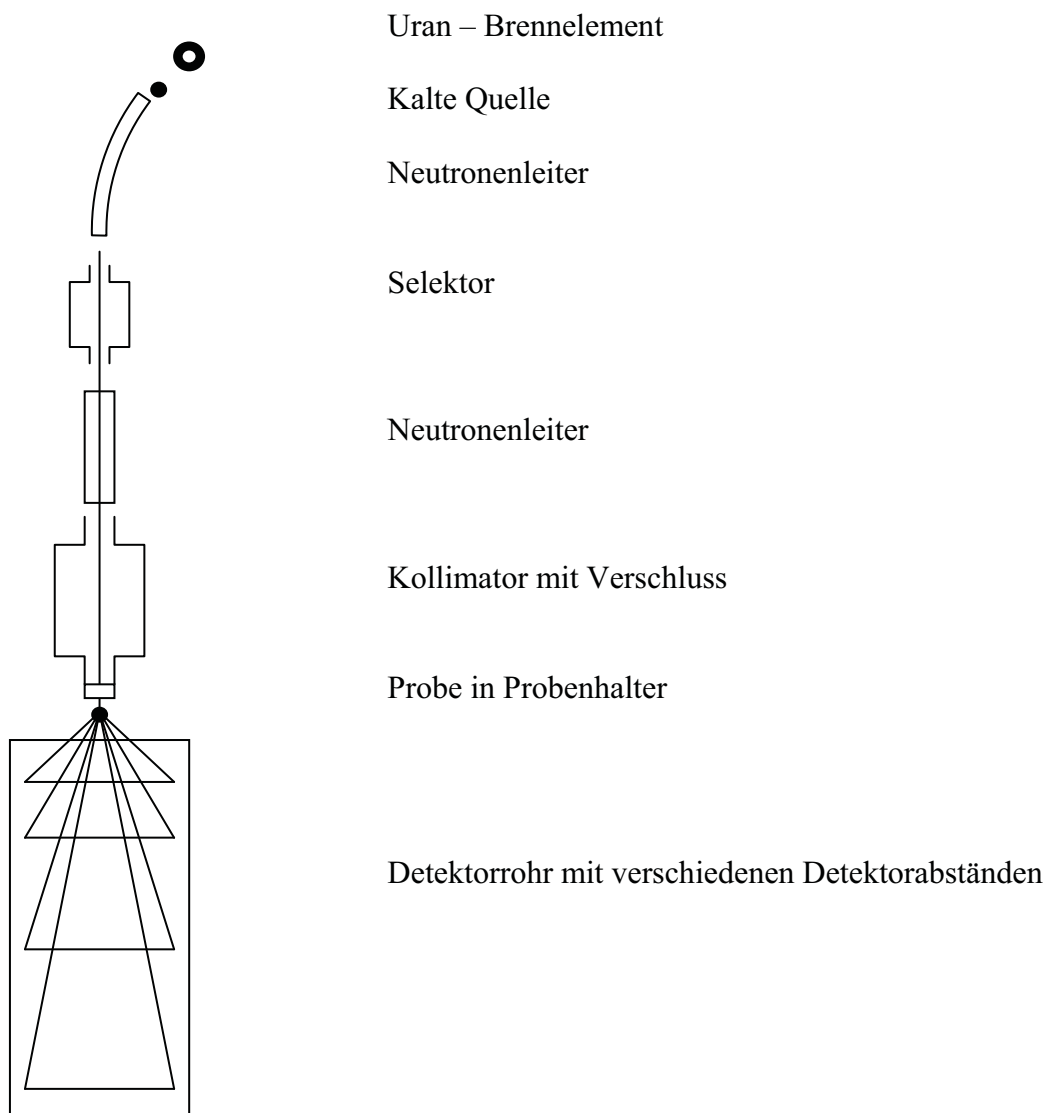


Abb. 6-11: Schematischer Aufbau einer SANS-Facility, entsprechend dem Aufbau des D-11 am Institut Laue-Langevin in Grenoble. Quelle der Neutronen ist die Kernreaktion eines Uranbrennelements. Über eine kalte Quelle, einen Neutronenleiter und einen Selektor werden die Neutronen monochromatisiert. Des weiteren folgt der Neutronenleiter und der Kollimator. Danach erreicht der Neutronenstrahl die Probe im thermostatisierten Zellhalter. Schematisch ist das Detektorrohr mit verschiedenen Detektorabständen gezeigt.

Die Neutronen werden am Brennelement aus der Kernreaktion



erhalten. Die Geschwindigkeit der Neutronen folgt einer *Maxwell*-verteilung. Anschließend passieren die Neutronen eine „kalte Quelle“ (in der Regel Helium mit einer Temperatur von 20K), in der sie entsprechend Gl. 2.2.5 abgebremst werden, wodurch es zu einer engeren Geschwindigkeitsverteilung kommt. Hochenergetische γ -Strahlung und schnelle Neutronen können den Neutronenleiter (^{58}Ni -glasbeschichtete Röhre) nicht passieren, in ihm werden nur die thermischen Neutronen durch Totalreflexion weitergeleitet. Über den Selektor, der aus einer rotierenden Trommel mit helikalen Schlitzen besteht, kann die gewünschte Geschwindigkeit der Neutronen eingestellt werden. Entsprechend der Umdrehungsfrequenz und der Breite der Schlitze können lediglich Neutronen der gewünschten Geschwindigkeit passieren. Um eine genügend hohe Intensität zu erreichen, passieren auch Neutronen mit leicht abweichender Geschwindigkeit den Selektor, so dass es zu einer Wellenlängenverteilung nach Gl. 2.2.8 kommt. Die Kollimation des Strahls erfolgt mittels Lochblenden im Kollimator. Anschließend trifft der Strahl auf den Zellhalter der Probe. Der Zellhalter ist eine speziell gefertigte thermostatisierbare Einheit mit integriertem Probenhalter. Die Temperatureinstellung erfolgt über eine Fernsteuerung. Bei niedrigen Messtemperaturen ($T < 10\text{ °C}$) muss die Zelle mit N_2 -Gas umspült werden, um Kondensation von H_2O zu verhindern. Die zu untersuchende Probe befindet sich in einer Quarzzelle variabler Schichtdicke. Die Detektion der Streuung in Stahlrichtung erfolgt mit einem 64x64 cm BF_3 -Detektor, in dessen Mitte ein Beamstop angebracht ist. Dieser schützt die Detektorpixel vor der starken Transmission des Primärstrahls. Die Detektion findet durch eine Neutroneneinfangreaktion des Bors statt, wodurch eine Umwandlung des Neutrons in ein geladenes Teilchen erfolgt, welches detektiert werden kann. Hierheraus wird die Intensität pro Detektorpixel ermittelt. Vor der Messung werden schadhafte Detektorpixel rechnergesteuert maskiert. Der Abstand des Detektors zur Probe wird variiert, um unterschiedliche q -Bereiche abzudecken.

Probenpräparation

Die zu vermessenden Proben wurden im Institut für Physikalischen Chemie I der Universität zu Köln hergestellt und bezüglich ihres Phasenverhaltens charakterisiert (Tab. A-3

- Tab. A-11 Anhang). Die Einwaage erfolgte in verschraubbaren Glasröhrchen der Firma Schott®. Zur besseren Dichtung wurden speziell gefertigte Tefloneinsätze in den Schraubdeckel gegeben. Das Volumen der Proben betrug ca. 2 ml. Nach der Überführung der Proben zur jeweiligen SANS-Facility wurde ihr Phasenverhalten erneut geprüft.

Die Befüllung der Messzellen erfolgte im einphasigen Zustand in einem Messbecken. Für sehr dünne Zellen ($d = 0.1$ und 0.2 mm) musste die Flüssigkeit mit einer Rotovette in die Zelle geschleudert werden. Anschließend wurde die Probe wieder im Messbecken thermostatisiert. Die Überführung der Messküvette in den thermostatisierten Zellhalter erfolgte schnellst möglich. Es ist möglich, den Zellhalter aus seiner Verankerung zu nehmen, somit kann durch Schütteln des Halters samt Zelle die Homogenität der Probe sichergestellt werden. Anschließend wird der Zellhalter wieder fixiert und die Messung startet.

Auswertung der Rohdaten

Jede Detektordistanz deckt einen gewissen q -Bereich ab. Die Intensitätsverteilung dieses q -Bereichs wird online als Radialplot dargestellt. Es gibt die Möglichkeit, die Intensitätsverteilung mit Fehlfarbandarstellung als 2D-Plot oder mit Höhenprofilen als 3D-Plot darzustellen.

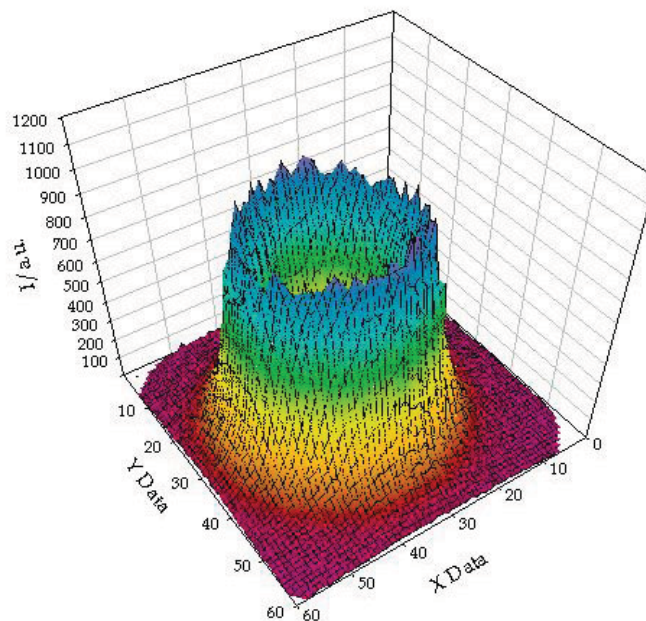


Abb. 6-12: Radialsymmetrische Darstellung der Streukurve als Höhenprofil, wie sie online während der Messung erhalten wird.

In Abb. 6-12 ist die graphische Darstellung der SANS-Messung gezeigt, wie sie online erhalten wird. Bei der Graphik wurde ein q -Bereich gewählt, in dem das Peakmaximum zu

erkennen ist. Aufgrund der linearen Auftragung erscheint dieser sehr steil. Deutlich zu erkennen ist die Inhomogenität der Streuintensität im Bereich des Maximums. Die hier auftretenden Schwankungen werden jedoch durch die radiale Mittlung aufgehoben. Nach der radialen Mittelung wird die absolute Intensität anhand der Wasser-, der Empty Cell- und der Transmissionsmessungen ermittelt (Gl. 2.2.13). Die Zuordnung der q -Bereiche in Abhängigkeit des Detektorabstandes ist exemplarisch in der Abb. 6-13 gezeigt.

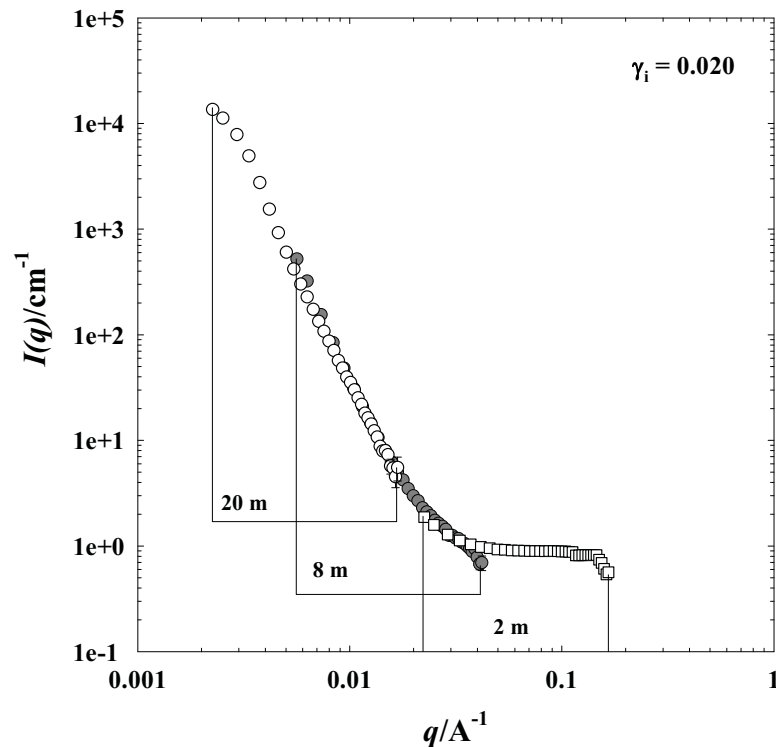


Abb. 6-13: SANS-Messung im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$. Der Polymergehalt betrug $\delta_i = 0.243$. Der Gesamtensidanteil beträgt $\gamma_i = 0.020$. In der Abbildung sind die verschiedenen Probe zu Detektorabstände in den dazugehörigen q -Bereich eingetragen. Weiße leere Symbole 20 m, grau ausgefüllte Symbole 8 m und quadratische leere Symbole 2 m Probe zu Detektorabstand. Exemplarisch werden hier alle Messwerte aufgeführt.

