

Peter Uhrmeister

---

---

**Selbstorganisierende Netzwerke  
in Mikroemulsionen**

---

---



Cuvillier Verlag Göttingen

# Selbstorganisierende Netzwerke in Mikroemulsionen

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

vorgelegt von  
**Peter Uhrmeister**  
aus Bergisch Gladbach

**Köln 2002**

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009

Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2002

978-3-89873-477-6

Berichterstatter: Prof. Dr. Reinhard Strey

Prof. Dr. Georg Ilgenfritz

Tag der mündlichen Prüfung: 06.05.2002

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://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, 2009

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-89873-477-6

*Für Fritz  
und Maren*

"Der Kopf ist rund, damit das Denken die Richtung ändern kann"

*Francis Martinez de Picabia (1897-1953)*



## Abstract

In effizienten Mikroemulsionen weist der amphiphile Film eine Krümmung nahe dem Wert null auf. Bei Systemen des Typs Wasser – *n*-Alkan – nichtionisches Tensid  $C_iE_j$  findet man diesen Zustand nahe der mittleren Temperatur  $\bar{T}$ , die in der Literatur häufig mit der PIT (*phase inversion temperature*) identifiziert wird. Bei Annäherung an  $\bar{T}$  von positiver Krümmung des amphiphilen Films her kommend wurde der Übergang von diskreten O/W-Tröpfchen zu Netzwerkstrukturen am Modellsystem Wasser – *n*-Oktan –  $C_{10}E_4$  mit verschiedenen Streumethoden, NMR-Selbstdiffusion und Viskositätsmessungen untersucht. Es konnten konkrete Bedingungen für die Netzwerkbildung als Funktion von Temperatur und Probenzusammensetzung gegeben werden. Mikroemulsionspolymerisation von *n*-Alkan/Hexylmethacrylat-Mischungen erlaubten die Fixierung solcher Netzwerkstrukturen, wie sie mit Hilfe der Elektronenmikroskopie abgebildet wurden. Bei Annäherung von negativer Krümmung des amphiphilen Films her kommend wurden das Phasenverhalten und die Mikrostruktur der vielfach miteinander verbundenen, zufällig orientierten Tensiddoppelschichtstruktur der  $L_3$ -Schwammphase am System  $H_2O/NaCl$  – *n*-Dekan –  $C_{12}E_5$  untersucht. Durch Variation des Ölgehalts in der Membran und dem Membranvolumenbruch konnten die Bilayerdicke und der Abstand zwischen zwei Bilayern gesteuert werden. Diese charakteristischen Größen wurden mit Hilfe der Kleinwinkelneutronenstreuung bestimmt, die dann die Berechnung der biegeelastischen Parameter  $\kappa$  und  $\bar{\kappa}$  des Bilayers ermöglichten. Das Modell von *Morse* zur Stabilität der  $L_3$ -Phase wurde hiermit bestätigt. Verschiedene Relaxationstechniken wurden zur Untersuchung der Dynamik der Strukturbildung der  $L_3$ -Phase eingesetzt. Es zeigte sich bei vergleichsweise kleinen Änderungen der Probenzusammensetzung eine enorme Variation der Relaxationszeit über mehrere Größenordnungen, von Mikrosekunden bis zu Stunden. Ein Erklärungsansatz durch den *wandering exponent* wurde in Zusammenarbeit mit *Leitao* vorgeschlagen.

## Abstract

In efficient microemulsions the curvature of the amphiphilic film is close to zero. For systems of the water –  $n$ -alkane –  $C_iE_j$  type this situation is realized close to the mean temperature  $\bar{T}$ , in literature often referred to as the PIT (*phase inversion temperature*). Approaching  $\bar{T}$  from positive curvatures of the amphiphilic film, the discrete o/w-droplet to network transition in the model system water –  $n$ -octane –  $C_{10}E_4$  has been studied by means of various scattering methods, NMR-selfdiffusion and viscosity, indicating consistent network onset-temperatures and concentrations. Using mixtures of  $n$ -alkane and hexylmethacrylate network structures have been fixed through microemulsion polymerisation and investigated by various electronmicroscopy techniques. Approaching from negative curvature, the phase behavior and microstructure of the randomly connected surfactant-bilayer-structure of the  $L_3$  or sponge phase in the system water –  $n$ -decane –  $C_{12}E_5$  have been studied. By the variation of the oil content in the membrane and the membrane volume fraction in the sample composition the bilayer thickness and the interbilayer distance can be controlled. These characteristic length scales have been determined by small angle neutron scattering experiments and enabled the calculation of the bending moduli  $\kappa$  and  $\bar{\kappa}$ . Combing these information, *Morse's* model for the stability of the  $L_3$ -phase could be verified. This gives rise to a theoretical approach to understand the striking dynamics of the sponge phase that was observed using various relaxation techniques. Here it was found that minor changes in the samples' composition resulted in enormous changes of the relaxation time covering a range of many orders of magnitude from microseconds to minutes. In cooperation with *Leitao* the concept of the *wandering exponent* was proposed as theoretical approach towards the  $L_3$ -dynamics.

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1998 bis Februar 2002 am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Dr. Reinhard Strey durchgeführt. Ich möchte ihm dafür danken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, die beiden hochinteressanten Themenbereiche dieser Arbeit äußerst selbständig und mit vielen Freiheiten zu bearbeiten und durch zahlreiche Reisen meinen Horizont zu erweitern. Als Doktorvater hat er mir mit Denkanstößen und stetem Interesse immer weitergeholfen.

Ebenso möchte ich Prof. Dr. Georg Ilgenfritz für seine umfassende Neugierde und das Interesse an den von mir untersuchten Fragestellungen danken.

Durch die regen Diskussionen mit Dr. Thomas Sottmann und dank seiner tatkräftigen Unterstützung konnte ich tief in die Materie der komplexen Fluide eintauchen. Zu besonderem Dank bin ich ihm für die kritische Durchsicht der Manuskripte zu dieser Dissertation und die Verbesserungsvorschläge verpflichtet, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Zusammen mit Britta Jakobs haben wir viele spannende Tage mit Neutronenstreuungsmessungen am ILL in Grenoble verbracht.

Prof. Dr. Ulf Olsson und Dr. Thao D. Le möchte ich für die fruchtbare und ausgesprochen freundschaftliche Zusammenarbeit bei den experimentellen Fragen zur  $L_3$ -Phase meinen Dank aussprechen. Sie waren mir während meines vom DAAD finanzierten Forschungsaufenthaltes in Lund gute Gastgeber. Zusammen mit Ulf hat mir Dr. Björn Håkansson die erfolgreiche Durchführung der NMR-Experimente ermöglicht.

Während der umfangreichen Diskussionen und der Entwicklung der theoretischen Beschreibung der  $L_3$ -Phasendynamik in Köln und Lissabon hat sich mit Dr. Henrique Leitao eine tiefe Freundschaft entwickelt, viele seiner Idee haben diese Arbeit voran gebracht. Dieses Projekt wurde ebenfalls durch den DAAD gefördert.

Mit Dr. Lhoussaine Belkoura verbindet mich ein freundschaftliches Band, welches weit über die wissenschaftliche Unterstützung hinaus reicht, die er mir bei allen Fragen der Lichtstreuung und Elektronenmikroskopie zukommen ließ. Ihm danke ich besonders für die zahlreichen Tage und Abende, die er mit mir beim Erstellen der TEM-Aufnahmen verbracht hat.

Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Röhl danke ich in besonderem Maße, da ohne sein Geschick und seinen Sachverstand beim Aufspüren von Fehlerquellen diese Arbeit nicht zu realisieren gewesen wäre. Er hat mich von A bis  $\Omega$  mit vielen interessanten technischen Details vertraut gemacht.

Der feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn Herbert Metzner bin ich für die Anfertigung vieler kleiner und großer, aber immer hilfreicher Gerätschaften und der verwendeten technischen Zeichnungen zu Dank verpflichtet.

Dr. Oliver Lade danke ich herzlich für die Einführung in die Thematik der Mikroemulsionspolymerisation, Bernd Rathke für die stete Bereitschaft, alle sich stellenden Fragen zu diskutieren. Judith Schlarman hat durch ihre Korrekturvorschläge geholfen, die Tücken der Orthographie und Interpunktion aufzuspüren und auszumerken. Meinen ehemaligen Labormitgenossen, besonders Dr. Karsten Kluge, Stefan Müller und Dr. Anja Wehling danke ich für die stimulierende, angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Besonders mit Stefan Burauer und Alexander Fladerer verbindet mich eine fast zehnjährige Freundschaft durch alle Höhen und Tiefen der Studienzeit hindurch.

Mein größter Dank gilt meinem lieben Vater Fritz Uhrmeister und Maren Broer, die mir während meiner Zeit an der Universität zu Köln jede nur erdenkliche Unterstützung gewährt haben.

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Mikroemulsionen – Eine Einführung</b> .....	<b>6</b>
2.1 Phasenverhalten.....	7
2.2 Mikrostrukturelle Vielfalt .....	14
2.2.1 Binäres System H <sub>2</sub> O – C <sub>i</sub> E <sub>j</sub> .....	15
2.2.2 Ternäres System H <sub>2</sub> O – Öl – C <sub>i</sub> E <sub>j</sub> .....	17
2.3 <i>bending energy</i> – Ein Versuch zur theoretischen Beschreibung.....	22
2.3.1 Krümmung des amphiphilen Films.....	22
2.3.2 <i>bending energy</i> .....	24
2.3.3 Stabilität der L <sub>3</sub> -Phase .....	27
2.4 Kinetik .....	28
2.4.1 Prinzip .....	28
2.4.2 Literaturübersicht .....	29
2.5 Netzwerkbildung in Mikroemulsionen.....	33
2.5.1 Literaturübersicht .....	33
2.5.2 Netzwerkbildung aus Sicht der <i>bending energy</i> .....	34
2.6 Anwendungen.....	37
2.6.1 Allgemeines .....	37
2.6.2 Mikroemulsionspolymerisation.....	38
<b>3 Netzwerke in Mikroemulsionen</b> .....	<b>39</b>
3.1 Phasenverhalten.....	39
3.2 Mikrostruktur.....	41
3.2.1 SANS-Messungen.....	42
3.2.2 Dynamische Lichtstreuung .....	44
3.2.3 NMR-Selbstdiffusion an Mikroemulsionsnetzwerken.....	54
3.2.3.1 Korrelation zwischen Diffusionskoeffizienten und Mikrostruktur .....	55
3.2.3.2 Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in einer Mikroemulsion.....	56
3.2.3.3 Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten.....	64
3.2.4 Viskositätsmessungen .....	75
3.2.4.1 Dichtemessungen.....	76
3.2.4.2 Temperaturabhängigkeit der Viskosität.....	77
3.3 Kinetik .....	81
3.4 Polymerisation in Mikroemulsionsnetzwerken.....	88
3.4.1 Phasenverhalten.....	89
3.4.2 Mikrostruktur .....	90
3.4.3 Umsatzverlauf während der Polymerisation .....	102
<b>4 Stabilität und Dynamik der L<sub>3</sub>-Phase</b> .....	<b>107</b>
4.1 Phasenverhalten.....	107
4.1.1 Variation als Funktion des Membranvolumenbruchs $\phi_{B+C}$ .....	108
4.1.2 Variation der $T(\phi_{B+C})$ -Schnitte als Funktion von $\omega_b$ .....	109
4.1.3 Phasenverhalten als Funktion von $\omega_b$ .....	111
4.2 Mikrostruktur - Kleinwinkelneutronenstreuung .....	113
4.2.1 Streuexperiment.....	114
4.2.2 SANS-Streukurven .....	116
4.2.3 Variation der Strukturgrößen .....	122
4.3 Dynamik der L <sub>3</sub> -Phase .....	127
4.3.1 Fluktuationsprozesse.....	127
4.3.2 Topologievariante Prozesse.....	131