Die SANS-Messung in Abb. 6-13 findet sich auch in Abb. 3-19. Es handelt sich hier um eine Probe des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$. Der Gesamtanteil des Tensids betrug $\gamma_i = 0.020$. Die Variation des q -Bereichs wurde über den Abstand des Detektors zur Probe eingestellt, er betrug für dieses Sample 2 m, 8 m und 20 m. Die q -Bereiche der einzelnen Distanzen liefern Werte, die sich überschneiden. Diese Überschneidung bietet zwei Vorteile. Der erste hat überprüfende Funktion. Rechnet man die Intensität der Messung auf absolute Werte um und die Kurven fügen sich ohne größere Sprünge aneinander, so kann man davon ausgehen, dass zumindest alle drei Kurven mit denselben Parametern ausgewertet wurden. Wichtiger ist die Möglichkeit, mit Mängeln

behaftete Messwerte aus der Darstellung zu entfernen. Die Mängel rühren von einer nicht einheitlichen Statistik auf dem Detektor her. Der Detektor besteht aus 64x64 Einheiten, welche die Anzahl der auftreffenden Neutronen in Abhängigkeit des festen Ortes zählen. In der Mitte des Detektors befindet sich der Beamstop, der nötig ist, um die viel intensivere Transmission abzufangen, die den Detektor zerstören würde. Die Geometrie des Detektors ist nahezu quadratisch. Somit ergeben sich am inneren und äußeren Rand folgende Probleme: Am inneren Rand zum Beamstop hin können aufgrund des kleineren Radius weniger Einheiten zur Zählung der Neutronenrate untergebracht werden. Hier wird eine tendenziell zu niedrige Intensität gemessen. Dies lässt sich an dem unteren q -Bereich der 2 m und 20 m Distanz erkennen. Am äußeren Rand des quadratischen Detektors ist die kreissymmetrische Verteilung der Messeinheiten nicht mehr vollständig gewährleistet. In der Praxis werden die Messwerte dieser Bereiche verworfen, um einen möglichst stetigen Übergang von einer Detektordistanz zur nächsten zu erhalten. Bei großen *Sample* zu Detektorabständen machen sich zusätzlich Gravitationseffekte an den Neutronen bemerkbar.

Auswertung der Daten

In Abb. 6-14 ist die SANS Streukurve der Probe $\gamma_i = 0.0144$ und $\delta_i = 0.30$ aus dem $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_8]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$ und $\psi = 0.46$ (Nr. 35) gezeigt. Darüber hinaus sind die vier für die Fitfunktion entscheidenden Parameter I_{max} , I_0 , q_{max} und b_0 eingezeichnet. Mit diesen Parametern ergibt sich die Anpassungskurve. Aus ihr erhält man $d_{\text{TS}} = 316.7$ nm und $\xi_{\text{TS}} = 161.2$ nm. Im Bereich hoher q -Werte weicht die Fitfunktion von den Messpunkten ab. Für diesen Bereich wird die *Porodanpassung* vorgenommen.

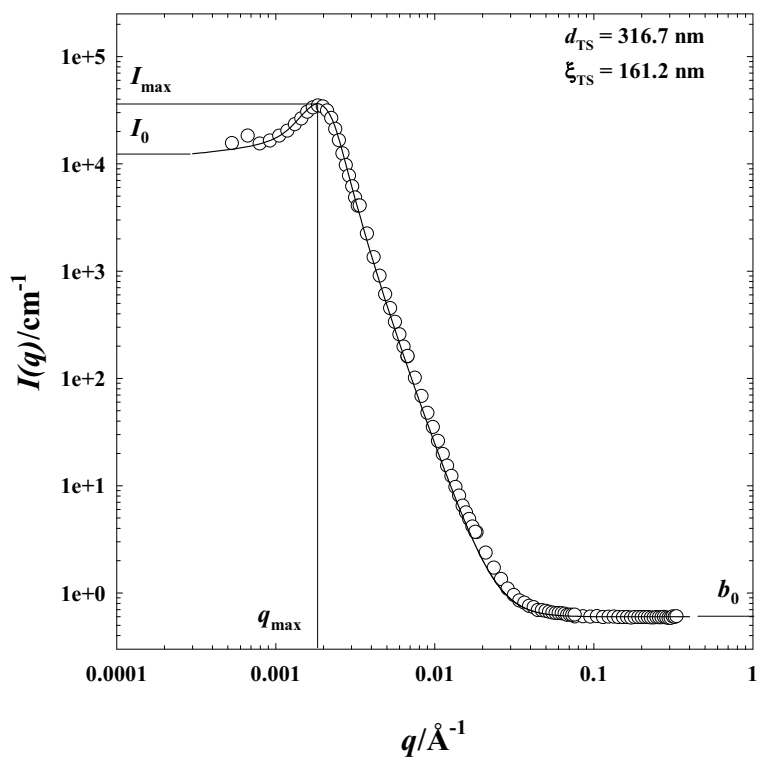


Abb. 6-14: USANS-Messung im System II $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_8]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ mit $\phi = 0.50$ und $\psi = 0.46$. Der Polymergehalt beträgt $\delta_i = 0.30$, der Gesamtensidanteil ist $\gamma_i = 0.0144$. Eingetragen sind die Fitparameter für die TS-Anpassung I_{max} , I_0 , q_{max} und b_0 . Die aus den Parametern berechnete Fitfunktion ist ebenfalls dargestellt.

In Abb. 6-15 ist die Porod-Analyse der SANS-Daten im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ gezeigt. Der Polymergehalt betrug $\delta_i = 0.243$. Die Auswertung findet an der Probe mit $\gamma_i = 0.014$ statt. Diese Analyse der Daten gibt Aufschluss über die Größe der spezifischen internen Grenzfläche S/V des Tensidfilms (siehe Kap. 2.3.1.2).

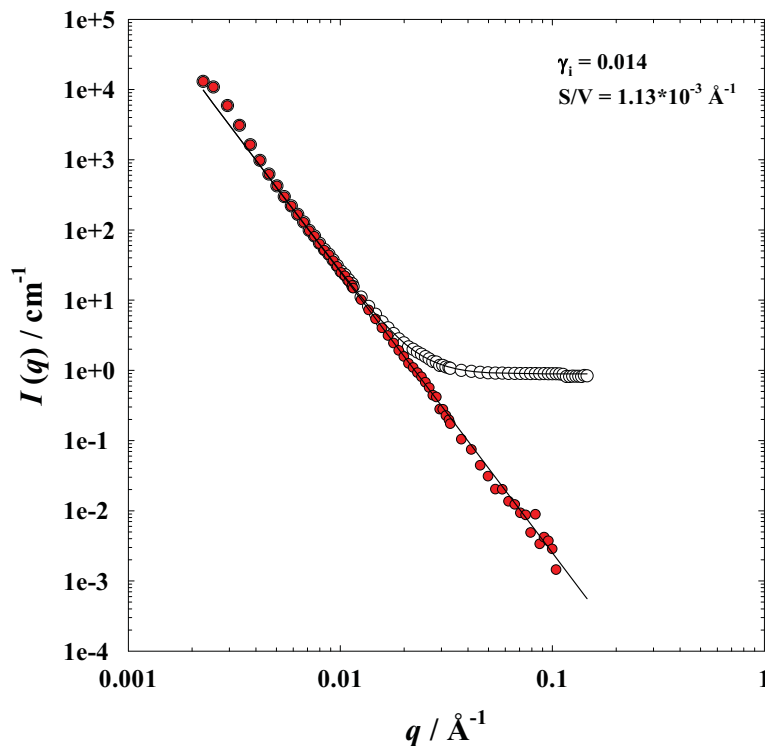


Abb. 6-15: Porod-Analyse der SANS-Daten im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$. Der Polymergehalt betrug $\delta_i = 0.243$. Der Gesamtensidanteil beträgt $\gamma_i = 0.014$. Im Bereich hoher q -Werte passt sich die Kurve gut an die Messwerte an. Die roten Punkte entsprechen der Intensität abzüglich des Untergrundes. Die steil abfallende Gerade ist der q^{-4} Abfall der Porod-Gleichung.

In der Abbildung ist der Gang der Analyse gezeigt. Zu Beginn muss von der Streukurve der kohärente Untergrund subtrahiert werden. Die Streukurve abzüglich des Untergrundes wird durch die vollen Symbole dargestellt. Dieser Schritt in der Analyse ist mit dem größten Fehler behaftet, weil der Abzug des Untergrundes einen großen Spielraum einräumt. Anschließend wird an diese Daten über den Fitparameter S/V der q^{-4} -Abfall der *Porod*-Gleichung angepasst (Gl. 2.2.25). Wird zu dieser Funktion wieder der Untergrund addiert, erhält man die durch die Streudaten gehende *Porod*-Beschreibung der Streukurve bei hohen q -Werten. Dieses Vorgehen ist notwendig, um den Einfluss des kohärenten Untergrundes auf die Analyse zu minimieren.

H₂O - C₁₀E₄/PEP5-PEO5 $\gamma = 0.01$

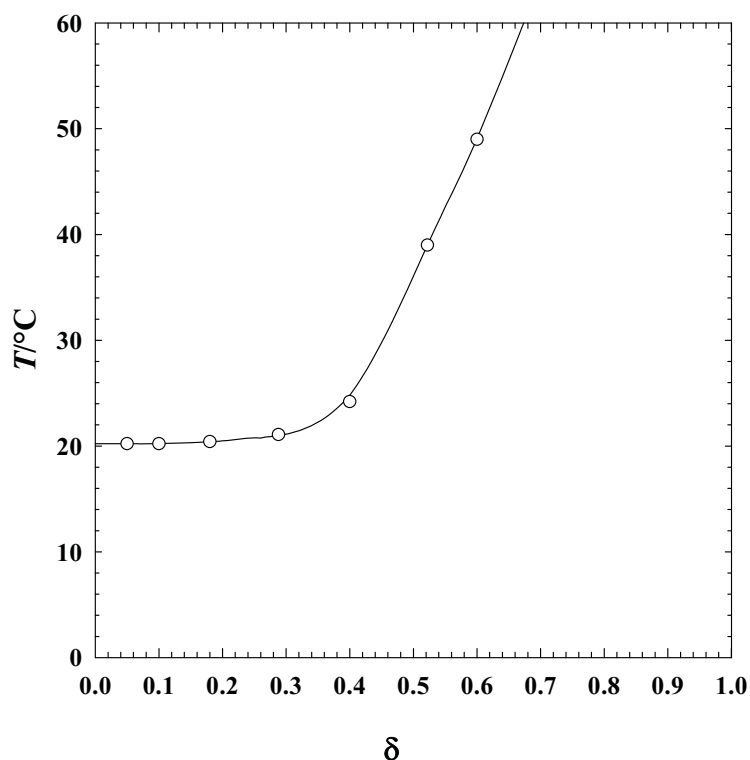


Abb. 6-17: Verlauf der Phasengrenzen im System H₂O – C₁₀E₄/PEP5-PEO5. Der Gesamtensidgehalt ist konstant bei $\gamma = 0.01$. Der Polymeranteil variiert von 0 bis 1. Die Phasenübergangstemperaturen für $\delta = 0.6$ sind nicht eingetragen, sie liegen bei über 80°C. Für $\delta > 0.8$ ist keine Phasenseparation zu beobachten.

Bis zu einem $\delta = 0.25$ verändert sich die Phasenübergangstemperatur kaum und entspricht mit $T \sim 20^\circ\text{C}$ der des reinen H₂O – C₁₀E₄ Systems. Wird nun mehr Tensid durch Polymer ersetzt, macht sich ein dramatischer Wechsel des Verhaltens bemerkbar: Die Phasengrenze geht stark mit steigendem δ zu höheren Temperaturen. Offensichtlich überwiegt hier das temperaturinvariante Verhalten des Polymers und hebt die Temperaturvarianz des Tensids auf. Ab einem $\delta = 0.8$ ist keine Phasenseparation mehr zu beobachten. Mit diesem Ergebnis stellte sich die Frage, welchen Einfluss das Polymer auf die Mikrostruktur der mizellaren Lösung ausübt. Als Untersuchungsmethode diente die dynamische Lichtstreuung (Details siehe 6.2.2). Die Messungen der Mizellradien, die hier gezeigt werden, wurden alle bei 7°C durchgeführt, weil bei höheren Temperaturen die Nähe zum kritischen Punkt, zu dem sog. „critical slowing down“, führt. Hier bilden sich bei der Annäherung an die Phasengrenze kurzzeitig größere Aggregate, die die Ergebnisse für die Mizellradien verfälschen. Der Einfluss des kritischen Punktes ist jedoch auch bei 7°C noch bemerkbar, wie in Abb. 6-18 zu sehen ist.

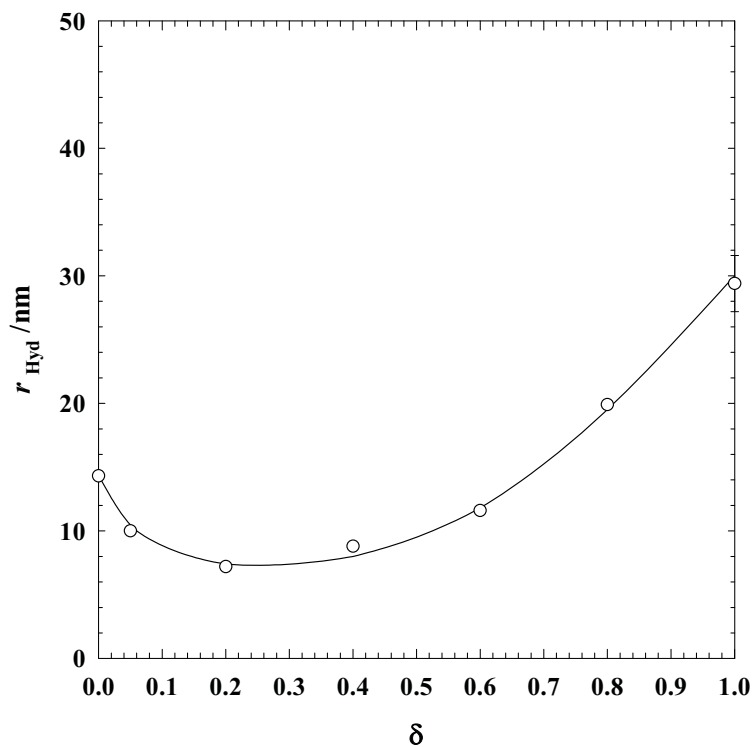


Abb. 6-18: Größe der Mizellradien in Abhängigkeit von δ im System $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$. Der Gesamtensidgehalt ist konstant bei $\gamma = 0.01$. Der Polymeranteil variiert von 0 bis 1. Die Messtemperatur betrug 7°C . Die Probe wurde vor der Messung durch einen $0.2\ \mu\text{m}$ Filter filtriert. Die Radien wurden mit dynamischer Lichtstreuung ermittelt.

Die großen Mizellradien für $\delta < 0.2$ sind auf den erwähnten Einfluss des kritischen Punktes zurückzuführen. Der Wert bei $\delta = 0.2$ von 7-8 nm entspricht dagegen der Größe der hydratisierten Mizellen. Nachdem dieses Minimum durchschritten ist, steigt der Radius wieder ab $\delta > 0.3$ an und erreicht bei $\delta = 1$ einen Wert von 30 nm. Da die Analyse der Streudaten ein kontinuierliches Anwachsen der Mizellen ergab, ist davon auszugehen, dass das Polymer die zur Verfügung stehende interne Grenzfläche, die vom Tensid in Form von Mizellen gebildet wird, nutzt und sich in dieser einlagert. Auf diese Weise werden Mischmizellen gebildet, die mit steigendem Polymergehalt an Größe gewinnen. Um den Effekt, den das Polymer auf die Mizellen ausübt, frei von Störungen durch den kritischen Punkt untersuchen zu können, wurden SANS-Messungen durchgeführt.

6.2.2 H₂O – C₁₀E₄/PEP5-PEO15

Für diese Untersuchung wurden durch die Deuterierung der unterschiedlichen Komponenten verschiedene Kontraste eingestellt, um das Aggregationsverhalten des Polymers näher untersuchen zu können. Als Basissystem diente D₂O – C₁₀E₄, das schrittweise durch das amphiphile Blockcopolymer PEP5-PEO15 ausgetauscht wurde. Diese Variation wurde für vier verschiedene Kontraste durchgeführt. Um das Verhalten der Tensid- + Polymermizelle zu untersuchen, wurden beide Komponenten protoniert, also h-C₁₀E₄ und hh-PEP5-PEO15 eingesetzt. Um das Verhalten des Polymers isoliert betrachten zu können, wurde der Kontrast deuteriertes C₁₀E₄ (d-C₁₀E₄) und voll protoniertes Polymer (hh-PEP5-PEO15) gewählt. In einem weiteren Schritt wurde der Kontrast umgedreht und protoniertes C₁₀E₄ (h-C₁₀E₄) und voll deuteriertes PEP5-PEO15 (dd-PEP5-PEO15) eingesetzt. Um den hydrophilen Anteil des Polymers allein untersuchen zu können, wurde nur dieser Teil des Blockcopolymers protoniert (dh-PEP5-PEO15), und das Tensid lag in der deuterierten (d-C₁₀E₄)Form vor.

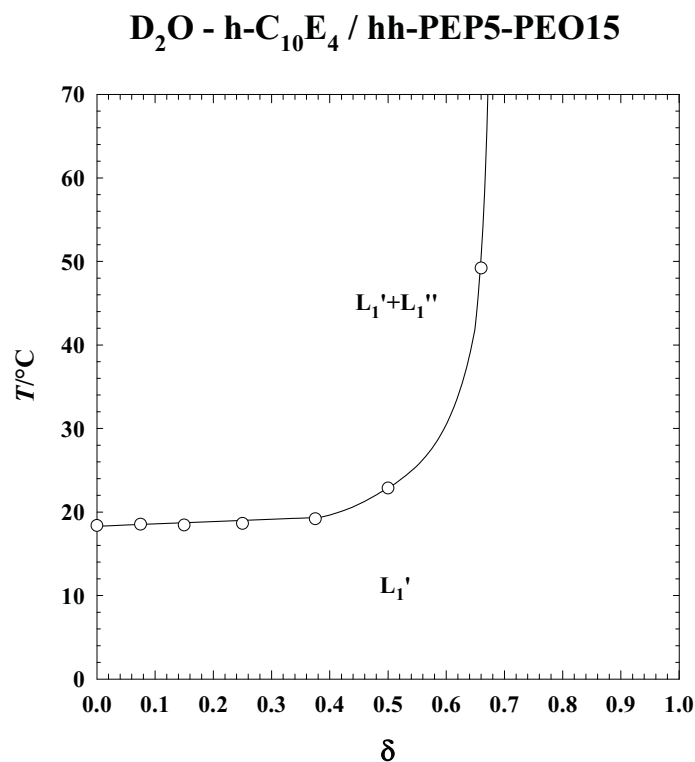


Abb. 6-19: Phasenverhalten des pseudobinären Systems D₂O – h-C₁₀E₄/hh-PEP5-PEO15 bei $\gamma = 0.01$.

D₂O - h-C₁₀E₄/hh-PEP5-PEO15

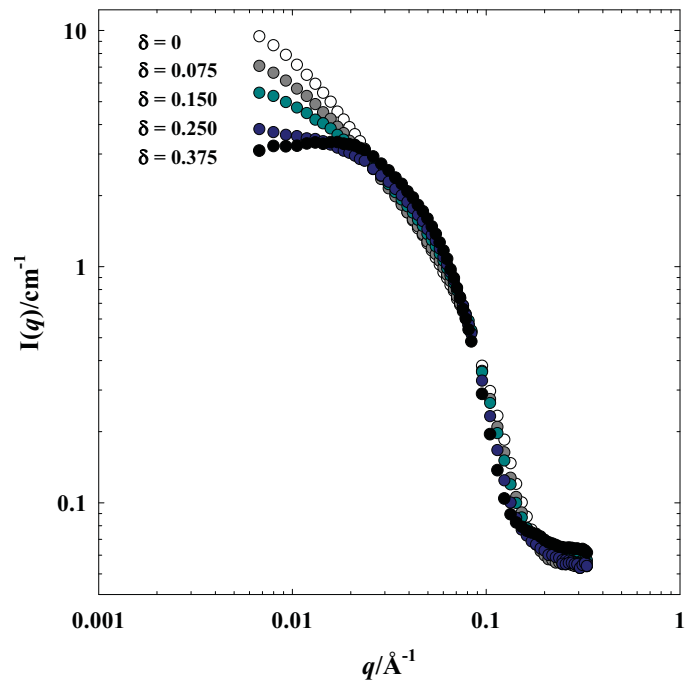


Abb. 6-20: Streukurven des pseudobinären Systems D₂O – h-C₁₀E₄/hh-PEP5-PEO15 mit $\gamma = 0.01$ im Bereich $0 < \delta < 0.375$.

D₂O - h-C₁₀E₄/hh-PEP5-PEO15

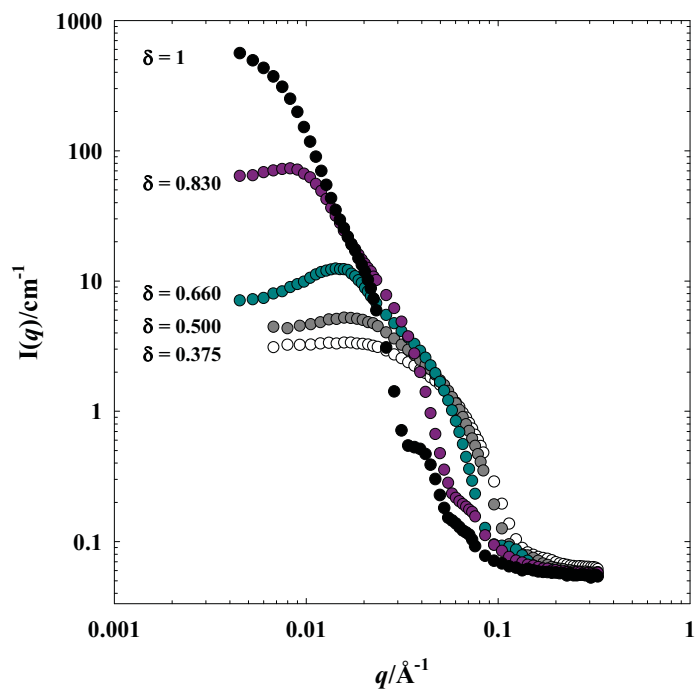


Abb. 6-21: Streukurven des pseudobinären Systems D₂O – h-C₁₀E₄/hh-PEP5-PEO15 $\gamma = 0.01$ im Bereich $0.375 < \delta < 1$.

D₂O - d-C₁₀E₄ / hh-PEP5-PEO15

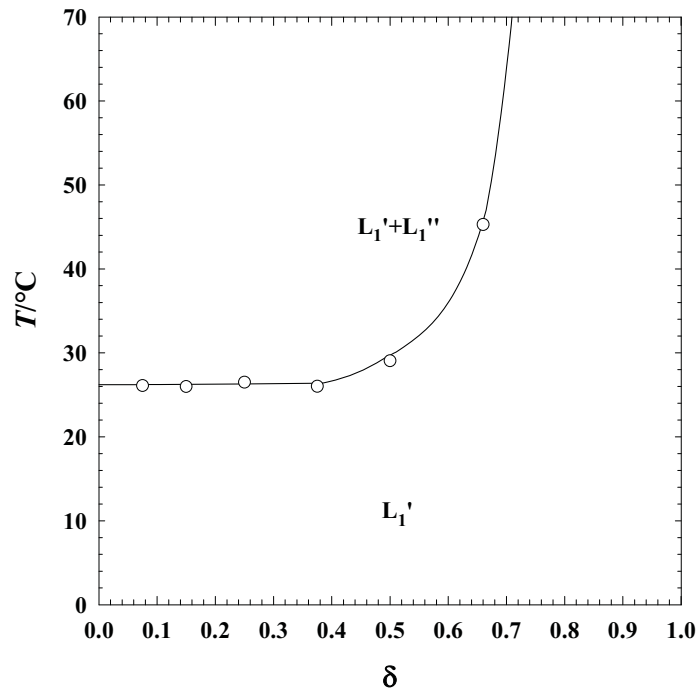


Abb. 6-22: Phasenverhalten des pseudobinären Systems D₂O – d-C₁₀E₄/hh-PEP5-PEO15 mit $\gamma = 0.01$.