---

4.3.2.1 Bestimmung großer Relaxationszeitkonstanten bei konstantem $\omega_b$ .....	132
4.3.2.2 Bestimmung kleiner Relaxationszeitkonstanten .....	140
4.3.2.3 Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten von $\omega_b$ .....	148
4.3.2.4 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeitkonstante $\tau_T^{-1}$ .....	152
<b>5 Diskussion .....</b>	<b>155</b>
<b>5.1 Netzwerke .....</b>	<b>155</b>
5.1.1 Lage des Kugel-Netzwerk-Übergangs .....	155
5.1.2 Mechanismus des Kugel-Netzwerk-Übergangs .....	159
<b>5.2 L<sub>3</sub>-Phase .....</b>	<b>162</b>
5.2.1 Stabilität der L <sub>3</sub> -Phase .....	162
5.2.2 Kinetik der L <sub>3</sub> -Phase .....	173
<b>6 Zusammenfassung .....</b>	<b>185</b>
<b>7 Experimentelle Methoden .....</b>	<b>190</b>
7.1 Verwendete Substanzen .....	190
7.2 Phasenverhalten von Mikroemulsionen .....	191
7.3 Methoden zur Untersuchung der Mikrostruktur .....	194
7.4 Relaxationskinetische Methoden .....	216
7.5 Mikroemulsionspolymerisation .....	242
<b>8 Tabellen .....</b>	<b>249</b>
<b>9 Literatur .....</b>	<b>285</b>

# 1 Einleitung

In nahezu allen natürlichen Prozessen spielen Wasser und in Wasser nichtlösliche Komponenten eine immens wichtige Rolle. So kommt jeder Mensch irgendwann im Laufe seines Lebens in den Genuss der Muttermilch von Säugetieren, unabhängig davon, ob es sich um die der eigenen Spezies oder um eine Gabe von Nutztieren handelt. Die Natur löst dabei die Aufgabe, das nährnde Milchfett und -eiweiß in Wasser durch natürliche Emulgatoren zu lösen, wie z.B. Lecithine, die zur Bildung einer Emulsion führen. Diesem Weg folgend wird auch in technisch relevanten Prozessen die Mischung von polarem Wasser und meist unpolaren Ölen durch den Einsatz von Emulgatoren erreicht. Interessanterweise und in Einklang mit der einleitenden Verbindung zur Muttermilch lässt sich die Wortschöpfung Emulsion auf das lateinische "emulgere" – "melken" zurückführen. Diese Emulgatoren sind amphiphile Moleküle und daher Lösungsvermittler zwischen den beiden ansonsten unmischbaren Stoffen. Amphiphil (griechisch, sinngemäß: "beides liebend") bedeutet, dass das Molekül mit Hilfe einer hydrophilen ("wasserliebenden") Kopfgruppe und eines lipophilen ("fettliebenden") Schwanzes in der Lage ist, zwischen Wasser und Öl eine Grenzschicht aufzubauen und eine wechselseitige Lösbarkeit zu erzeugen. Solche Moleküle werden auch als Tenside bezeichnet, weil bei dem Lösungsprozess die Grenzflächenspannung (englisch: "tension") erheblich herabgesetzt wird.

In der Natur und bei zahlreichen technischen Prozessen hat man es in der Regel mit Emulsionen zu tun, die nur über einen sehr geringen Anteil an Amphiphil verfügen und dadurch relativ grobe Zerteilungen mit geringer interner Grenzfläche darstellen. Sie erscheinen meist weißlich-trüb und werden durch den Eintrag von z.B. mechanischer Arbeit stabilisiert. Sie zerfallen deshalb nach einer endlichen Wartezeit wieder in ihre Komponenten.

Die sogenannten Mikroemulsionen sind den konventionellen Emulsionen weit überlegen, denn im Gegensatz zu Emulsionen sind sie thermodynamisch stabil. Mikroemulsionen [1,2] sind makroskopisch homogene Mischungen aus mindestens drei Komponenten, die in der Regel Wasser (**A**), Öl (**B**) und Tensid (**C**) sind. Sehr häufig werden aber noch weitere Komponenten, wie z.B. Salz oder Alkohol (**D**), oder

ein weiteres Öl (**B'**) zugegeben [3]. Der Vorsatz "Mikro-" deutet an, dass im Vergleich zu den mikrometergroßen Strukturen in Emulsionen, die Strukturen in Mikroemulsionen wesentlich kleiner sind und im Nanometerbereich liegen. Ihre durch die extrem niedrige Grenzflächenspannung bedingte thermodynamische Stabilität ermöglicht eine beliebig lange Lagerstabilität.

Trotz des gegenüber Emulsionen höheren Tensidgehalts nimmt die Bedeutung von Mikroemulsionssystemen in technischen Prozessen immer mehr zu. Man mag hier an die industrielle Verwendung im Bereich der Pharmazie als *drug delivery*-Systeme, Kühl-Schmiermittel beim Fräsen und Bohren, Kosmetika und beim Waschprozess, bei dem öliger Schmutz in Wasser zu lösen ist, denken. Obwohl seit gut 50 Jahren untersucht, bekam die Forschung auf diesem Gebiet in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts zur Zeit der "Ölkrise" einen entscheidenden Antrieb. Im Rahmen der tertiären Ölförderung erarbeitete man mit großem finanziellen und personellen Aufwand Lösungsmöglichkeiten für eine bessere Nutzung der zugänglichen Ölressourcen. Durch den gesunkenen Rohölpreis sind derartige Verfahren zur Zeit nicht wirtschaftlich und das *know-how* ist in den Schubladen verschwunden. Nun kann man mit Sicherheit davon ausgehen, dass der Erdölpreis bei weiter verknappenden Ressourcen wieder steigen wird. Dann werden Studien wie die vorliegende eine wichtige und auch kommerziell interessante Quelle für den effizienten Umgang mit Wasser-Öl-Tensid-Systemen sein.

Mikroemulsionen haben, bedingt durch den amphiphilen Film, der Wasser- und Öldomänen voneinander trennt, eine ausgeprägte und vielfältige Mikrostruktur, die sich durch die Wahl der Komponenten und der Temperatur steuern lässt [4]. Die Untersuchung der Eigenschaften des amphiphilen Films gilt als der Schlüssel zum Verständnis von Wasser – Öl –Tensid-Mischungen. So lautete dementsprechend auch der Titel der Doktorarbeit von Kluge 1999 [5] in diesem Institut. Mit diesem Verständnis lassen sich Anwendungsbedingungen für technische Prozesse gezielt steuern. So laufen Benetzungs- und Lösungsprozesse besonders effizient bei extrem niedrigen Grenzflächenspannungen ab. Da das Minimum in der Grenzflächenspannung mit dem Auftreten von bikontinuierlichen Strukturen im Phasendiagramm

nahe der mittleren Temperatur  $\bar{T}$  korreliert [6], lassen sich hier hervorragende Benetzungseigenschaften (*wetting*) finden.

Betrachtet man die mittlere Krümmung des amphiphilen Films bei der mittleren Temperatur  $\bar{T}$ , so besitzt er eine Krümmung nahe dem Wert null. Man spricht in der Literatur auch von der PIT, der Phaseninversionstemperatur [7,8]. Bei nichtionischen Tensidsystemen kann dieser bevorzugte Zustand des amphiphilen Films einerseits von um das Öl gekrümmten Strukturen aus mit steigender Temperatur oder von um das Wasser gekrümmten Strukturen mit fallender Temperatur eingestellt werden. Im ersten Fall wird dabei in der sogenannten  $L_1$ -Phase ein Übergang von diskreten, eher kugelförmigen Tröpfchen zu verbundenen, vernetzten Strukturen beobachtet. Die Existenz von selbstorganisierten Mikroemulsionsnetzwerken als Intermediat beim Übergang von Kugelmizellen in die bikontinuierlichen Struktur wird schon seit langem diskutiert [9], ist aber nicht umfassend als Funktion der Probenzusammensetzung und Temperatur aufgeklärt. Im zweiten Fall findet man bei Temperaturen oberhalb von  $\bar{T}$  die  $L_3$ -Phase, in der der amphiphile Film nun eine negative Krümmung aufweist. Auch die Entstehung dieser Struktur wird seit der Entdeckung der  $L_3$ -Phasen 1975 [10] mit regem Interesse erforscht.

## Motivation und Aufgabenstellung

Trotz vieler Untersuchungen bleiben aber zahlreiche Fragen offen, wie z.B. ob man es im Bereich der  $L_1$ -Phase beim Übergang von kugelförmigen Mizellen zu verzweigten, zylindrischen Netzwerken mit Perkolation oder einem kontinuierlichen Übergang zu tun hat. In letzter Zeit wurde die Entstehung der Netzwerke durch das Zusammenspiel der biegeelastischen Energie und der Entropie der Verzweigungspunkte erklärt [11]. Aber die experimentellen Grundlagen waren recht spärlich. So wurden isolierte Beobachtungen an Phasendiagrammen, elektronenmikroskopischen Bildern, und NMR-Selbstdiffusionmessungen als Hinweis genommen. Eine geschlossene Untersuchung fehlte. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, mit Hilfe von Messungen des Phasenverhaltens, dynamischer Lichtstreuung, NMR-Selbstdiffusionsmessungen, Viskosimetrie und SANS-Messungen den Prozess der Entstehung der Netzwerkstruktur durch einen Kugel-Netzwerk-Übergang als

Funktion von Probenzusammensetzung und Temperatur aufzuklären. Anschließend sollte durch Mikroemulsionspolymerisation versucht werden, die Netzwerkstruktur zu fixieren.