D₂O - d-C₁₀E₄/hh-PEP5-PEO15

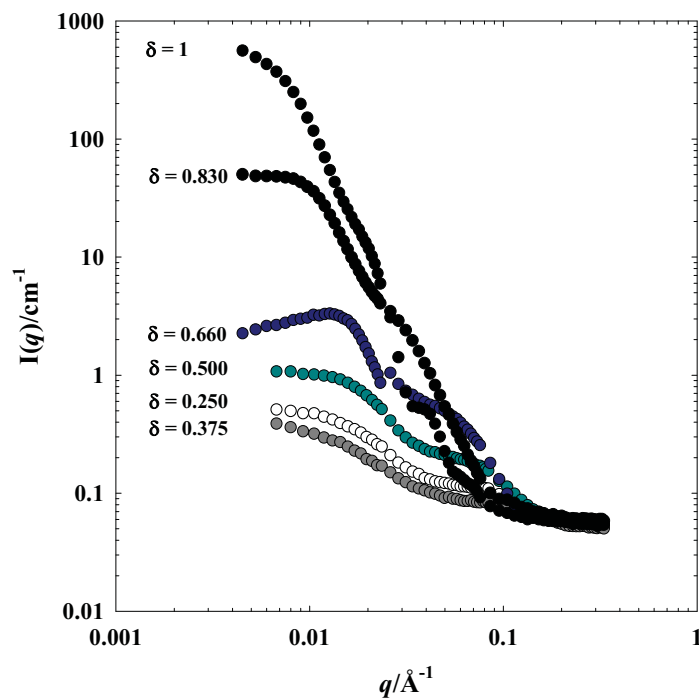


Abb. 6-23: Streukurven des pseudobinären Systems D₂O – d-C₁₀E₄/hh-PEP5-PEO15 mit $\gamma = 0.01$ im Bereich $0.375 < \delta < 1$.

D₂O - h-C₁₀E₄ / dd-PEP5-PEO15

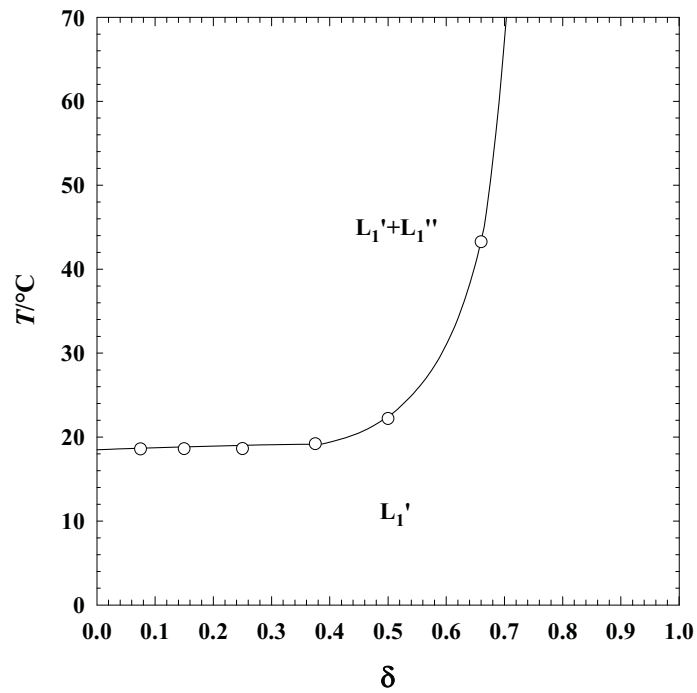


Abb. 6-24: Phasenverhalten des pseudobinären Systems D₂O – h-C₁₀E₄/dd-PEP5-PEO15 mit $\gamma = 0.01$.

D₂O - h-C₁₀E₄/dd-PEP5-PEO5

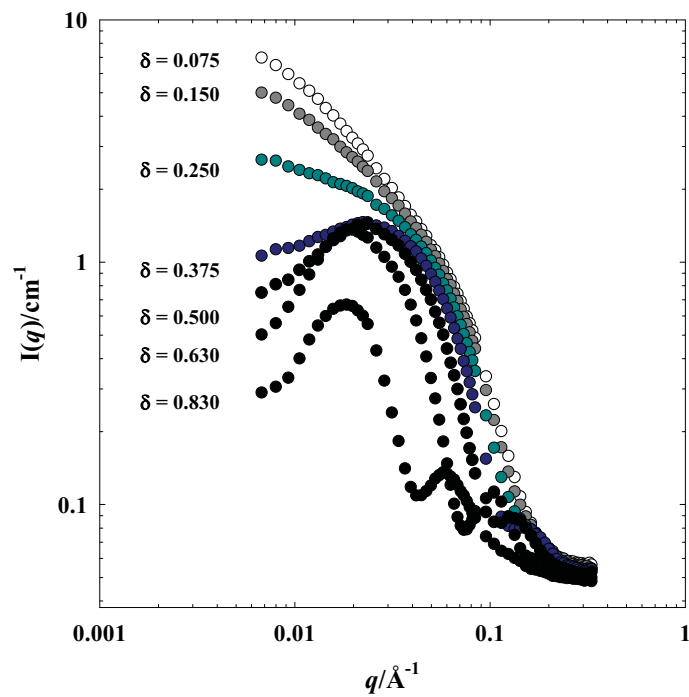


Abb. 6-25: Streukurven des pseudobinären Systems D₂O – h-C₁₀E₄/dd-PEP5-PEO15 im Bereich $0.075 < \delta < 0.830$ mit $\gamma = 0.01$.

D₂O - d-C₁₀E₄ / dh-PEP5-PEO15

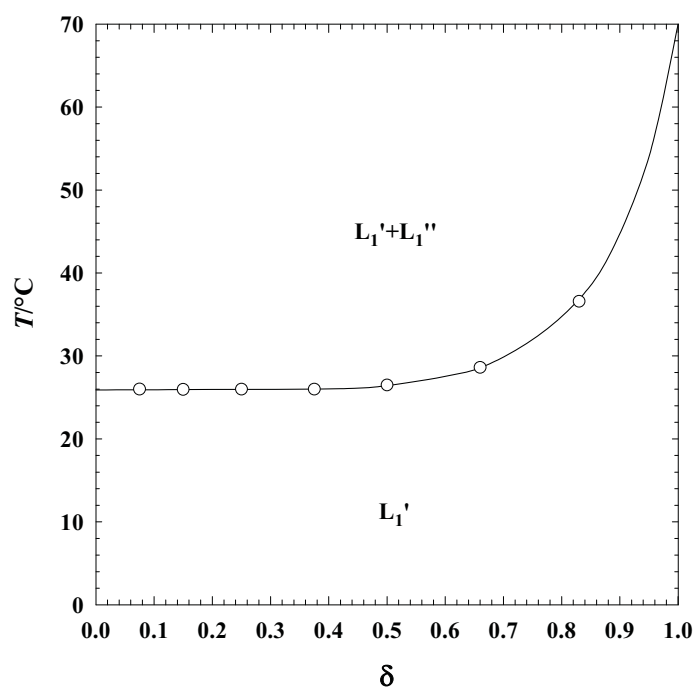


Abb. 6-26: Phasenverhalten des pseudobinären Systems D₂O – d-C₁₀E₄/dh-PEP5-PEO15 mit $\gamma = 0.01$.

D₂O - d-C₁₀E₄/dh-PEP5-PEO15

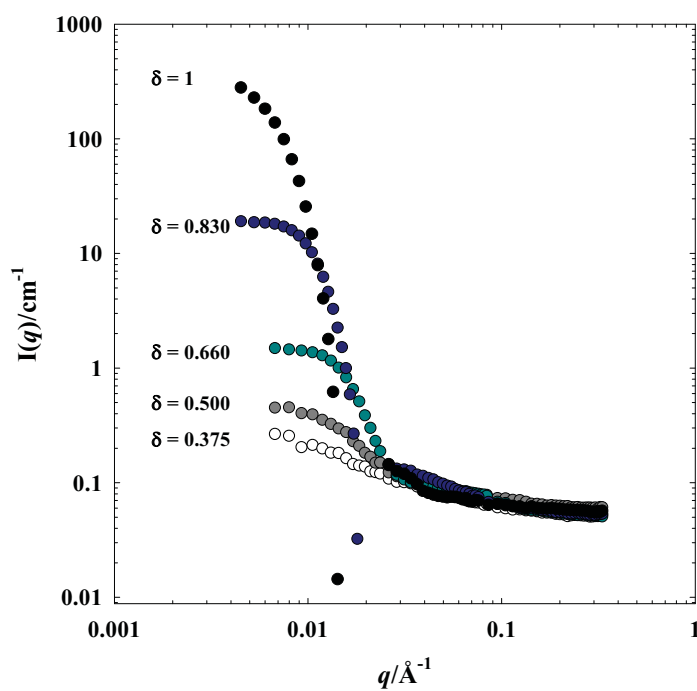


Abb. 6-27: Streukurven des pseudobinären Systems D₂O – d-C₁₀E₄/dh-PEP5-PEO15 mit $\gamma = 0.01$ im Bereich $0.375 < \delta < 1$.

6.3 Tabellen

Phasenverhalten

System: H₂O/Glycerin – *n*-Oktan – C₈E₄/PEP5-PEO5, ungesättigt

Tab. A-1: Daten aus Abb. 3-2, 3-3, 3-4.

| ψ | α | δ | $\tilde{\gamma}$ | $\tilde{T}/^{\circ}\text{C}$ |
|--------|----------|----------|------------------|------------------------------|
| 0.00 | 0.413 | 0.00 | 0.230 | 41.65 |
| 0.38 | 0.388 | 0.00 | 0.245 | 20.10 |
| 0.38 | 0.388 | 0.10 | 0.058 | 24.30 |
| 0.38 | 0.388 | 0.12 | 0.034 | 24.70 |
| 0.38 | 0.388 | 0.15 | (0.016) | (28.42) |

System: [H₂O/Glycerin]_{ges} – [*n*-Oktan]_{ges} – C₈E₄/PEP5-PEO5, gesättigt

Tab. A-2: Daten aus Abb. 3-5, . 3-6, 3-7.

| ψ | α | δ | $\tilde{\gamma}$ | $\tilde{T}/^{\circ}\text{C}$ | L _{α} - Start |
|--------|----------|----------|------------------|------------------------------|--|
| 0.42 | 0.388 | 0.120 | 0.062 | 19.60 | n.b. |
| 0.42 | 0.388 | 0.200 | 0.030 | 19.20 | n.b. |
| 0.44 | 0.388 | 0.243 | 0.014 | 18.50 | 0.023 |
| 0.46 | 0.379 | 0.243 | 0.012 | 16.55 | 0.021 |
| 0.46 | 0.388 | 0.300 | 0.008 | 16.45 | 0.015 |

System: [H₂O/Glycerin]_{ges} – [*n*-Oktan]_{ges} – C₈E₄/PEP15-PEO5/ PEP5-PEO15, gesättigt

Tab. A-3: Daten aus Abb. 3-11.

| ψ | α | $\delta_{\text{PEP5-PEO15}}$ | $\delta_{\text{PEP15-PEO5}}$ | $\tilde{\gamma}$ | $\tilde{T}/^{\circ}\text{C}$ | L _{α} - Start |
|--------|----------|------------------------------|------------------------------|------------------|------------------------------|--|
| 0.42 | 0.389 | 0.0088 | 0.0088 | 0.017 | 16.15 | 0.032 |

System: [H₂O/Glycerin]_{ges} – [*n*-Hexan]_{ges} – C₁₂E₆/PEP60-PEO60, gesättigt

Tab. A-4: Daten aus Abb. 3-12, 3-13.

| ψ | α | δ | $\tilde{\gamma}$ | $\tilde{T}/^{\circ}\text{C}$ | L _{α} -Insel | L _{α} |
|--------|----------|----------|------------------|------------------------------|---|----------------------------------|
| 0.32 | 0.379 | 0.00 | 0.0470 | 28.00 | | 0.0740 |
| 0.32 | 0.379 | 0.05 | 0.0217 | 27.80 | | 0.0660 |
| 0.32 | 0.379 | 0.08 | 0.0175 | 27.90 | | 0.0620 |
| 0.32 | 0.379 | 0.11 | 0.0140 | 28.10 | 0.0180 - 0.0530 | 0.0615 |

Mikrostruktur

System: $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$.

Tab. A-5: Zusammensetzung der Öl- und Wasserphase für das System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$.

| | Ψ_{Glycerin} | $\Psi_{\text{D}_2\text{O}}$ | $\Psi_{\text{H}_2\text{O}}$ | | $\beta_{n\text{-Oktan}}$ | $\beta_{n\text{-Oktan-}d18}$ |
|-------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------|--------------------------|------------------------------|
| Wasserphase | 0.4584 | 0.0355 | 0.5061 | Ölphase | 0.7547 | 0.2453 |

Absättigen bei $\alpha = 0.3925$, $\gamma = 0.0457^\circ\text{C}$ und $T = 15.2^\circ\text{C}$ und $V_c/V_{\text{ges}} = 0.2$

System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$, gesättigt

Tab. A-6: Daten aus Abb. 3-15.

| Ψ_{Glycerin} | $\Psi_{\text{D}_2\text{O}}$ | $\beta_{n\text{-Oktan}}$ | α | δ | $\tilde{\gamma}$ | $\tilde{T}/^\circ\text{C}$ | L_α - Start |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------|----------|------------------|----------------------------|--------------------|
| 0.4584 | 0.0355 | 0.7547 | 0.397 | 0.25 | 0.0115 | 16.80 | 0.0215 |

Tab. A-7: Zusammensetzung der Proben Für SLS & SANS des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$.

| Nr. | $\text{H}_2\text{O-}\phi_{\text{ges}}/\text{g}$ | $\text{Öl-}\phi_{\text{ges}}/\text{g}$ | $\text{C}_8\text{E}_4/\text{g}$ | $\text{PEP5-PEO5}/\text{g}$ |
|-----|---|--|---------------------------------|-----------------------------|
| 020 | 1.7823g | 1.1737g | 0.0456g | 0.0147g |
| 018 | 1.7757g | 1.1702g | 0.0409g | 0.0131g |
| 016 | 1.7793g | 1.1724g | 0.0363g | 0.0117g |
| 014 | 1.9249g | 1.2669g | 0.0343g | 0.011g |

| Nr. | α | γ | δ | $\bar{z} \rightarrow 1$ | $\underline{z} \rightarrow 1$ |
|-----|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------------|
| 020 | 0.3970 | 0.0200 | 0.2438 | 17.50±0.07 | 15.88±0.07 |
| 018 | 0.3972 | 0.0180 | 0.2426 | 17.20±0.07 | 15.95±0.07 |
| 016 | 0.3972 | 0.0160 | 0.2434 | 17.03±0.07 | 16.20±0.07 |
| 014 | 0.3969 | 0.0140 | 0.2428 | 16.93±0.07 | 16.55±0.07 |

System: $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$

Tab. A-8: Zusammensetzung der Öl- und Wasserphase für das System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$.

| | Ψ_{Glycerin} | $\Psi_{\text{Glycerin-}d5}$ | $\Psi_{\text{D}_2\text{O}}$ | $\Psi_{\text{H}_2\text{O}}$ | | $\beta_{n\text{-Oktan}}$ | $\beta_{n\text{-Oktan-}d18}$ |
|-------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------|--------------------------|------------------------------|
| Wasserphase | 0.4270 | 0.0282 | 0.1326 | 0.4122 | Ölphase | 0.8872 | 0.1128 |

Absättigen bei $\alpha = 0.3818$, $\gamma = 0.0387$ und $T = 19.6^\circ\text{C}$ und $V_c/V_{\text{ges}} = 0.2$

Tab. A-9: Zusammensetzung der Proben für SLS & SANS des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$.

| Nr. | $\text{H}_2\text{O-}\phi_{\text{ges}}/\text{g}$ | $\text{Öl-}\phi_{\text{ges}}/\text{g}$ | $\text{C}_8\text{E}_4/\text{g}$ | $\text{PEP5-PEO5}/\text{g}$ |
|-----|---|--|---------------------------------|-----------------------------|
| 37 | 0.8325 | 0.5556 | 0.0210 | 0.0076 |
| 35 | 0.8043 | 0.5365 | 0.0147 | 0.0053 |
| 34 | 1.1603 | 0.7736 | 0.0163 | 0.0072 |
| 33 | 0.8080 | 0.5387 | 0.0095 | 0.0042 |

| Nr. | α | γ | δ | $\bar{z} \rightarrow 1$ | $\underline{z} \rightarrow 1$ |
|-----|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------------|
| 37 | 0.4003 | 0.0202 | 0.2657 | n.B. | n.B. |
| 35 | 0.4001 | 0.0147 | 0.2650 | 15.90±0.05 | 15.59±0.04 |
| 34 | 0.4000 | 0.0120 | 0.3064 | n.B. | 15.74±0.08 |
| 33 | 0.4000 | 0.0101 | 0.3066 | n.B. | 15.89±0.05 |

System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$

Tab. A-10: Zusammensetzung der Öl- und Wasserphase für System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$.

| | Ψ_{Glycerin} | $\Psi_{\text{Glycerin-}d_5}$ | $\Psi_{\text{D}_2\text{O}}$ | $\Psi_{\text{H}_2\text{O}}$ | | $\beta_{n\text{-Hexan}}$ | $\beta_{n\text{-Hexan-}d_{14}}$ |
|-------------|--------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------|--------------------------|---------------------------------|
| Wasserphase | 0.2572 | 0.0159 | 0.1643 | 0.5627 | Ölphase | 0.8886 | 0.1114 |

Absättigen bei $\alpha = 0.3754$, $\gamma = 0.0167$ und $T = 28.98^\circ\text{C}$ und $V_o/V_{\text{ges}} = 0.2$

Tab. A-11: Zusammensetzung der Proben Für SLS & SANS des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$.

| Nr. | $\text{H}_2\text{O-}\phi_{\text{ges}}/\text{g}$ | $\text{Öl-}\phi_{\text{ges}}/\text{g}$ | $\text{C}_{12}\text{E}_6/\text{g}$ | $\text{PEP60-PEO60}/\text{g}$ |
|-----|---|--|------------------------------------|-------------------------------|
| 40 | 0.8189 | 0.505 | 0.0378 | 0.0039 |
| 41 | 0.8142 | 0.5028 | 0.0446 | 0.0047 |
| 42 | 0.8078 | 0.4979 | 0.0536 | 0.00555 |
| 43 | 0.8002 | 0.4937 | 0.0648 | 0.0069 |
| 44 | 0.7993 | 0.4893 | 0.0744 | 0.0078 |

| Nr. | α | γ | δ | $\bar{z} \rightarrow 1$ | $\underline{z} \rightarrow 1$ |
|-----|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------------|
| 40 | 0.3814 | 0.0305 | 0.0935 | 28.03±0.05 | 27.70±0.05 |
| 41 | 0.3818 | 0.0361 | 0.0953 | n.B. | n.B. |
| 42 | 0.3813 | 0.0433 | 0.0938 | n.B. | n.B. |
| 43 | 0.3816 | 0.0525 | 0.0962 | n.B. | n.B. |
| 44 | 0.3797 | 0.0600 | 0.0949 | n.B. | n.B. |

Auswertung TS

Tab. A-12: Auswertung der SLS-Peaks des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ und des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$.

| Nr. | $I_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ | I_0/cm^{-1} | $q_{\text{max}}/\text{\AA}^{-1}$ | $I_{\text{Incoh.}}/\text{cm}^{-1}$ | $\xi_{\text{TS}}/\text{\AA}^{-1}$ | $d_{\text{TS}}/\text{\AA}^{-1}$ | f_a |
|-------|---------------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------|
| 0.020 | 0.0106 | $3.30 \cdot 10^{-3}$ | $2.29 \cdot 10^{-3}$ | - | 1364 | 2613 | -0.83 |
| 0.018 | 0.0143 | $4.00 \cdot 10^{-3}$ | $2.03 \cdot 10^{-3}$ | - | 1650 | 2966 | -0.85 |
| 0.016 | 0.0183 | $6.30 \cdot 10^{-3}$ | $1.67 \cdot 10^{-3}$ | - | 1747 | 3560 | -0.81 |
| 0.014 | 0.0380 | $9.20 \cdot 10^{-3}$ | $1.55 \cdot 10^{-3}$ | - | 2366 | 3911 | -0.87 |
| 37 | $(2.70 \cdot 10^{-4})$ | $(6.00 \cdot 10^{-5})$ | $(2.95 \cdot 10^{-3})$ | $7.40 \cdot 10^{-9}$ | (1310) | (2062) | (-0.88) |
| 35 | $7.80 \cdot 10^{-4}$ | $2.10 \cdot 10^{-4}$ | $1.84 \cdot 10^{-3}$ | $7.40 \cdot 10^{-9}$ | 1865 | 3279 | -0.86 |
| 34 | 1.4610^{-3} | $3.10 \cdot 10^{-4}$ | $1.52 \cdot 10^{-3}$ | $7.40 \cdot 10^{-9}$ | 2613 | 4009 | -0.89 |
| 33 | $2.55 \cdot 10^{-4}$ | $5.50 \cdot 10^{-5}$ | $1.34 \cdot 10^{-3}$ | $7.40 \cdot 10^{-9}$ | 2939 | 4545 | -0.89 |

Tab. A-13: Auswertung der USANS-Peaks vom System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$.

| Nr. | $I_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ | I_0/cm^{-1} | $q_{\text{max}}/\text{\AA}^{-1}$ | $I_{\text{Incoh.}}/\text{cm}^{-1}$ | $\xi_{\text{TS}}/\text{\AA}^{-1}$ | $d_{\text{TS}}/\text{\AA}^{-1}$ | f_a |
|-----|---------------------------------|----------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------|
| 37 | 17800 | 6500 | $2.41 \cdot 10^{-3}$ | 0.59 | 1162 | 2456 | -0.80 |
| 35 | 37000 | 12000 | $1.89 \cdot 10^{-3}$ | 0.60 | 1612 | 3167 | -0.82 |
| 34 | 87000 | 29000 | $1.48 \cdot 10^{-3}$ | 0.64 | 2016 | 4026 | -0.82 |
| 33 | 113500 | 39000 | $1.34 \cdot 10^{-3}$ | 0.62 | 2180 | 4437 | -0.81 |

Tab. A-13: Auswertung der SANS-Peaks des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$.

| Nr. | $I_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ | I_0/cm^{-1} | $q_{\text{max}}/\text{\AA}^{-1}$ | $I_{\text{Incoh.}}/\text{cm}^{-1}$ | $\xi_{\text{TS}}/\text{\AA}^{-1}$ | $d_{\text{TS}}/\text{\AA}^{-1}$ | f_a |
|-----|---------------------------------|----------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------|
| 40 | 4390 | 1250 | $3.85 \cdot 10^{-3}$ | 0.63 | 85 | 158 | -0.85 |
| 41 | 3150 | 800 | $4.30 \cdot 10^{-3}$ | 0.60 | 83 | 141 | -0.86 |
| 42 | 1750 | 350 | $5.23 \cdot 10^{-3}$ | 0.57 | 79 | 117 | -0.89 |
| 43 | 710 | 200 | $6.50 \cdot 10^{-3}$ | 0.57 | 51 | 93 | -0.85 |
| 44 | 760 | 135 | $7.25 \cdot 10^{-3}$ | 0.57 | 59 | 84 | -0.91 |

Auswertung nach Porod

Tab. A-14: Auswertung des Porodschen q^{-4} -Abfalls in System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$, mit $\phi = 0.50$, $\psi = 0.46$ und $\delta_i = 0.25$.

| Nr. | $I_{\text{Incoh.}}/\text{cm}^{-1}$ | $S/V/\text{\AA}^{-1}$ | $a_0/\text{\AA}^2$ | f_0 |
|--------|------------------------------------|-----------------------|--------------------|-------|
| 0.0200 | 0.883 | $1.20 \cdot 10^{-3}$ | 44.4 | 0.66 |
| 0.0180 | 0.883 | $1.17 \cdot 10^{-3}$ | 47.2 | 0.59 |
| 0.0160 | 0.880 | $1.16 \cdot 10^{-3}$ | 53.7 | 0.57 |
| 0.0140 | 0.890 | $1.13 \cdot 10^{-3}$ | 59.7 | 0.50 |

Tab. A-15: Auswertung des Porodschen q^{-4} -Abfalls in System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$.