Während im Bereich der  $L_1$ -Phase die Vielfalt der Strukturen offenbar einen breiten Existenzbereich erlaubt, liegt die  $L_3$ -Phase nur als schmales Band im Phasendiagramm vor. Manche Autoren sahen hierin die Manifestation der spontanen Krümmung in Form eines dreidimensionalen Netzwerks aus Tensiddoppelschichten [12]. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war daher die Aufklärung der Stabilität und Kinetik der  $L_3$ -Phase. Ihre Stabilität, d.h. ihre Entstehung aus der  $L_\alpha$ -Phase wurde zum Teil sehr widersprüchlich über das biegeelastische Modul der mittleren Krümmung  $\kappa$  und die entsprechende Persistenzlänge  $\xi_\kappa$  [13] oder über den biegeelastischen Parameter der *Gauss*'schen Krümmung  $\bar{\kappa}$  und die topologische Persistenzlänge  $\xi_{\bar{\kappa}}$  [14,15,16] erklärt. Messungen des Phasenverhaltens und die Bestimmung der Mikrostruktur durch SANS-Messungen sollten konkrete Zahlenwerte liefern, die hier eine Entscheidung über die Gültigkeit des Modells ermöglichen. In die diesbezüglichen Diskussionen sollte *Dr. Henrique Leitao* (Universität Lissabon/Portugal) eingebunden werden.

Die Untersuchung der Dynamik der  $L_3$ -Phase ist Teil einer seit Jahren bestehenden Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Dr. Ulf Olsson* (Universität Lund/Schweden), in der die  $L_3$ -Phase des Systems  $H_2O - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  seit langem untersucht wird. Bei Temperatursprungexperimenten, die eigentlich in der Hauptsache zur Bestimmung von Spinodaltemperaturen [17] gedacht waren, war zunächst als "Nebenprodukt" eine dramatische Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten von der Probenzusammensetzung beobachtet worden, die in der Literatur zuvor noch nicht beschrieben worden war. Inzwischen wurden an anderen Tensidsystemen von *Schwarz et al.* [18] und parallel zu dieser Arbeit von *Wehling* [19] ähnliche Abhängigkeiten gefunden. Durch gezielte Variationen der Probenzusammensetzung sollte in dieser Arbeit der Einfluss der verschiedenen Steuerungsparameter auf die Kinetik der  $L_3$ -Phase am langkettigen  $C_{12}E_5$ -System untersucht werden. Eine Mikroemulsionspolymerisation dieser Phase, die schon in der Doktorarbeit von

*Lade* [20] hätte erfolgen sollen, wurde zugunsten der Klärung der überraschend vielschichtigen Dynamik zunächst noch zurückgestellt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich folgendermaßen:

Nach einem Überblick über den Stand der Forschung wird im ersten Teil der Übergang von diskreten Öl-in-Wasser-Mikroemulsionströpfchen zu selbstorganisierten Netzwerkstrukturen untersucht. Zudem wird die Mikroemulsionspolymerisation als geeignete Methode eingeführt, mit der die in der Mikroemulsion vorliegende Netzwerkstruktur fixiert werden soll. Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen zur Stabilität und Dynamik der  $L_3$ -Phase im System Wasser – *n*-Dekan –  $C_{12}E_5$ . Hier werden neben Messungen des Phasenverhaltens und der Bestimmung der Mikrostrukturgrößen durch Kleinwinkelneutronenstreuung relaxationskinetische Untersuchungen vorgestellt. Nach einer Interpretation und Diskussion der Ergebnisse mit Hilfe des Modells der biegeelastischen Energie werden die Resultate zusammengefasst. Der Anhang enthält neben den experimentellen Daten eine Beschreibung der experimentellen Methoden.

## 2 Mikroemulsionen – Eine Einführung

Das Untersuchungsfeld der komplexen Fluide ist selbst bei einer Begrenzung auf den Themenschwerpunkt der thermodynamisch stabilen Mikroemulsionen unerschöpflich weit. Sogar eine extreme Einengung auf die Untersuchung zweier Realisierungsmöglichkeiten schwach gekrümmter amphiphiler Filme liefert immer noch eine jährliche Publikationsflut [21], die nur mit großer Mühe bewältigt werden kann, geschweige denn in einem kurzen Überblick zusammengefasst werden kann. Dieses Kapitel erhebt daher nicht den Anspruch, den Leser über alle Aspekte umfassend bis in letzte Detail informieren zu wollen. Vielmehr soll es den Stand der Forschung anhand einiger ausgewählter Literaturstellen vorstellen und die verwendeten Konzepte und Ansätze zur Untersuchung und Beschreibung von komplexen Fluiden verständlich machen. Der Leser kann damit die in den nächsten Kapiteln vorgestellten Ergebnisse besser einordnen und die abschließende Diskussion mitführen.

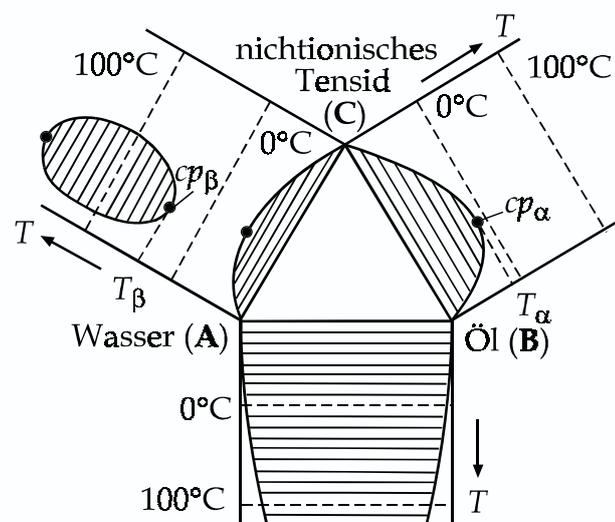
Der Aufbau dieses Kapitels orientiert sich an der Herangehensweise des neugierigen Wissenschaftlers an die Untersuchung komplexer Fluide. Die Grundlage allen Forschens an Mikroemulsionen ist eine umfassende Kenntnis des Phasenverhaltens. Dieses erlaubt das Untersuchen der wohl faszinierendsten Eigenschaft von Mikroemulsionen, nämlich der komplexen und vielfältigen Mikrostruktur. Aus diesem Grund werden im Rahmen zweier einführender Abschnitte die grundsätzlichen Phänomene des Phasenverhaltens und der Mikrostruktur erklärt. Mit ihrer Hilfe kann man die sich anschließenden, nicht minder spannenden Ansätze zur Beschreibung der Kinetik dieser Systeme verstehen. Danach werden die physikalisch-chemischen Triebkräfte und Steuerungsmechanismen für die Eigenschaften der Mikroemulsionen anhand des biegeelastischen Modells der amphiphilen Grenzfläche diskutiert. Zum Abschluss wird im Abschnitt "Anwendungen" gezeigt, dass das Studium der  $L_3$ -Schwammphase und die Untersuchung des Kugel-Netzwerkübergangs in Mikroemulsionen kein reiner Selbstzweck ist, sondern eine hohe Anwendungsrelevanz hat.

## 2.1 Phasenverhalten

Wie bereits oben erwähnt, ist, um die Strukturen, die Stabilität und insbesondere die Kinetik von Mikroemulsionen untersuchen zu können, eine detaillierte Kenntnis des Phasenverhaltens nötig. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Grundlagen des Phasenverhaltens dargestellt. *Kahlweit* und *Strey* [22] haben gezeigt, dass sich die wesentlichen Eigenschaften von Mikroemulsionen bereits in einfachen Dreikomponentensystemen des Typs Wasser – Alkan – nichtionisches Tensid beobachten lassen. Eine Übertragung auf Mehrkomponentensysteme [23,24,25], z.B. mit Ölmischungen ist möglich [9,26,27].

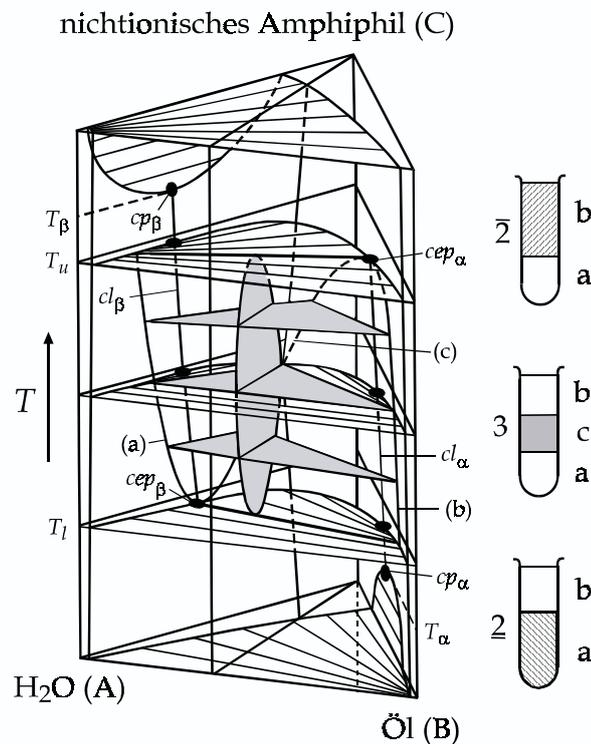
### Mikroemulsionen des Typs Wasser–Alkan–nichtionisches Tensid

Üblicherweise werden zur Untersuchung des Phasenverhaltens die Parameter Probenzusammensetzung und Temperatur variiert, während der Druck konstant gehalten wird. Zur Darstellung dieser drei Variablen im Falle eines ternären Systems ist das Phasenprisma die geeignete Form. Bevor man sich jedoch an die komplexe Diskussion des temperaturabhängigen Phasenverhaltens einer ternären Mikroemulsion wagt, sollte zunächst sein Zustandekommen besprochen werden. Danach ergibt sich das Phasenverhalten einer dreikomponentigen Mikroemulsion aus dem Phasenverhalten der drei binären Randsysteme. In Abbildung 1 ist ein "aufgeklapptes" Phasenprisma schematisch dargestellt.



**Abb. 1:** Phasenverhalten der binären Randsysteme Wasser-Öl, Öl-Tensid, Wasser-Tensid als Funktion der Temperatur (aus [22]).

Am einfachsten ist dabei zunächst das Randsystem Wasser - Öl (A-B) zu behandeln. Es zeigt im gesamten Messfenster eine große Mischungslücke, d.h. Öl und Wasser sind praktisch unmischbar. Das binäre System Wasser - nichtionisches Tensid (A-C) zeigt eine untere Mischungslücke mit einem oberen kritischen Punkt, welche bei Normaldruck meist unterhalb des Schmelzpunktes der Mischung liegt. Darüber liegt eine geschlossene Mischungslücke mit dem unteren kritischen Punkt  $cp_\beta$  bei der Temperatur  $T_\beta$ . Bei Raumtemperatur ist in der Regel vollständige Mischbarkeit gegeben. Beim Öl-Tensid-System (B-C) erkennt man bei der Temperatur  $T_\alpha$  den oberen kritischen Punkt  $cp_\alpha$  der unteren Mischungslücke. Diese liegt auch hier bei Normaldruck allgemein unter dem Schmelzpunkt der Mischung, allerdings bei höheren Temperaturen als die Wasser-Tensid-Mischungslücke. Damit sollte sich das nichtionische Tensid bei niedrigen Temperaturen bevorzugt im Wasser, bei hohen Temperaturen bevorzugt im Öl aufhalten. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2 in Form eines *Gibbs*'schen Phasenprismas schematisch dargestellt.