| Nr. | $I_{\text{Incoh}}/\text{cm}^{-1}$ | $S/V/\text{\AA}^{-1}$ | $a_c/\text{\AA}^2$ | f_Q |
|-----|-----------------------------------|-----------------------|--------------------|-------|
| 37 | 0.586 | $1.15 \cdot 10^{-3}$ | 43.2 | 0.781 |
| 35 | 0.599 | $8.90 \cdot 10^{-3}$ | 45.9 | 0.740 |
| 34 | 0.635 | $6.90 \cdot 10^{-3}$ | 45.9 | 0.883 |
| 33 | 0.627 | $6.45 \cdot 10^{-3}$ | 51.4 | 0.757 |

Tab. A-16: Auswertung des Porodschen q^{-4} -Abfalls des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$ (SANS).

| Nr. | $I_{\text{Incoh}}/\text{cm}^{-1}$ | $S/V/\text{\AA}^{-1}$ | $a_c/\text{\AA}^2$ | f_Q |
|-----|-----------------------------------|-----------------------|--------------------|-------|
| 40 | 0.600 | $1.90 \cdot 10^{-3}$ | 58.2 | 0.937 |
| 41 | 0.592 | $2.20 \cdot 10^{-3}$ | 57.1 | 0.952 |
| 42 | 0.579 | $2.60 \cdot 10^{-3}$ | 56.0 | 0.948 |
| 43 | 0.568 | $3.30 \cdot 10^{-3}$ | 58.8 | 0.833 |
| 44 | 0.564 | $3.65 \cdot 10^{-3}$ | 56.8 | 0.939 |

Tab. A.17: Messparameter für die SANS-Messungen an System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$. Die Messung erfolgte in der FA Jülich.

| Sampel Nr. | Detektorabstand/m | Kollimation/m | $T/^\circ\text{C}$ | Run Nr. |
|------------|-------------------|---------------|--------------------|---------|
| 014 | 2 | 4 | 16.65 | 5953 |
| 014 | 8 | 8 | 16.65 | 5954 |
| 014 | 20 | 20 | 16.65 | 5955 |
| 016 | 2 | 4 | 16.44 | 5947 |
| 016 | 8 | 8 | 16.44 | 5948 |
| 016 | 20 | 20 | 16.44 | 5949 |
| 018 | 20 | 20 | 16.65 | 5950 |
| 018 | 8 | 8 | 16.65 | 5951 |
| 018 | 2 | 4 | 16.65 | 5952 |
| 020 | 20 | 20 | 16.44 | 5956 |
| 020 | 8 | 8 | 16.44 | 5957 |
| 020 | 2 | 4 | 16.44 | 5958 |

Blende: 8x8; $\lambda = 6 \text{ \AA}$; Küvette $d = 1\text{mm}$

Als Kalibriersubstanz diente Lupolen[®].

Tab. A.18: Messparameter für die SANS-Messungen des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$. Die Messung erfolgte am ILL Grenoble.

| Sampel Nr. | Detektor- Kollimatorabstand/m | $T/^\circ\text{C}$ | $\lambda/\text{\AA}$ | Run Nr. |
|------------|-------------------------------|--------------------|----------------------|---------|
| 33 | USA 36.75 - 40.5 | 16.09 | 13 | 17042 |
| 33 | USA 36.75 - 40.5 | 16.09 | 13 | 17043 |
| 33 | VSA 28 - 28 | 16.09 | 6 | 17044 |
| 33 | SA 14 - 13.5 | 16.09 | 6 | 17045 |
| 33 | TR 14 - 13.5 | 16.09 | 6 | 17046 |
| 33 | MA 4 - 5.5 | 16.09 | 6 | 17047 |
| 33 | LA 11 - 5.5 | 16.09 | 6 | 17048 |
| 33 | TR 11 - 13.5 | 16.09 | 6 | 17049 |
| 34 | LA 11 - 5.5 | 16.09 | 6 | 17050 |
| 34 | MA 4 - 5.5 | 16.09 | 6 | 17051 |
| 34 | TR1 14 - 13.5 | 16.09 | 6 | 17052 |
| 34 | TR2 14 - 13.5 | 16.09 | 13 | 17053 |
| 34 | SA 14 - 13.5 | 16.09 | 6 | 17054 |
| 34 | VSA 28 - 28 | 16.09 | 6 | 17055 |
| 34 | USA 36.75 - 40.5 | 16.09 | 13 | 17056 |
| 35 | USA 36.75 - 40.5 | 15.80 | 13 | 17057 |
| 35 | VSA 28 - 28 | 15.80 | 6 | 17058 |
| 35 | SA 14 - 13.5 | 15.80 | 6 | 17059 |
| 35 | TR2 14 - 13.5 | 15.80 | 13 | 17060 |
| 35 | TR 14 - 13.5 | 15.80 | 6 | 17061 |
| 35 | MA 4 - 5.5 | 15.80 | 6 | 17062 |
| 35 | LA 11 - 5.5 | 15.80 | 6 | 17063 |
| 37 | USA 36.75 - 40.5 | 15.80 | 13 | 17238 |
| 37 | VSA 28 - 28 | 15.80 | 6 | 17239 |
| 37 | SA 14 - 13.5 | 15.80 | 6 | 17240 |
| 37 | TR2 14 - 13.5 | 15.80 | 13 | 17241 |
| 37 | TR 14 - 13.5 | 15.80 | 6 | 17242 |
| 37 | MA 4 - 5.5 | 15.80 | 6 | 17243 |
| 37 | LA 11 - 5.5 | 15.80 | 6 | 17244 |

Tab. A.19: Messparameter für die SANS-Messungen am System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$ mit $\phi = 0.50$ und $\psi = 0.32$. Die Messung erfolgte am ILL Grenoble.

| Sampel Nr. | Detektor- Kollimatorabstand/m | $T/^\circ\text{C}$ | $\lambda/\text{\AA}$ | Run Nr. |
|------------|-------------------------------|--------------------|----------------------|---------|
| 40 | SA 14 - 13.5 | 27.83 | 6 | 16968 |
| 40 | MA 4 - 5.5 | 27.83 | 6 | 16970 |
| 40 | LA 11 - 5.5 | 27.83 | 6 | 16971 |
| 40 | VSA 28 - 28 | 27.83 | 6 | 16972 |
| 40 | TR 14 - 13.5 | 27.83 | 6 | 16969 |
| 41 | VSA 28 - 28 | 27.83 | 6 | 16973 |
| 41 | SA 14 - 13.5 | 27.83 | 6 | 16974 |
| 41 | MA 4 - 5.5 | 27.83 | 6 | 16976 |
| 41 | LA 11 - 5.5 | 27.83 | 6 | 16977 |
| 41 | TR 14 - 13.5 | 27.83 | 6 | 16975 |
| 42 | SA 14 - 13.5 | 27.87 | 6 | 17067 |
| 42 | MA 4 - 5.5 | 27.87 | 6 | 17065 |
| 42 | LA 11 - 5.5 | 27.87 | 6 | 17064 |
| 42 | VSA 28 - 28 | 27.87 | 6 | 17068 |
| 42 | TR 14 - 13.5 | 27.87 | 6 | 17066 |
| 43 | LA 11 - 5.5 | 27.87 | 6 | 17257 |
| 43 | MA 4 - 5.5 | 27.87 | 6 | 17258 |
| 43 | SA 14 - 13.5 | 27.87 | 6 | 17259 |
| 43 | VSA 28 - 28 | 27.87 | 6 | 17261 |
| 43 | TR 14 - 13.5 | 27.87 | 6 | 17260 |
| 44 | VSA 28 - 28 | 27.89 | 6 | 17262 |
| 44 | SA 14 - 13.5 | 27.89 | 6 | 17264 |
| 44 | MA 4 - 5.5 | 27.89 | 6 | 17265 |
| 44 | LA 11 - 5.5 | 27.89 | 6 | 17266 |
| 44 | TR 14 - 13.5 | 27.89 | 6 | 17263 |

Beide Messreihen wurden auf Wasser kalibriert.

Rückstreuung L_α

Tab. A-20: Zusammensetzung und Auswertung der L_α -Samples des Systems $[\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}] - [n\text{-Oktan}] - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$.

| | $V_{\text{H}_2\text{O}+\text{Oktan}}$ | $V_{\text{C8E5}+\text{PEP5-PEO5}}$ | δ | $\phi_{\text{C},i}$ | $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ | D/nm |
|-------|---------------------------------------|------------------------------------|----------|---------------------|----------------------------------|---------------|
| 0.028 | 2.1120 | 0.041 | 0.30 | 0.0190 | 384.0 | 136.4 |
| 0.027 | 2.1885 | 0.041 | 0.30 | 0.0184 | 396.4 | 140.9 |
| 0.026 | 2.2705 | 0.041 | 0.30 | 0.0177 | 408.7 | 145.3 |
| 0.025 | 2.3525 | 0.041 | 0.30 | 0.0171 | 423.2 | 150.6 |
| 0.024 | 2.4423 | 0.041 | 0.30 | 0.0165 | 440.5 | 156.8 |
| 0.023 | 2.5383 | 0.041 | 0.30 | 0.0159 | 458.0 | 163.3 |
| 0.022 | 2.6423 | 0.041 | 0.30 | 0.0153 | 477.2 | 170.3 |
| 0.021 | 2.7563 | 0.041 | 0.30 | 0.0147 | 496.6 | 177.4 |
| 0.020 | 2.8807 | 0.041 | 0.30 | 0.0140 | 519.4 | 185.7 |
| 0.019 | 3.0177 | 0.041 | 0.30 | 0.0134 | 540.1 | 193.3 |

Diskussion

Tab. A-21: Parameter zur Kalibrierung der SLS-Daten auf Neutronenstreuintensität für das System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$.

| Proben Nr. | $\Delta\rho/10^{10}\text{cm}^{-1}$ | $(\Delta n^2)^2$ | $\lambda_0^4/\text{m}^{-7}$ | Z | Z/Z_{exp} |
|------------|------------------------------------|----------------------|-----------------------------|---------|--------------------|
| 014 | 0.86 | $6.25 \cdot 10^{-6}$ | 6.328 | 2364651 | 0.80 |
| 016 | 0.86 | $6.25 \cdot 10^{-6}$ | 6.328 | 2364651 | 0.61 |
| 018 | 0.86 | $6.25 \cdot 10^{-6}$ | 6.328 | 2364651 | 1.73 |
| 020 | 0.86 | $6.25 \cdot 10^{-6}$ | 6.328 | 2364651 | 1.10 |

Tab. A-22: Parameter zur Kalibrierung der SLS-Daten auf Neutronenstreuintensität im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Oktan}/n\text{-Oktan-}d_{18}]_{\text{ges}} - \text{C}_8\text{E}_4/\text{PEP5-PEO5}$ und dem System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$.

| Proben Nr. | $\Delta\rho/10^{10}\text{cm}^{-1}$ | $(\Delta n^2)^2$ | $\lambda_0^4/\text{m}^{-7}$ | Z | Z/Z_{exp} |
|------------|------------------------------------|----------------------|-----------------------------|---------|--------------------|
| 33 | 0.86 | $6.25 \cdot 10^{-6}$ | 6.328 | 2364651 | 6 |
| 34 | 0.86 | $6.25 \cdot 10^{-6}$ | 6.328 | 2364651 | 0.80 |
| 35 | 0.86 | $6.25 \cdot 10^{-6}$ | 6.328 | 2364651 | 0.61 |
| 37 | 0.86 | $6.25 \cdot 10^{-6}$ | 6.328 | 2364651 | 1.10 |
| 40 | 0.86 | $1.69 \cdot 10^{-6}$ | 6.328 | 9063524 | 1.50 |
| 42 | 0.86 | $1.69 \cdot 10^{-6}$ | 6.328 | 9063524 | 0.85 |

Tab. A-23: Ergebnisse für ξ_{TS} , d_{TS} , $\kappa_{\text{eff}}(\xi)$ in Abhängigkeit von $\phi_{\text{C},i}$ im System $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{Glycerin}/\text{Glycerin-}d_5]_{\text{ges}} - [n\text{-Hexan}/n\text{-Hexan-}d_{14}]_{\text{ges}} - \text{C}_{12}\text{E}_6/\text{PEP60-PEO60}$ bei $\phi = 0.50$, $\delta_i = 0.095$ und $\psi = 0.32$.

| $\phi_{\text{C},i}$ | $\xi_{\text{TS}}/\text{Å}$ | $d_{\text{TS}}/\text{Å}$ | $\kappa_{\text{eff}}(\xi)/k_{\text{B}}\text{T}$ |
|---------------------|----------------------------|--------------------------|---|
| 0.0249 | 85.1 | 158.0 | 0.46 |
| 0.0294 | 82.9 | 140.7 | 0.50 |
| 0.0354 | 78.7 | 116.8 | 0.57 |
| 0.0428 | 54.4 | 93.7 | 0.49 |
| 0.0490 | 59.2 | 83.9 | 0.60 |

Verwendete Substanzen

Wasser wurde bidestilliert verwendet. Die verwendeten *n*-Alkane, wie *n*-Oktan und *n*-Hexan, wurden von der Fa. Sigma-Aldrich (Steinheim, Deutschland) mit einer Reinheit > 99.5 % bezogen. Die *n*-Alkylpolyglycoether (C_iE_j) und das *n*-Octyl-β-D-glucopyranosid wurden von der Fa. Fluka (Neu-Ulm, Deutschland) und Fa. Bachem (Bubendorf, Schweiz) mit einer Reinheit > 98.0 % bezogen. Glycerin und 1-Oktanol wurde von der Fa. Merck (Darmstadt, Deutschland) mit einer Reinheit > 99.5 % bezogen. Die deuterierten Substanzen wurden von Cambridge Isotope Laboratories bezogen, mit einer Reinheit für D₂O > 99.9 % und für die übrigen Substanzen wie Glycerin-*d*₅, *n*-Oktan-*d*₁₈ und *n*-Hexan-*d*₁₄ mit > 99.0 %.

Die amphiphilen Blockcopolymeren PEP5-PEO5, PEP15-PEO5, PEP5-PEO15, PEP60-PEO60 und die teildeuterierten amphiphilen Blockcopolymeren wurden von *J. Allgaier*, IFF, FZ-Jülich synthetisiert und für die Messungen zur Verfügung gestellt. Selbiges gilt für den deuterierten *n*-Alkylpolyglycoether d-C₁₀E₄.

6.4 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

| | |
|--------------------------------------|---|
| 1 | einphasige Mikroemulsion |
| $\underline{2}$ | Zwei Unten: Öl in Wasser Mikroemulsionsphase mit Öl Exzessphase |
| $\overline{2}$ | Zwei Oben: Wasser in Öl Mikroemulsionsphase mit Wasser Exzessphase |
| 3 | Dreiphasig: Mikroemulsionsmittelphase mit Öl und Wasser Exzessphasen |
| α | Massenverhältnis von Öl zu Wasser und Öl |
| a | Topologischer Faktor (Gl. 2.2.7) |
| a_c | Kopfgruppenflächenbedarf eines Tensids |
| A | Wässrige Komponente |
| $\langle \Delta A/A_s \rangle$ | undulationsbedingter Flächenverbrauch |
| B | Öl Komponente |
| b | Streulängendichte eines Atoms |
| C | Tensid Komponente |
| cp_β | Kritischer Punkt des Öl – Tensid Systems |
| cp_α | Kritischer Punkt des H ₂ O – Tensid Systems |
| c_i, c_1 und c_2 | Hauptkrümmungen |
| c_0 | spontane Krümmung |
| D | Wiederholungsabstand der lamellaren Schichten |
| d_{TS} | Wiederholungsabstand der bikontinuierlichen Mikroemulsion nach <i>Teuber</i> und <i>Strey</i> |
| d_T | Dicke des Tensidfilms |
| d_{H_2O} | Schichtdicke der Messküvetten von Wasser |
| d_{Sa} | Schichtdicke der Messküvetten der Probe |
| Δ | Massenanteil an Cotensid in der Gesamtmischung |
| δ | Massenanteil an Cotensid in der Tensidmischung |
| δ_i | Massenanteil an Cotensid in der internen Grenzfläche |
| δ_O | Massenanteil an 1-Oktanol in der Tensidmischung |
| $d\Sigma/d\Omega$ (H ₂ O) | absoluter Wirkungsquerschnitt von Wasser |
| ε | Massenanteil an Salz in der wässrigen Phase |
| ε_i | Dielektrizitätskonstante einer Komponente |
| f | Energie pro Flächeneinheit |

| | |
|--------------------|---|
| f_B | <i>boosting</i> Faktor |
| ϕ | Volumenverhältnis von Öl zu Wasser und Öl |
| ϕ_A | Volumenbruch der Wasserdomäne |
| ϕ_B | Volumenbruch der Öldomäne |
| ϕ_c | Volumenverhältnis von Tensid zur gesamten Probe |
| $\phi_{C, i}$ | Volumenbruch der an der Membran beteiligten Tensidkomponenten |
| $\phi_{C, 0}$ | Volumenbruch der an der Membran beteiligten Tensidkomponenten am Fischkopfpunkt |
| $\phi(v)dv$ | Fluss von Neutronen durch eine Fläche pro Sekunde |
| Γ | Massenanteil an Tensid in der Gesamtmischung |
| γ | Massenverhältnis von Tensid zur gesamten Probe |
| γ_i | Massenbruch an Tensid in der internen Grenzfläche |
| γ_0 | Massenbruch an Tensid am Fischkopfpunkt |
| $\tilde{\gamma}$ | Massenbruch an Tensid am Fischeschwanzpunkt |
| $\tilde{\gamma}_0$ | Fischeschwanzpunkt des Systems ohne amphiphiles Blockcopolymer |
| $\gamma(r)$ | Paarkorrelationsfunktion |
| H | mittlere Krümmung |
| H_1 | hexagonale Phase |
| I_0 | Intensität des Primärstrahles |
| I_{Bg} | Intensität der Hintergrundstrahlung (<i>background</i>) |
| I_{EC} | Streuintensität der leeren Zelle (<i>empty cell</i>) |
| I_{H_2O} | Streuintensität von Wasser |
| I_{incoh} | inkohärente Untergrund |
| I_{max} | maximale Intensität |
| I_{Sa} | Streuintensität der Probe |
| I_{scatt} | Streuintensität |
| I_{Trans} | Intensität der Transmission |
| $I(q)$ | Streuintensität als Funktion des Wellenvektors |
| K | <i>Gaußsche</i> Krümmung |
| k_B | <i>Boltzmann</i> konstante |
| κ | Biegesteifigkeit |
| κ_0 | reine Biegesteifigkeit |
| $\bar{\kappa}$ | <i>Gaußsches</i> Modul |

| | |
|---|---|
| $\kappa(\xi)$ | renormierte Biegesteifigkeit |
| $\bar{\kappa}(\xi)$ | renormiertes <i>Gaußsches</i> Modul SANS (small angle neutron scattering) |
| κ_{eff} | effektive Biegesteifigkeit |
| κ_{exp} | experimentell ermittelte Biegesteifigkeit nach (Gl. 4.1.20) |
| $\bar{\kappa}_{\text{eff}}$ | effektives <i>Gaußsches</i> Modul |
| $\kappa_{\text{eff}}(\xi)$ | effektive renormierte Biegesteifigkeit |
| $\bar{\kappa}_{\text{eff}}(\xi)$ | effektives renormiertes <i>Gaußscher</i> Modul |
| λ | Wellenlänge |
| L_{α} | lamellare Phase |
| M_W | Molekulargewicht einer Komponente |
| N_A | <i>Avogadrozahl</i> |
| n_D^{20} | Brechungsindex einer Substanz bei 20°C und der Natrium D-Linie |
| n_i | Brechungsindex einer Komponente |
| Δn | Brechungsindexunterschied |
| $P(q)$ | Formfaktor |
| Q | Invariante |
| q | Wellenvektor |
| q_{max} | zugehöriger q -Wert der maximalen Intensität |
| θ | Streuwinkel |
| r_1, r_2 | Hauptkrümmungsradien |
| R_W, R_O | <i>end to end</i> Abstand des hydrophilen (Index W) und hydrophoben (Index O) Polymerblocks |
| $R_{\Theta}^{\text{Abs}}(\text{Tol})$ | absoluten <i>Rayleigh</i> -Verhältnis von Toluol |
| $R_{\Theta}^{\text{Exp}}(\text{Tol})$ | experimentelles <i>Rayleigh</i> -Verhältnis von Toluol |
| $R_{\Theta}^{\text{Exp}}(\text{Probe})$ | <i>Rayleigh</i> -Verhältnis der Probe |
| ρ_K | Anzahl der Kerne pro Volumeneinheit |
| ρ | Streulängendichte einer Komponente |
| ρ^0 | makroskopische Dichte |
| $\langle \rho^2 \rangle$ | Streulängendichtedifferenz |
| $S(q)$ | Strukturfaktor |
| S/V | spezifische interne Grenzfläche |
| SANS | <i>small angle neutron scattering</i> |

| | |
|----------------|---|
| SLS | <i>static light scattering</i> |
| σ | Packungsdichte des Polymers |
| t | Unschärfe des <i>Gauß</i> profils |
| T_{α} | Kritische Temperatur des H ₂ O – Tensid Systems |
| T_{β} | Kritische Temperatur des Öl – Tensid Systems |
| \tilde{T} | Temperatur des Fischeschwanzpunktes |
| T_l | T <i>lower</i> |
| T_u | T <i>upper</i> |
| T_{Sa} | Transmission der Probe (<i>sample</i>) |
| T_{EC} | Transmission der leeren Zelle (<i>empty cell</i>) |
| T_{H_2O} | Transmission der Wassermessung |
| v | Anfangsgeschwindigkeit |
| v_c | Tensidvolumen |
| ω | Streuvolumen |
| \tilde{X} | Zusammensetzung und Temperatur des Fischeschwanzpunktes |
| ξ_{κ} | Persistenzlänge |
| ξ | Domänengröße |
| ξ_{TS} | Korrelationslänge |
| ψ | Massenanteil an Glycerin in der wässrigen Phase |
| Z | Faktor zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Licht- und Neutronenstreuung |

7. Literatur

- [1] M. Kahlweit, E. Lessner, R. Strey, *J. Phys. Chem.* **87**, 5042 (1983)
- [2] R. Strey, *Colloid Polym. Sci.* **272**, 1005 (1994)
- [3] M. Kahlweit, R. Strey, D. Haase, H. Kunieda, T. Schmeling, B. Faulhaber, M. Borkovec, H.-F. Eicke, G. Busse, F. Eggers, Th. Funck, H. Richmann, L. Magid, O. Söderman, P. Stilbs, J. Winkler, A. Dittrich and W. Jahn. *J. Colloid Interface Sci.* **118**, 436 (1987)
- [4] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen and R. Schomäcker *Langmuir* **4**, 499 (1988)
- [5] M. Kahlweit, R. Strey, and G. Busse *J. Phys. Chem.* **94**, 3881 (1990)
- [6] M. Kahlweit, R. Strey and G. Busse *Phys. Rev. E.* **47**, 4197 (1993)
- [7] M.- J. Schwuger, K. Stickdorn, R. Schomäcker, *Chem. Rev.* **95**, 849 (1995)
- [8] K. Shinoda, H. Kunieda, *Microemulsions: Theory Pract.* Academic, New York, N.Y. (1977)
- [9] H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Coll. Interface Sci.* **70**, 577 (1979)
- [10] K. Shinoda, H. Sagitani, *J. Phys. Chem.* **87**, 2018 (1983)
- [11] K. Shinoda, H. Kunieda, T. Arai, H. Saijo, *J. Phys. Chem.* **88**, 5126 (1984)
- [12] M. Abe, D. Schechter, R. S. Schechter, W. H. Wade, U. Weerasooriya, S. Yiv, *J. Coll. Interface Sci.* **114**, 342 (1986)
- [13] K. Shinoda, Y. Shibata, *Colloids and Surfaces* **19**, 185 (1986)
- [14] K. Shinoda, Y. Shibata, B. Lindman, *Langmuir* **9**, 1254 (1993)
- [15] K. Shinoda, T. Ogawa, *J. Coll. Interface*, **24**, 56 (1967)
- [16] M. Kahlweit, E. Lessner, R. Strey, *J. Phys. Chem.* **88**, 5042 (1984)
- [17] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, *J. Phys. Chem.* **90**, 671 (1986)
- [18] P. Ekwall, *Advances in Liquid Crystals*, Ed. G. H. Brown, Academic Press, New York, **11** (1975)
- [19] R. Strey, *Habilitationsschrift*, Georg-August-Universität zu Göttingen (1992)
- [20] G. J. T. Tiddy, *Physics Reports*, **47**, 1 (1980)
- [21] G. Riess, J. Nervo, *Polym. Eng. Sci.* **17**, 634 (1977)
- [22] B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, J. Allgaier, L. Willner, D. Richter: Deutsche Patentanmeldung Nr. 19839054.8 (1998)
- [23] G. Porod, *Small Angle X-ray Scattering*, eds. O. Glatter, O. Gratky, Academic Press, New York (1982)