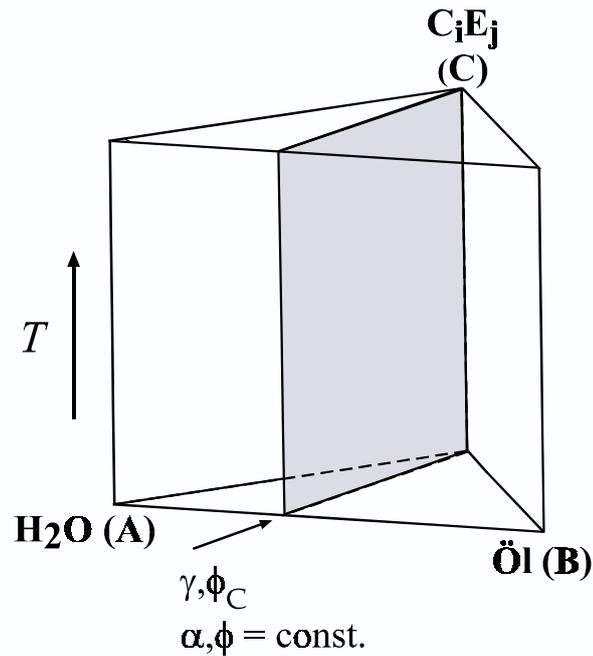
**Abb. 2:** Schematisches Phasenprisma für ein ternäres System vom Typ Wasser-Alkanonichtionisches Tensid. Die Reagenzgläser zeigen die typische Variation der Phasenabfolge und -volumina. Die schraffiert dargestellte Phase ist jeweils die Mikroemulsionsphase (aus [28]).

Bei tiefen Temperaturen und niedrigen Tensidmassenbrüchen ist das System zweiphasig. Dabei koexistiert eine Öl-in-Wasser-Mikroemulsion (O/W) mit einer Öl-Exzessphase ( $\underline{2}$ ). Mit steigender Temperatur wird Wasser als Lösungsmittel für das Tensid immer ungünstiger, so dass bei  $T_l$  durch den Zerfall der Phase (a) in eine wasser- (a) und eine tensidreiche Phase (c) das Dreiphasengebiet entsteht. Mit weiter steigender Temperatur verschwindet das Dreiphasengebiet durch die Vereinigung der beiden Phasen (b) und (c) bei  $T_u$ . Bei hohen Temperaturen koexistiert folglich eine Wasser-in-Öl-Mikroemulsion (W/O) mit einer Wasser-Exzessphase ( $\bar{2}$ ). Diese Phasenabfolge ist bildhaft durch die Reagenzgläser auf der rechten Seite von Abbildung 2 angedeutet. Bei größeren Tensidmassenbrüchen können Wasser und Öl vollständig durch das Tensid solubiliziert sein, d.h. das System wird einphasig. In diesem Konzentrationsbereich findet man als Funktion der Temperatur die Phasenabfolge  $\underline{2}, 1, \bar{2}$ .

Das Verhalten dieser Systeme lässt sich auch anhand der Temperaturabhängigkeit der Krümmung des amphiphilen Films diskutieren (vgl. Abschnitt 2.3.1). Bei tiefen Temperaturen ist der amphiphile Film um das Öl gekrümmt, es liegt eine O/W-Mikroemulsion vor. Mit steigender Temperatur nimmt die Krümmung des amphiphilen Films ab, so dass sich Strukturen mit der mittleren Krümmung null, wie die bikontinuierliche und lamellare Struktur, ausbilden. Bei höheren Temperaturen krümmt sich der Film um das Wasser herum, es liegt eine W/O-Mikroemulsion vor.

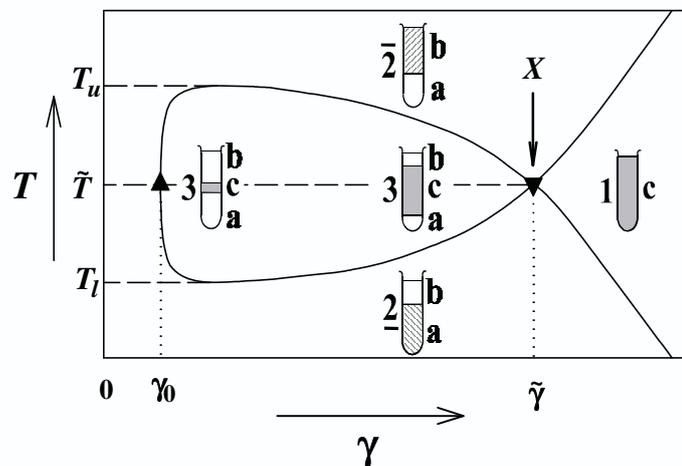
### Schnitte durch das Phasenprisma

Zur Charakterisierung eines unbekanntes Systems sowie zur Beurteilung seiner Effizienz hat sich der sogenannte "Fisch"-Schnitt, d.h. ein  $T(\gamma)$ -Schnitt, als günstig erwiesen. Hier wird bei einem konstanten Öl/(Öl+Wasser)-Volumenverhältnis  $\phi$  oder –Massenverhältnis  $\alpha$  das temperaturabhängige Phasenverhalten als Funktion des Tensidmassenbruchs  $\gamma$  oder -volumenbruchs  $\phi_c$  gemessen. Im Phasenprisma dringt man dabei von der Wasser-Öl-Grundseite in die Tensidecke vor, veranschaulicht durch die hellgrau unterlegte Fläche in Abbildung 3. Der resultierende  $T(\gamma)$ -Schnitt ist in Abbildung 4 gezeigt. Üblicherweise wird für solche Schnitte ein Öl/(Öl+Wasser)-Verhältnis  $\phi=0.5$  gewählt.



**Abb. 3:**  $T(\gamma)$ -Schnitt ("Fisch"-Schnitt) durch das Phasenprisma bei konstantem Öl/(Öl+Wasser)-Verhältnis  $\phi$  bzw.  $\alpha$  wird der Tensidgehalt  $\gamma$ ,  $\phi_C$  variiert.

Im  $T(\gamma)$ - "Fisch"-Schnitt sind mehrere charakteristische Punkte eingezeichnet, die für die Beurteilung eines jeden Mikroemulsionssystems sehr wichtig sind.



**Abb. 4:**  $T(\gamma)$ -Schnitt bei einem Öl/(Öl+Wasser)-Volumenverhältnis  $\phi=0.5$ . Für die verschiedenen Tensidanteile sind die typischen Phasenabfolgen zu erkennen. Am "Fischschwanzpunkt"  $X$  wird eine minimale Menge Tensid  $\tilde{\gamma}$  zur Bildung einer einphasigen Mikroemulsion mit gleichen Teilen Öl und Wasser bei der Temperatur  $\tilde{T}$  benötigt. Der "Fischkopfpunkt"  $\gamma_0$  ist ein Maß für die monomere Löslichkeit des Tensides [29] (Abb. nach [20]).

So ist die Lage des  $X$ -Punkts ein geeignetes Maß, um die Effizienz eines Mikroemulsionssystem beurteilen zu können. Er gibt den minimalen Tensidmassenbruch

$\tilde{\gamma}$  an, der bei der Temperatur  $\tilde{T}$  benötigt wird, um die vorgegebenen Mengen Öl und Wasser vollständig zu solubilisieren. Je weniger Tensid benötigt wird, d.h. je kleiner  $\tilde{\gamma}$ , desto effizienter ist das Tensid.

Für die meisten Anwendungen wirkt sich die monomere Löslichkeit der Tenside in Wasser und Öl [29] ungünstig aus, da die monomer gelösten Moleküle nicht zur Bildung der internen Grenzfläche beitragen können und somit für die Solubilisierung nicht zur Verfügung stehen. Die monomere Löslichkeit kann aus der relativen Lage des sog. "Fischkopfpunktes"  $\gamma_0$  abgeschätzt werden und ergibt sich anschaulich aus Abbildung 4:

Im tensidfreien Zustand mit  $\gamma=0$  liegen bei  $\phi=0.5$  gleiche Volumina Wasser und Öl vor, die sich nicht mischen. Die Probe ist demnach zweiphasig, unabhängig von der eingestellten Temperatur. Mit der Zugabe von Tensid ändert sich bis hin zu  $\gamma_0$  an der Zweiphasigkeit nichts, weil sich die Tensidmoleküle monomer, selbstverständlich in unterschiedlichem Maße, in der Öl- (**b**) und Wasserphase (**a**) lösen. Erst ab  $\gamma \geq \gamma_0$  sind die beiden Phasen mit Tensid gesättigt, und das Tensid beginnt mit der Ausbildung einer eigenen mikrostrukturierten Phase. Im Temperaturbereich zwischen  $T_l \leq T \leq T_u$  macht sich dies durch das Auftreten einer kleinen Mikroemulsionsphase (**c**) zwischen den beiden Exzessphasen (**a**) und (**b**) bemerkbar. Die Mittelphase (**c**) wächst bei weiterer Tensidzugabe immer weiter an. Bei Erreichen des Fischschwanzpunktes, dem  $X(\tilde{T}, \tilde{\gamma})$ -Punkt, füllt sie das gesamte Volumen vollständig aus. Ab dem X-Punkt liegt der einphasige Zustand vor (1).

### Systemeffizienz

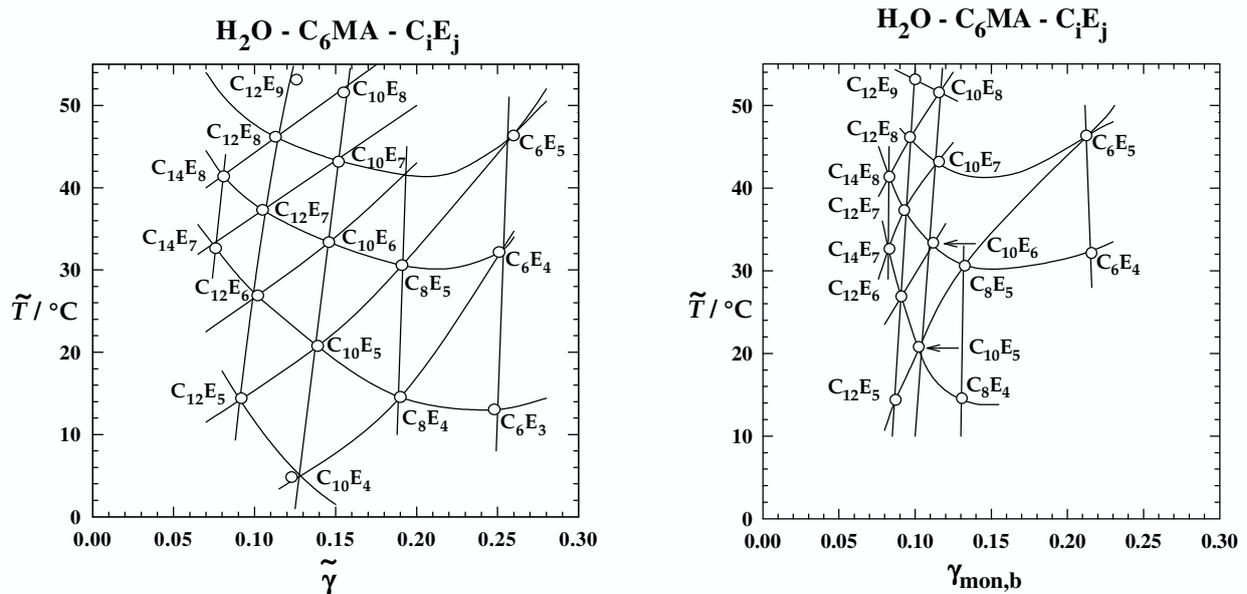
Um für die jeweilige Anwendung die passenden Komponenten finden zu können, sind X-Punktgitter hilfreich, wie sie z.B. von *Burauer et al.* [29] bestimmt wurden. Mit ihrer Hilfe lassen sich Öle und Tensidsysteme bezüglich ihrer Effizienz und Temperaturlage klassifizieren und vergleichen. Im Falle der nichtionischen  $C_iE_j$ -Tenside ist die Rückführung der Lage der X-Punkte auf die Molekülstruktur relativ einfach. Erhöht man in einem ternären System die  $C_i$ -Kettenlänge der hydrophoben Alkankette des Tensides ohne die Größe der Ethoxy-Kopfgruppe oder andere Komponenten zu ändern, so verschiebt sich  $\tilde{\gamma}$  zu deutlich niedrigeren

Werten, d.h. das Tensid wird deutlich effizienter. Gleichzeitig sinkt  $\tilde{T}$  leicht ab. Einen gegenläufigen Trend beobachtet man, wenn man, bei konstanter  $C_i$ -Kettenlänge, die Anzahl der Ethoxygruppen  $j$  erhöht. Hierdurch wird das Tensid leicht ineffizienter, d.h.  $\tilde{\gamma}$  wird zu höheren Werten verschoben, gleichzeitig nimmt  $\tilde{T}$  erheblich zu. Eine vergleichbare Diskussion kann man für den Einfluss der Ölkettlänge führen. Für ein gegebenes Tensid  $C_iE_j$  zeigt sich, dass die Erhöhung der Kettenlänge  $k$  im Alkan  $C_kH_{2k+2}$  das System ineffizienter macht. Für die vollständige Solubilisierung äquivalenter Volumina werden größere Mengen Tensid benötigt,  $\tilde{\gamma}$  wird als Funktion von  $k$  bei gleichzeitiger Erhöhung von  $\tilde{T}$  zu größeren Werten verschoben.

### Mikroemulsionen mit polymerisierbaren Ölen

*Lade et al.* [30] konnten durch umfangreiche Untersuchungen belegen, dass die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Systematik nicht auf Systeme des Typs Wasser – Alkan –  $C_iE_j$  beschränkt ist, sondern auch auf für die Anwendung hochinteressante Systeme übertragen werden kann. Dort ist gezeigt, dass es möglich ist, Mikroemulsionen mit polymerisierbaren Ölen zu formulieren. Die dort verwendeten Alkylmethacrylate ersetzen das gewöhnliche  $n$ -Alkan. Es wurden identische Abhängigkeiten von der Natur des Tensides gefunden und auch die Variation der Alkylkettlänge im polymerisierbaren Öl, von Methylmethacrylat (MMA, bzw.  $C_1MA$ ) bis Hexadecylmethacrylat (HDMA,  $C_{16}MA$ ) lieferte ein völlig analoges Verhalten. Die von *Lade et al.* [20, 30] durchgeführten Messungen stellen Hexylmethacrylat als Monomeres der Wahl für die praktische Handhabung dar, da es aufgrund seiner günstigen Temperaturlage und akzeptablen monomeren Löslichkeit am effizientesten zu solubilisieren ist.

Die Auswahl des passenden Tensids erfolgt je nach den gestellten Anforderung mit Hilfe des X-Punktgitters und dem Gitter zur monomeren Löslichkeit in Abbildung 5.



**Abb. 5:** Lage der X-Punkte (Fischschwanzpunkte) für verschiedene nichtionische  $C_iE_j$ -Tenside bei Verwendung des polymerisierbaren Öls Hexylmethacrylat ( $C_6MA$ ) (links) und der zugehörigen monomeren Löslichkeiten der Tenside im Öl (rechts) (aus [20,30]).

Für Polymerisationen durch  $\gamma$ -Bestrahlung bei tiefen Temperaturen eignen sich effiziente und eher hydrophobe Tenside wie  $C_{10}E_4$  oder  $C_{12}E_5$ , für die thermisch initiierte Polymerisationsreaktion, bei der hohe Temperaturen den Zerfall des Radikalstarters begünstigen, werden Tenside von eher hydrophilem Charakter wie  $C_{10}E_6$  oder  $C_{12}E_7$  zum Einsatz kommen.

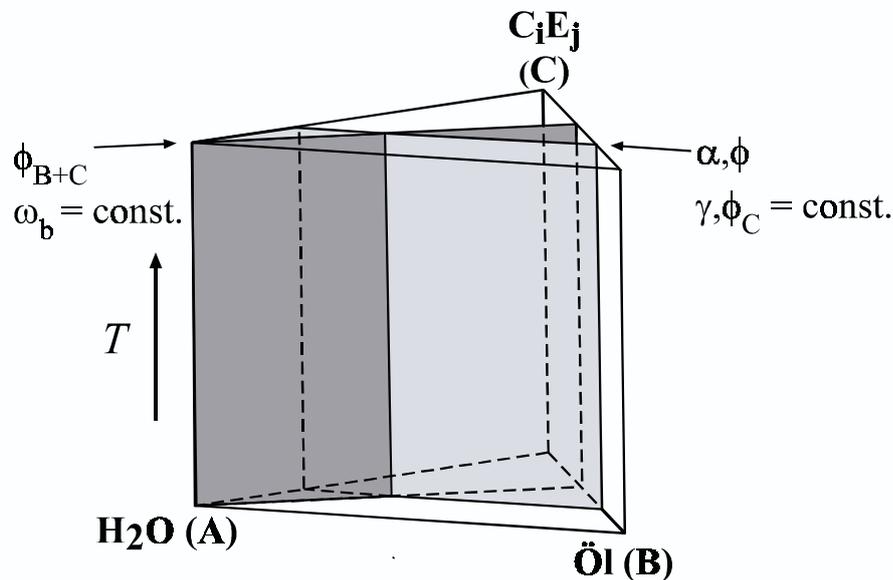
### Andere Schnitte

Für das experimentelle Studium von bestimmten Mikrostrukturen, wie z.B. der  $L_3$ -Phase, haben sich verschiedene andere Schnitte durch das Phasenprisma als sinnvoll erwiesen. Der vorher beschriebene  $T(\gamma)$ -Schnitt ("Fisch"-Schnitt) ist hier wenig hilfreich. Für diesen Fall hat sich ein Schnitt bewährt, bei dem eine Öl-Tensid-Stammlösung mit einem festen Tensid/(Tensid+Öl)-Volumenverhältnis  $\omega_b$  durch einfache Zugabe von Wasser verdünnt wird. Bei der Verdünnung bleibt  $\omega_b$  konstant, aber der Volumenbruch an Öl und Tensid  $\phi_{B+C}$  wird gesenkt, bzw. der Volumenbruch Wasser  $\phi_A$  erhöht. Dieser Schnitt ist dunkelgrau ins Phasenprisma in Abbildung 6 eingetragen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere solche  $T(\phi_{B+C})$ -Schnitte bei jeweils unterschiedlichen Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnissen  $\omega_b$  aufgenommen. Trägt man

alle diese Schnitte in ein einziges Phasenprisma ein, so kann man sich die resultierende Abbildung wie ein aufgeblätteres Buch vorstellen, bei dem die Wasser- $T$ -Achse den Buchrücken und die jeweiligen  $T(\phi_{B+C})$ -Schnitte die Buchseiten darstellen.

Nützlich ist auch der Schnitt durch das Phasenprisma bei konstantem Tensidgehalt  $\gamma$ , bzw.  $\phi_C$  ("Shinoda-Schnitt") [31], der als hellgraue Fläche in Abb. 6 dargestellt ist. Bei einem konstanten Gehalt an interner Grenzfläche wird das Verhältnis von Öl zu Wasser,  $\alpha$  bzw.  $\phi$ , zueinander geändert. Faktisch bedeutet dies gleichzeitig eine  $\omega_b$ -Variation. Des weiteren ermöglicht dieser Schnitt bei  $\gamma > \tilde{\gamma}$  die Untersuchung der Vielfalt der Mikrostruktur in Mikroemulsionen (siehe Abschnitt 2.2.2, Abb. 9).



**Abb. 6:** Zwei weitere Schnitte durch das Phasenprisma. Zu einer Öl-Tensid-Stammlösung mit festem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  wird Wasser zugegeben, wodurch sich der Volumenbruch an Öl und Tensid  $\phi_{B+C}$  ändert (dunkelgrau). Bei konstantem Tensidgehalt  $\gamma$  bzw.  $\phi_C$  wird bei Änderung des Öl/(Öl+Wasser)-Verhältnisses  $\alpha$  bzw.  $\phi$  auch  $\omega_b$  variiert (hellgrau).

## 2.2 Mikrostrukturelle Vielfalt

Wie bereits oben erwähnt, ist eine der faszinierendsten Eigenschaften von Mikroemulsionen ihre komplexe Mikrostruktur. Diese bildet sich aufgrund der Tendenz der Tenside in einem amphiphilen Film selbst zu aggregieren. Die gezielte Steuerung der Krümmung des amphiphilen Films in Mikroemulsionen erlaubt es eine große Vielfalt von Mikrostrukturen einzustellen [32,33] (vgl. Abschnitte 2.2 und 2.3.1). Geeignete Parameter dafür sind die Variation der Probenzusammensetzung und in

ternären nichtionischen Mikroemulsionssystemen vor allem die Temperatur. Im Folgenden wird die Entstehung einiger dieser Strukturen und ihre Umwandlung ineinander am Beispiel von nichtionischen Tensidsystemen besprochen. Einzige Einschränkung ist hierbei, dass das Tensid eine hinreichende Tendenz besitzen muss, um einen geordneten amphiphilen Film ausbilden zu können [34,35]. Mittel- und langkettige Tenside wie  $C_{10}E_4$  und  $C_{12}E_5$  erfüllen diese Bedingung, d.h. sie bilden neben kugelförmigen Mizellen auch eine Vielzahl von komplexen Strukturen aus und solubilisieren Öle recht effizient. Dagegen solubilisieren kurzkettige Tenside, wie z.B.  $C_4E_1$  Öle nur sehr ineffizient und zeigen nur wenig geordnete Strukturen [36]. Die Tendenz zur Selbstaggregation und damit die Ausbildung von vielfältigen Mikrostrukturen kann bereits in binären Systemen aus Wasser und einem effizienten Tensid beobachtet werden.