- [24] O. Glatter, R. Strey, K.-V. Schubert, E. W. Kaler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 323 (1996)
- [25] J. Brunner-Popela, R. Mittelbach, R. Strey, K.-V. Schubert, E. W. Kaler, O. Glatter, *J. Chem. Phys.* **110**, 10624 (1999)
- [26] W. Jahn and R. Strey "*Physics of Amphiphilic Layers*", Ed. J. Meunier, D. Langevin, N. Boccardo, *Proceedings in Physics*, **21**, Springer, Berlin Heidelberg, 353 (1987)
- [27] S. H. Chen, S. L. Chang, R. Strey, J. Samseth, M. Mortensen, *J. Phys. Chem.* **95**, 7427 (1991)
- [28] S. H. Chen, S. L. Chang, *Serie C: Mathematical and Physical Science*, **369** Edt. S. H. Chen, S. L. P. Tartaglia, 659 (1992)
- [29] M. Teubner, R. Strey, *J. Chem. Phys.* **87**, 3195 (1987)
- [30] T. Sottmann, *Dissertationsschrift*, Georg-August-Universität zu Göttingen (1997)
- [31] B. Jakobs, *Dissertationsschrift*, Universität zu Köln (2001)
- [32] S. G. J. M. Kluijtmans, J. K. G. Dhont, A. P. Philipse, *Langmuir* **13** 4976 (1997)
- [33] P. C. Hiemenz *Principles of Colloid and Surface Chemistry* Edt. M. Dekker, N. Y. – Basel (1977)
- [34] A. Vrij, *J. Coll Interface Sci.* **90**, 110 (1982)
- [35] R. Strey, R. Schomäcker, D. Roux, F. Nallet, and U. Olsson *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2253 (1990)
- [36] H. F. Nijhout, *The Development and Evolution of Butterfly Fing Patterns* Smithsonian Institution Press, Washington - London (1991)
- [37] L. M. Prince, *Microemulsions: Theory and Practice*, Academic, New York (1997)
- [38] M. Kahlweit, R. Strey *Angew. Chem. Int. Ed.* **24**, 654 (1985)
- [39] S. Burauer, T. Sachert, T. Sottmann, R. Strey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4299 (1999)
- [40] O. Lade, K. Beizai, T. Sottmann, R. Strey, *Langmuir* **16**, 4122 (2000)
- [41] Persönliche Mitteilung Dr. S. Sottmann
- [42] T. A. Aveyard, Lawless, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 2347 (1986)
- [43] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firnan, D. Haase, J. Jen und R. Schomäcker, *Langmuir* **4**, 499 (1988)
- [44] K.-V. Schubert, G. Busse, R. Strey, M. Kahlweit, *J. Phys. Chem.*, **97**, 248 (1993)
- [45] R. Strey, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**, 742 (1993)
- [46] H. Kunieda, M. Yamagata, *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 997 (1993)
- [47] H. Kunieda, M. Yamagata, *Langmuir*, **9**, 3345 (1993)

- [48] H. Kunieda, N. Ushio, A. Nakano, M. Miura, *Coll. Interface Sci.*, **159**, 37 (1993)
- [49] M. Kahlweit, R. Strey, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1557 (1988)
- [50] M. Kahlweit, R. Strey, G. Busse, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1344 (1991)
- [51] R. Strey, M. Jonströmer, *J. Phys. Chem.*, **96**, 4537 (1992)
- [52] A. Graciaa, J. Lachaise, C. Cucuphat, M. Bourrel, J. L. Salager, *Langmuir*, **9**, 669 (1993)
- [53] A. Graciaa, J. Lachaise, C. Cucuphat, M. Bourrel, J. L. Salager, *Langmuir*, **9**, 3371 (1993)
- [54] K.-V. Schubert, R. Strey, *J. Chem. Phys.* **95**, 8532 (1991)
- [55] M. Kahlweit, R. Strey, M. Aratono, G. Busse, J. Jen, K. V. Schubert, *J. Chem. Phys.* **95**, 2842 (1991)
- [56] S. Yamaguchi, *Colloid Polym. Sci.* **277**, 184 (1999)
- [57] T. Sottmann, K. Kluge, R. Strey, J. Reimer, O. Söderman, *Langmuir*, **18**, 3058 (2002)
- [58] L. D. Ryan, K.-V. Schubert, E. Kaler, *Langmuir*. **13**, 1510 (1996)
- [59] K. Kluge, *Disserationsschrift*, Universität zu Köln (2000)
- [60] J. Allgaier, A. Poppe, L. Willner, D. Richter, *Macromolecules*, **30**, 1582 (1997)
- [61] B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, J. Allgaier, L. Willner, and D. Richter, *Langmuir* **15**, 6707 (1999)
- [62] B. Jakobs, *Disserationsschrift*, Universität zu Köln (2001)
- [63] M. E. Cates, D. Roux, D. Andelman, S. T. Milner, S. S. Safran, *Europhys. Lett.* **5**, 733 (1988)
- [64] S. May, A. Ben-Shaul, *J. Chem. Phys.* **103**, 3839 (1995)
- [65] G. Gompper, D. M. Kroll, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998)
- [66] U. S. Schwarz, G. Gomper *J. Chem. Phys.* **112**, 3792 (2000)
- [67] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* **28c**, 693 (1973)
- [78] D. F. Evans, H. Wennerström in: *The Colloidal Domain, Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, VCH, New York, Weinheim, Cambridge, p. 16 (1994)
- [69] T. Nylander *Proteins at liquid interfaces* P. 385 Elsevier 1998
- [70] K. Shinoda, H. Kunieda, in *Encyclopedia of Emulsion Technology*, P. Becher (Editor), Vol. 1, M. Dekker, New York (1983)
- [71] M. L. Robins, in: *Micellation, Solubilisation and Microemulsions*, K. L. Mittal, ad., Plenum Press, New York, 713 (1977)
- [72] T. Sottmann, R. Strey, S.H. Chen, *J. Chem. Phys.*, **106**, 6483 (1997)
- [73] P. G. De Gennes, C. Taupin *J. Chem. Phys.* **86**, 2294 (1982)
- [74] D. C. Morse, *Phys. Rev. E* **50**, R2423 (1994)

- [75] L. Golubovic, *Phys. Rev. E* **50**, R2419 (1994)
- [76] D. C. Morse, *Curr. Opin. Coll. & Interface Sci.* **2**, 365 (1997)
- [77] W. Helfrich, *J. Phys.* **48**, 285 (1987)
- [78] L. Peliti, S. Leibler, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1690 (1985)
- [79] P. Debye, H. R. Anderson, H. Brumberg, *J. Appl. Phys.* **28**, 679 (1957)
- [80] Y. Talmon, S. Prager, *J. Chem. Phys.* **69**, 2984 (1978)
- [81] R. Strey, W. Jahn, M. Skouri, J. Marignan, G. Porte and U. Olsson, in "*Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids*", S.-H. Chen et al., eds., Kluwer, Amsterdam, **351** (1992)
- [82] R. Strey, R. Schomäcker, D. Roux, F. Nallet, and U. Olsson *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2253 (1990)
- [83] H. v. Berlepsch, R. Strey, *Colloid Polym. Sci.* **272**, 577 (1994)
- [84] W. Kaye, J. B. Mc Daniel, *Appl. Opt.* **13**, 1934 (1974)
- [85] E. R. Pike, W. R. M. Pomory, J. M. Vaughn, *J. Chem. Phys.* **62**, 3188 (1975)
- [88] E. Moreels, W. De Ceuninck, R. Finsy, *J. Chem. Phys.* **86**, 618 (1987)
- [89] R. Strey, J. Winkler and L. Magid, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7502 (1991)
- [90] M. Brandt, Dipolmarbeit Universität zu Köln (2000)
- [91] S. Burauer, T. Sachert, T. Sottmann and R. Strey, *PCCP*, **1**, 4299 (1999)
- [92] M. H. G. M. Penders, R. Strey *J. of Phys. Chem.* **99**, 10313 (1995)
- [93] C. Stubenrauch, B. Paeplow, G. H. Findenegg, *Langmuir*, **13**, 3652 (1997)
- [94] A. Wehling, *Dissertationschrift*, Universität zu Köln (2000)
- [95] G. Platz, C. Thunig, H. Hoffman, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **83**, 167 (1990)
- [96] C. Frank, C. Stubenrauch, T. Sottmann, R. Strey, J. Allgaier, R. Richter in Vorbereitung
- [97] [H. Leitao, M. M. G. Gama, R. Strey, *J. Chem. Phys.* **108**, 4189 (1998)
- [98] R. Strey, J. Winkler and L. Magid *J. Phys. Chem.*, **95**, 7502 (1991)
- [99] R. Schomäcker, R. Strey, *J. of Phys. Chem.* **98**, 3908 (1994)
- [100] W. Meier, *Makromolekules*, **31**, 2212 (1998)
- [101] B. Hoffmann, G. Platz, *Tenside Suf. Det.* **38**, 226 (2001)
- [102] Persönliche Mitteilung R. Strey (2002)
- [103] G. Porod in *Small Angle X-ray Scattering*, O. Glatter, O. Kratky (eds.), Academic Press, New York (1982)
- [104] M. Kerker, *The scattering of Light*, Academic Press (1969)
- [105] G. Gompper, D. M. Kroll, *Phys. Chem. Lett.* **81**, 2284 (1998)
- [106] C. Hiergeist, R. Lipowsky, *J. Phys II (France)* **6**, 1456 (1996)

- [107] R. Lipowsky, *Colloids Surf. A* **128**, 255 (1997)
- [108] H. Endo, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2001)
- [109] H. Endo, M. Mihailescu, M. Monkenbusch, J. Allgaier, G. Gompper, D. Richter, B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, I. Grillo, *J. Chem. Phys.* **115**, 580 (2001)
- [110] H. Endo, J. Allgaier, G. Gompper, B. Jakobs, M. Monkenbusch, D. Richter, T. Sottmann, R. Strey, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 102 (2000)
- [111] D. C. Morse, *Phys. Rev. E.* **50**, R2423 (1994)
- [112] Persönliche Mitteilung Prof. Dr. G. Gompper (2002)
- [113] P. Pieruschka, S. A. Safran, *Europhys. Lett.* **22**, 625 (1993)
- [114]. P. Pieruschka, S. A. Safran, *Europhys. Lett.* **31**, 207 (1995)
- [115] W. Helfrich, *J. Physique* **46**, 1263 (1985)
- [116] R. Strey, R. Schomäcker, D. Roux, F. Nallet, U. Olson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2253 (1990)
- [117] P. Pieruschka, S. Marcelja, *Langmuir* **10**, 345 (1994)
- [118] P. Pieruschka, S. Marcelja, M. Teubner, *J. Phys. II France* **4**, 763 (1994)
- [119] H. von Berlepsch, R. de Fries, *Eur. Phys. J.* **1**, 141 (2000)

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

Köln, den 04. Dezember 2002

Lebenslauf

Name: Stefan Müller
Geburtsdatum: 23.12.1972
Geburtsort: Ravensburg, Baden - Württemberg
Familienstand: ledig

Schulische Ausbildung

August 1979 - Juli 1983: Grundschule St. Konrad in Ravensburg
August 1983 - Juli 1986: Hauptschule St. Konrad in Ravensburg
August 1986- Juni 1989: Aufbaugymnasium St. Josef Hersberg in Immenstaad am Bodensee (Internat)
August 1989- Juli 1992: Aufbaugymnasium Heimschule Lender Sasbach (Internat) Abschluss: Abitur

Zivildienst

September 1992 - Juni 1993: Deutsche Paritätischer Wohlfahrtsverband Karlsruhe MSHD

Studium

Oktober 1993: Immatrikulation für das Fach Chemie an der Universität zu Köln (Diplom)
Oktober 1996: Vordiplomsprüfung
November 1998: Diplomprüfung
Oktober 1999: Abschluss der Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie I bei Prof. Dr. R. Strey zum Thema „Mikroemulsionen für die chemische Technik“
Januar 2000 – Dezember 2002: Promotion an der Universität zu Köln am Institut für Physikalische Chemie I bei Prof. Dr. R. Strey zum Thema „Giant Microemulsions“

Praktika

Mai 1996: Fa. Thermopal (Allgäu): Untersuchung verschiedener Kontaktklebeverfahren
August 1997-September 1997: Prague Institute of Chemical Technology: Synthese neuer calix[n]aren Derivate

Arbeitstätigkeit

Januar 2000 – Dezember 2002: wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln