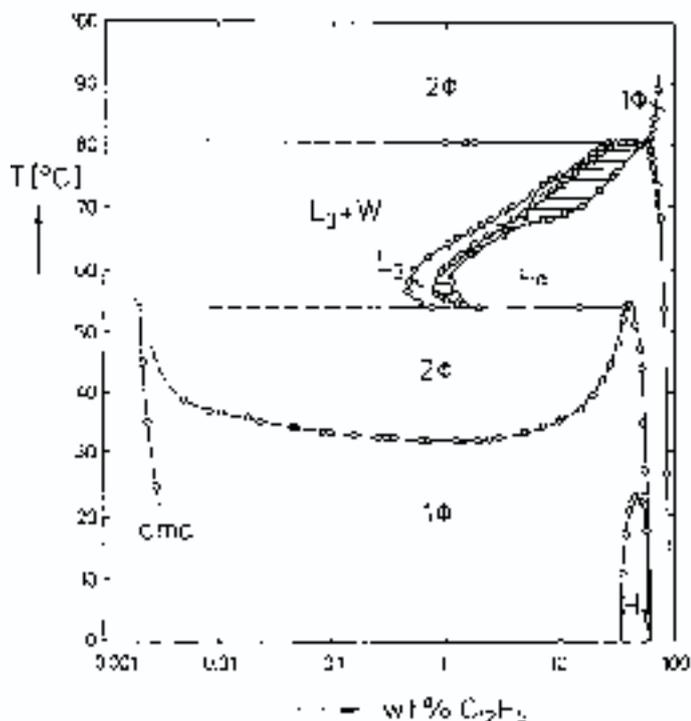
### 2.2.1 Binäres System $H_2O - C_iE_j$

Während das grundsätzliche Wechselspiel der Mischungslücken, welches durch die Hydrophilie bzw. Lipophilie eines Tensides gesteuert wird, bereits im Abschnitt 2.1 beschrieben wurde, soll an dieser Stelle auf die komplexe Mikrostruktur eingegangen werden. Abbildung 7 zeigt das Auftreten der verschiedenen mikrostrukturierten Phasen exemplarisch im binären System  $H_2O-C_{12}E_5$  (vgl. *Strey* [35] und *Strey et al.* [34]):

Unterhalb der sogenannten *cmc* (engl. *critical micelle concentration*) liegt das Tensid monomer in Öl und Wasser gelöst vor, es bildet sich keine interne Grenzfläche aus. Erhöht man die Tensidkonzentration bis oberhalb der *cmc*, so bilden sich Mizellen, die bei tiefen Temperaturen kugelförmig und mit steigender Temperatur stäbchenförmig sind. Erhöht man die Temperatur weiter, so findet man die obere Mischungslücke aus einer tensidreichen, mikrostrukturierten Phase und einer tensidarmen wässrigen Phase. Weiterhin lassen sich bei hohen Konzentrationen und tiefen Temperaturen einige Mesophasen beobachten. Die hexagonale Phase  $H_1$  ist eine solche Phase aus dicht gepackten Zylindern, vor der in einigen Systemen zusätzlich die kubische Phase  $V_1$  bei tiefen Temperaturen zu finden ist. Bei höheren Konzentrationen schließt sich die lamellare Phase  $L_\alpha$  an. Sie erstreckt sich bei hohen Temperaturen bis in die obere Mischungslücke des Wasser-Tensid-Systems hinein und reicht bis zu einer Konzentration von ca. 1% Tensid herunter. Diese hochver-

dünnte Phase besteht aus sogenannten *Bilayern*, d.h. Tensiddoppelschichten, die große Abständen zwischen den einzelnen Bilayern aufweisen.

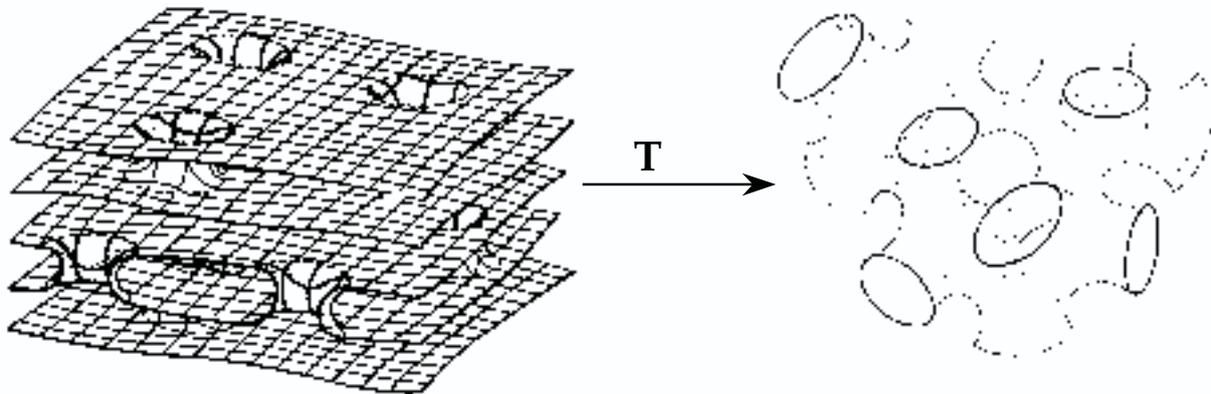
Zu noch niedrigeren Tensidkonzentrationen schließt sich das Koexistenzgebiet von  $L_3$  und  $L_\alpha$  ( $L_3 + L_\alpha$ ) an, auf das das Gebiet der reinen  $L_3$ -Phase folgt. Dabei ist die  $L_3$ -Phase eine Phase aus zufällig geformten Tensiddoppelschichten [10,12] von kontinuierlicher dreidimensionaler Schwammstruktur [37], wobei die beiden Monolayer jeweils leicht um das Wasser herum gekrümmt sind [6]. Ähnlich wie die  $L_\alpha$ -Phase existiert sie über einen außergewöhnlich weiten Konzentrationsbereich, gleich einem langen Band, wenn auch nur sehr schmal in der Temperaturexstension.



**Abb. 7:** Phasendiagramm des binären Systems  $H_2O - C_{12}E_5$ . Bei Tensidkonzentrationen oberhalb der *cmc* findet man bei tiefen Temperaturen einen einphasigen, mizellaren Bereich. Bei steigender Temperatur erreicht man die obere Mischungslücke  $2\phi$ . Über ihr findet man einen ausgedehnten lamellaren Bereich  $L_\alpha$  und das schmale Band der  $L_3$ -Phase (aus [35]).

Auf mikroskopischer Ebene betrachtet entsteht die strömungsdoppelbrechende  $L_3$ -Phase aus der planaren Tensiddoppelschicht-Struktur der lamellaren Phase durch sogenannte Passagenbildung (siehe Abb. 8). Dabei können die Lamellen so starke Schwingungen aufeinander zu vollführen, dass sich eine Verbindung zwischen den Lamellen bildet, bis die  $L_3$ -Struktur praktisch nur noch aus Passagen besteht [45]. Mit weiterer Temperaturerhöhung verstärkt sich diese Krümmung um das Wasser

herum, sodass die  $L_3$ -Struktur das überschüssige Wasser als Exzess-Phase  $L_1'+L_3$  ausscheidet.



**Abb. 8:** Temperaturbedingte Umwandlung zwischen  $L_{\alpha}$ - (links) und  $L_3$ -Phase (rechts) (nach [45]).

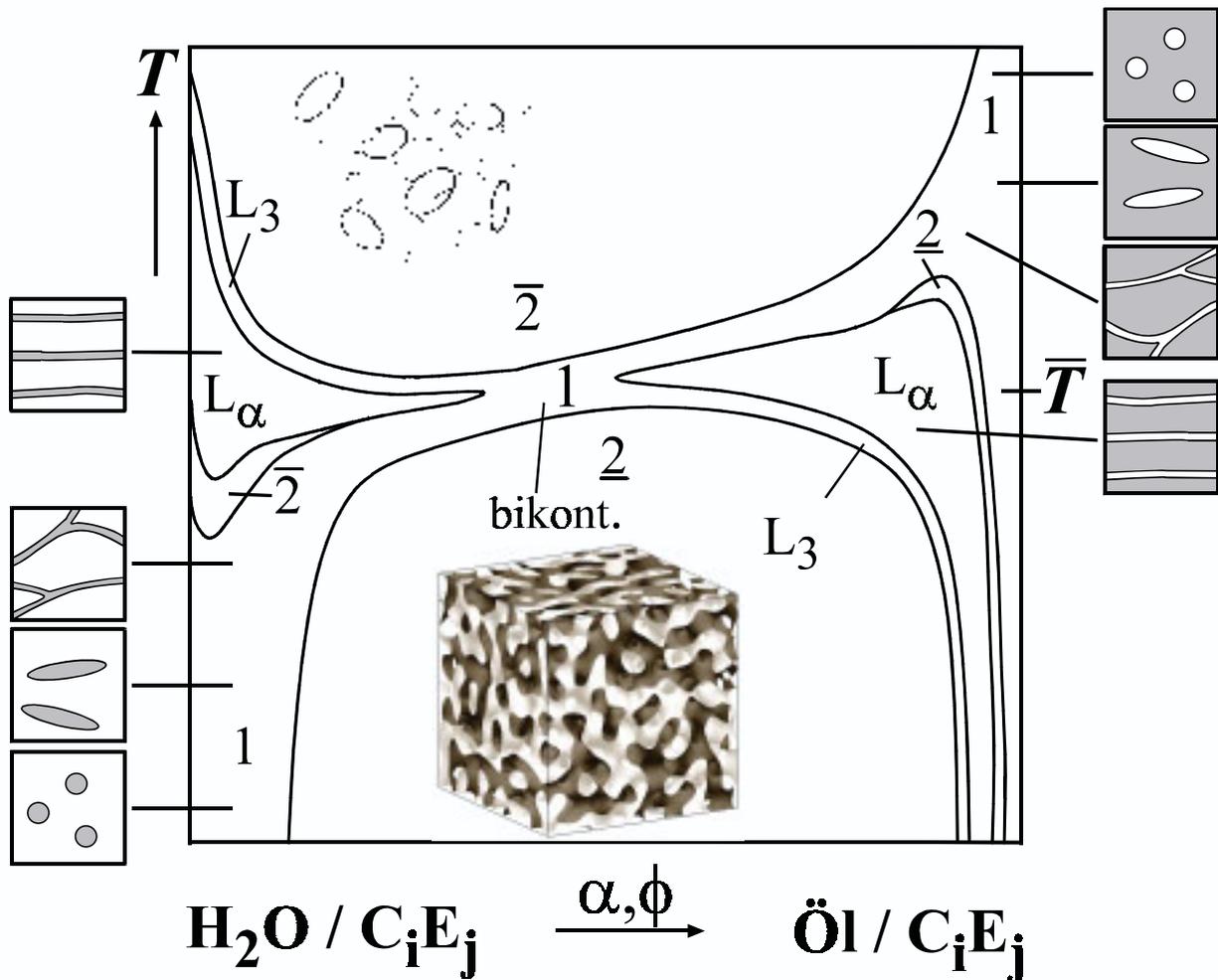
Bei höheren Temperaturen wird die Krümmung um das Wasser noch stärker, so dass die  $L_3$ -Phase in eine Phase aus wassergeschwollenen, konzentriert vorliegenden Mizellen ( $L_2$ ) übergeht, die in Koexistenz mit einer Exzess-Wasserphase  $L_1'$  steht.

### 2.2.2 Ternäres System $H_2O$ – Öl – $C_iE_j$

Die im binären Wasser-Tensid-System zu beobachtende Strukturvielfalt wird noch ausgeprägter, wenn man zum ternären Wasser-Öl-Tensid-Systemen übergeht. Die Vielzahl der dort auftretenden Mikrostrukturen lassen sich am sinnvollsten anhand eines senkrechten Schnittes durch das Phasenprisma von der Wasser- zur Ölseite studieren, bei dem der Tensidgehalt bei  $\gamma > \tilde{\gamma}$  konstant gehalten wird [4].

Die in der Literatur [38,39,40] beschriebenen und eingesetzten Methoden reichen von modellfreien Untersuchungen der Mikrostruktur mit NMR-Selbstdiffusionsmessungen [41,42,43] und Gefrierbruchelektronenmikroskopie [44-49] bis zu Methoden zur Quantifizierung der Mikrostrukturgröße durch statische und dynamische Lichtstreuung [50-53] sowie Neutronenkleinwinkelstreuung [36,54,55]. Dies sind die wesentlichen Methoden, die auch im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurden.

Durch den kombinierten Einsatz dieser und anderer Methoden ergab sich ein Bild, das der schematische Schnitt in Abb. 9 veranschaulichend zeigt. So gelangt man in einem durchgängigen Einphasenkanal von O/W-Mizellen bei niedrigen Temperaturen auf der Wasserseite mit steigender Temperatur und zunehmendem Ölgehalt über eine zylindrische zur bikontinuierlichen Struktur bei der mittleren Temperatur  $\bar{T}$ . Hier liegen, wie die untere Skizze in Abb. 9 zeigt, eine öl- und eine wasserkontinuierliche Domäne nebeneinander vor. Bei dieser Temperatur ist die mittlere Krümmung des amphiphilen Films gleich null, womit sich die lamellare Phase sowohl von der Wasser- als auch von der Ölseite kommend weit in das Phasendiagramm ausdehnt. Mit weiter steigender Temperatur und weiter abnehmendem Wassergehalt invertieren die Strukturen zunächst zu inversen Zylindern und dann zu W/O-Mizellen. Die Größe der jeweiligen Mikrostruktur durchläuft mit steigender Temperatur ein Maximum bei der mittleren Temperatur  $\bar{T}$ , bei der auch ein Minimum in der Grenzflächenspannung zwischen wasser- und ölreicher Phase zu finden ist [6].



**Abb. 9:** Schematischer  $T(\phi)$ -Schnitt durch das Phasenprisma bei konstantem Tensidgehalt  $\gamma > \bar{\gamma}$ . Eingezeichnet sind die wichtigsten Strukturen, die man als Funktion von  $\phi$  und  $T$  einstellen kann. Man erkennt einen einphasigen Mikroemulsionskanal ("1"), der sich über das gesamte Diagramm, ausgehend von niedrigen Temperaturen auf der Wasser/Tensid-Seite hin zu hohen Temperaturen auf der Öl/Tensid-Seite, erstreckt. Von besonderem Interesse ist hier die mittlere Temperatur  $\bar{T}$ , bei der der amphiphile Film eine mittlere Krümmung nahe dem Wert null annimmt. Koexistenzgebiete zwischen den einzelnen Phasen sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. In den Skizzen zu den Mikrostrukturen sind die Öldomänen in grau, die Wasserdomänen in weiß dargestellt.

Betrachtet man die Abbildung 9 mit dem Fokus auf die Wasser/Tensid-Seite bei kleinem Ölgehalt und niedrigen Temperaturen, so findet man an der *emulsification failure boundary* (EFB)  $\underline{2} \rightarrow 1$  zunächst kugelförmige Öl-in-Wasser-Mizellen (O/W-Mizellen). Erhöht man dann bei konstanter Zusammensetzung die Temperatur, wachsen diese Mizellen ein wenig an und beginnen sich zu deformieren, da der zu solubilisierende Ölanteil wie die interne Grenzfläche konstant bleibt. Man erhält zunächst längliche Mizellen, die zunehmend eine zylindrische Form annehmen. Bei noch weiterer Erhöhung der Temperatur bilden sich netzwerkartige Strukturen aus

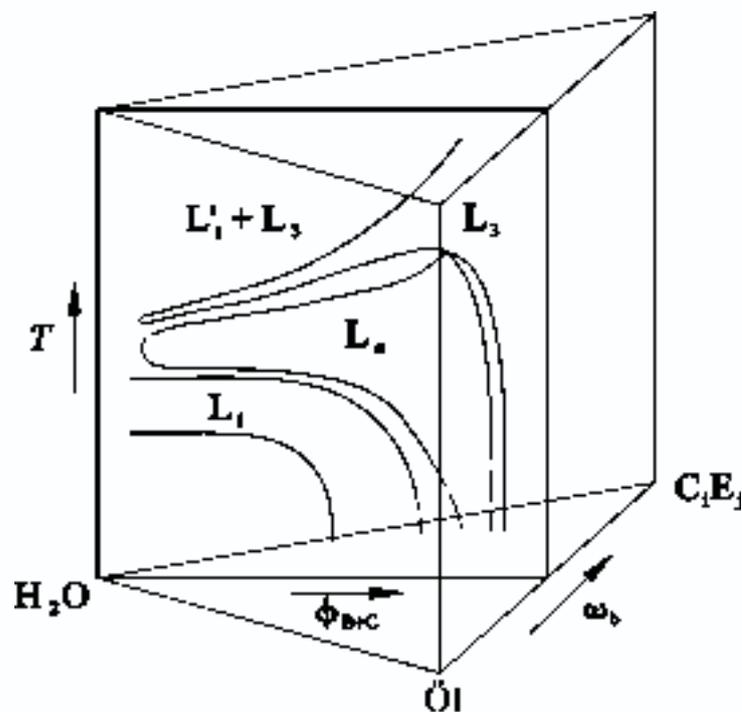
[56], wie die schematische Darstellung der Strukturen in Abb. 9 andeutet. Dies belegen einzelne Experimente, wie zum Beispiel NMR-Selbstdiffusionsmessungen von *Olsson et al.* [9], dynamische Lichtstreuexperimente von *Hellweg et al.* [53] und cryo-DI-Elektronenmikroskopbilder von *Bernheim-Groswasser et al.* [49]. Das heißt, dass auch die alleinige Änderung der Temperatur bei konstanter Zusammensetzung den Übergang von diskreten Tröpfchen zu kontinuierlichen Strukturen ermöglicht. In dieser Arbeit soll mit weiteren experimentellen Untersuchungen diese Sichtweise untermauert werden.

Verlässt man auf der Wasser/Tensid-Seite den Einphasenkanal durch weitere Steigerung der Temperatur, so entmischt sich die einphasige Mikroemulsion unter Ausscheidung einer Wasser-Exzess-Phase zu  $\bar{2}$ . Bei weiterer  $T$ -Erhöhung bildet sich die lamellare Phase  $L_\alpha$  aus. Diese ist aus mit Öl geschwollenen Tensiddoppelschichten aufgebaut, zwischen denen sich ausgedehnte Wasserdomeänen befinden. Eine noch weitergehende Erhöhung der Temperatur bewirkt die Umwandlung der  $L_\alpha$ -Phase in die  $L_3$ -Phase.

Variiert man vom binären System Wasser-Tensid ausgehend das Öl/(Öl+Wasser)-Verhältnis  $\alpha$  zu höheren Werten, so verschiebt sich der Bereich der  $L_\alpha$ - und  $L_3$ -Phasen zu niedrigen Temperaturen. Im Krümmungsmodell lässt sich dieses Verhalten wie folgt erklären: Das Penetrieren der Ölmoleküle zwischen die Tensidschwänze auf der hydrophoben Seite des amphiphilen Films verursacht an der Grenzfläche einen Filmdruck, der bei dieser Temperatur eine Krümmung um das Wasser hervorruft. Um bei konstanter interner Grenzfläche  $S/V \sim \gamma \sim \phi_C$  und damit vorgegebener Strukturgröße diesen Trend zu kompensieren, muss die Temperatur abgesenkt werden, was die Hydratation der Tensidkopfgruppen stärkt und somit die Ölpenetration ausgleicht. Dieses Verhalten ist zunächst bei einer kleinen Ölzugabe sehr stark ausgeprägt, flacht sich dann bei höheren Konzentrationen ab. Damit fällt der Existenzbereich der lamellaren und der darüberliegenden  $L_3$ -Phase zunächst steil, später flach bis auf die mittlere Temperatur  $\bar{T}$  ab. Hier "verschwindet" die  $L_3$ -Phase, bzw. geht durch die zunehmende Ölschwellung in die bikontinuierliche Struktur über. Ebenso wird deutlich, dass der  $L_3$ -Kanal, wie im binären  $H_2O$ -Tensid-System, nur in einen engen Temperaturbereich von einigen Zehntel Grad stabil ist.

Auf der ölreichen Seite findet man grundsätzlich die gleiche Strukturvariation wie sie oben beschrieben worden ist, allerdings in umgekehrter Reihenfolge, weil hier die Annäherung an Strukturen mit einer Krümmung von null mit fallender Temperatur erfolgt. Bedingt durch dieses inverse Temperaturverhalten liegt daher die  $L_3$ -Phase bei niedrigeren Temperaturen als die  $L_\alpha$ -Phase.

Das Phasenverhalten und die Mikrostruktur der in dieser Arbeit eingehend untersuchten wasserreichen  $L_3$ -Phase hängt also sehr stark von der Schwellung der Membran, charakterisiert durch das Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$ , ab. Daher ist es zweckmäßig, diesen empfindliche Parameter  $\omega_b$  konstant zu halten und den Einfluss des Anteils der Öl/Tensidmembran  $\phi_{B+C}$  auf die Eigenschaften der  $L_3$ -Phase zu untersuchen. Abbildung 10 zeigt die Lage der unterschiedlich strukturierten Phasen und ihre Variation mit dem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  bei konstantem  $\omega_b$  schematisch.



**Abb. 10:** Schematischer  $T(\phi_{B+C})$ -Schnitt durch das Phasenprisma für ein konstantes Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$ . Man erkennt die typische Phasenabfolge,  $L_1$ ,  $L_1+L_\alpha$ ,  $L_\alpha$ ,  $L_3+L_\alpha$ ,  $L_3$ ,  $L_1'+L_3$ .

Als Funktion der Temperatur erkennt man die gleiche Phasenabfolge wie im binären  $H_2O$ -Tensidsystem. Unterhalb der  $L_3$ -Phase liegt die lamellare  $L_\alpha$ -Phase, die beiden Einphasenbereiche werden durch das Koexistenzgebiet von  $L_3+L_\alpha$  voneinan-

der getrennt. Oberhalb der  $L_3$ -Phase findet man das Koexistenzgebiet von  $L_1'+L_3$ . Außerdem ist zu erkennen, dass der Existenzbereich der  $L_3$ - und besonders der der  $L_\alpha$ -Phase mit steigendem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  immer breiter wird und sich zu höheren Temperaturen, die  $L_\alpha$ -Phase auch zu niedrigeren Temperaturen ausdehnt.

Welchen Einfluss die beschriebenen Variationen von  $\phi_{B+C}$ ,  $\omega_b$  und  $T$  auf die Mikrostruktureigenschaften der  $L_3$ -Phase haben, wurde in dieser Arbeit systematisch mit Hilfe der Kleinwinkelneutronenstreuung untersucht; bisher liegen hierzu nur Studien von *Wehling* [19] und *Strey et al.* [57,58] vor.

## 2.3 *bending energy* – Ein Versuch zur theoretischen Beschreibung

Bei der theoretischen Betrachtung von Mikroemulsion kommt den Eigenschaften des amphiphilen Films eine wichtige Rolle zu [6,32,33]. Dies gilt in besonderem Maße für die  $L_3$ -Phase, denn ihre Existenz gilt als die Manifestation der spontanen Krümmung der einzelnen Tensidmonoschichten [12]. Die Grundlage für die nachfolgenden Betrachtungen ist daher ein Verständnis der Krümmung des amphiphilen Films.

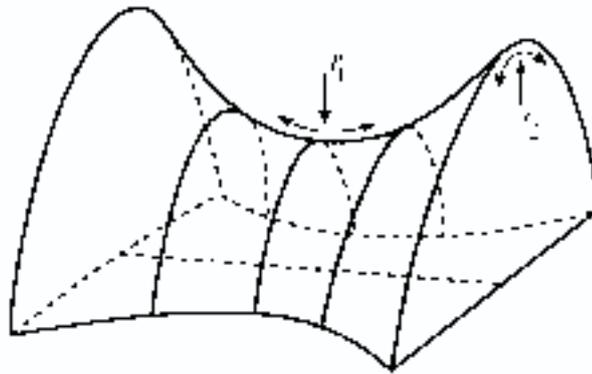
### 2.3.1 Krümmung des amphiphilen Films

Das "Gerüst" von komplex strukturierten Fluiden stellt der amphiphile Film dar, der als Mono- oder als Doppelschicht vorliegen kann. Für die Beschreibung solcher Systeme empfiehlt es sich, die Tensiddoppelschichtstruktur (Bilayer) als eine Struktur zweier Monolayer zu betrachten. Ein solcher zweidimensionaler Tensidmonolayer verfügt über zwei Hauptkrümmungen  $c_1$  und  $c_2$ , gegeben durch die beiden Hauptkrümmungsradien

$$r_1 = \frac{1}{c_1}, r_2 = \frac{1}{c_2}. \quad (1)$$

Je nach Vorzeichen und Verhältnis der beiden zueinander kann eine Vielzahl an Strukturen charakterisiert werden. Beispielsweise gilt für kugelförmige Mizellen und Vesikel  $c_1=c_2 \neq 0$ , für Sattelpunktstrukturen, wie die der bikontinuierlichen Phase  $c_1=-$

$c_2$  (vgl. Abb. 11) und für planare Strukturen wie die der lamellaren  $L_\alpha$ -Phase  $c_1=c_2=0$ . Konventionsgemäß wird eine Krümmung des amphiphilen Films um das Öl herum mit einem positiven, eine Krümmung um das Wasser herum mit einem negativen Vorzeichen versehen.



**Abb. 11:** Veranschaulichung der Krümmungsradien für einen Tensidfilm mit Sattelpunktstruktur. Jedem Punkt auf dem Film im dreidimensionalen Raum können zwei Radien mit unterschiedlichem Vorzeichen zugeordnet werden [33].

Die mittlere Krümmung  $H$  eines beliebigen Punkts auf der Oberfläche ist durch

$$H = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{1}{2} (c_1 + c_2), \quad (2)$$

die *Gauss'sche* Krümmung  $K$  durch

$$K = \frac{1}{r_1} \cdot \frac{1}{r_2} = c_1 c_2 \quad (2)$$

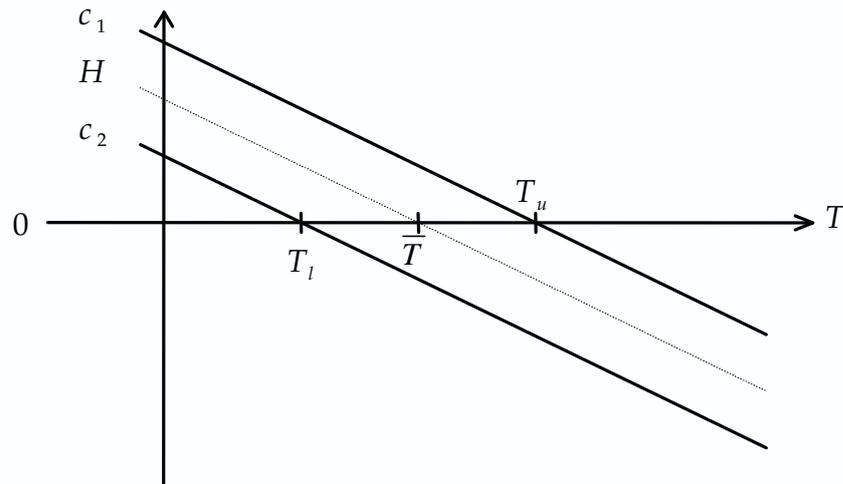
gegeben. Wie *Strey* für nichtionische Tensidsysteme der Typs  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Alkan} - \text{C}_i\text{E}_j$  gezeigt hat [6], kann man die Temperaturabhängigkeit der mittleren Krümmung in einem weiten Bereich durch einen linearen Zusammenhang der Form

$$H = c(\bar{T} - T) \quad (3)$$

nähern, wobei  $\bar{T}$  die mittlere Temperatur des Dreiphasengebietes und  $c$  der Temperaturkoeffizient der Krümmung ist. Ähnliches gilt für die beiden Hauptkrümmungen

$$c_1 = c(T_u - T) \quad \text{und} \quad c_2 = c(T_l - T). \quad (4)$$

Der Temperaturgang von  $H$ ,  $c_1$  und  $c_2$  ist in der folgenden Abb. 12 skizziert.



**Abb. 12:** Temperaturabhängigkeit der beiden Hauptkrümmungen  $c_1$  und  $c_2$ , sowie der mittleren Krümmung  $H$  für ein nichtionisches Tensidsystem.

Welche mittlere Krümmung sich bei welcher Temperatur und Zusammensetzung einstellt bzw. welche energetisch am günstigsten ist, wird durch die biegeelastische Energie des amphiphilen Films beschrieben.

### 2.3.2 bending energy

Die Beschreibung der biegeelastischen Energie (*bending energy*), basiert auf dem Helfrich-Ansatz [59]

$$E = \int dS \left[ \frac{\kappa}{2} (c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + \bar{\kappa} c_1 c_2 \right], \quad (5)$$

der ursprünglich für vesikuläre Lipidmembranstrukturen entwickelt worden ist. Dieser Ansatz setzt sich aus der mittleren und der Gauss'schen Krümmung, den biegeelastischen Parametern  $\kappa$  und  $\bar{\kappa}$  sowie der spontanen Krümmung des amphiphilen Films  $c_0$  zusammen.  $\kappa$  ist das biegeelastische Modul der Krümmung, d.h. ein Maß für die Biegesteifigkeit des amphiphilen Films (engl. *bending rigidity modulus*).  $\bar{\kappa}$  bestimmt als Modul der Gauss'schen Krümmung ( $c_1 c_2$ ) die Topologie des Films (engl. *saddle splay modulus*).

Es gibt theoretische Voraussagen [14,60] die eine Variation der beiden Module in den Grenzen  $-2 < \bar{\kappa} / \kappa < 0$  voraussagen, dabei liegen die Werte für  $\kappa$  und  $\bar{\kappa}$  für Tensidmonolayer in der Größenordnung von  $k_B T$  [61]. Die spontane Krümmung des

Monolayers ist eine experimentell nicht zugängliche Größe; sie sollte allerdings ähnlich temperaturempfindlich wie die mittlere Krümmung sein, und sich nach

$$c_{0,\text{mono}} = c(\bar{T} - T). \quad (6)$$

beschreiben lassen.

Die bisherigen Betrachtungen vernachlässigen das Auftreten der thermischen Fluktuationen in der Tensidmembran. Unter deren Einbeziehung müssen die biegeelastischen Konstanten zu

$$\kappa_{\text{mono}}(\xi) = \kappa_{\text{mono}} - \frac{\alpha_{\kappa} k_B T}{4\pi} \ln\left(\frac{\xi}{a}\right) \quad (7)$$

und

$$\bar{\kappa}_{\text{mono}}(\xi) = \bar{\kappa}_{\text{mono}} + \frac{\alpha_{\bar{\kappa}} k_B T}{4\pi} \ln\left(\frac{\xi}{a}\right) \quad (8)$$

renormalisiert werden [62,63,64]. Hierbei ist  $a$  eine molekulare Länge, die in diesem Fall der Länge eines Tensidmoleküls ( $a \equiv l_C = v_C / a_C$ ) entspricht, des weiteren ist  $\alpha_{\kappa} = 3$  und  $\alpha_{\bar{\kappa}} = 10/3$ . Für  $\kappa(\xi_{\kappa}) = 0$  bzw.  $\bar{\kappa}(\xi_{\bar{\kappa}}) = 0$  ergeben sich die zwei Persistenzlängen [13,15,14]

$$\xi_{\kappa} = a \exp\left(\frac{4\pi\kappa}{\alpha_{\kappa} k_B T}\right), \quad (9)$$

$$\xi_{\bar{\kappa}} = a \exp\left(-\frac{4\pi\bar{\kappa}}{\alpha_{\bar{\kappa}} k_B T}\right). \quad (10)$$

Die vorangegangenen Betrachtungen für Monolayer können ohne weiteres auf die aus zwei Monolayern bestehenden Bilayerstruktur übertragen werden, wie sie in der  $L_{\alpha}$ - bzw.  $L_3$ -Phase vorliegen. Allerdings kann man für die spontane Krümmung der Tensiddoppelschicht im Falle der  $L_{\alpha}$ - sowie der  $L_3$ -Phase einen Wert von  $c_{0,\text{bi}} = 0$  annehmen. Dies erlaubt eine Vereinfachung des  *Helfrich*-Ansatzes (5) zu

$$E = \int dS \left[ \frac{\kappa_{\text{bi}}}{2} (c_{1,\text{bi}} + c_{2,\text{bi}})^2 + \bar{\kappa}_{\text{bi}} c_{1,\text{bi}} c_{2,\text{bi}} \right]. \quad (11)$$

Nach *Porte et al.* [65] können die biegeelastischen Parameter eines Bilayers der Dicke  $2\epsilon$  mit Hilfe der biegeelastischen Konstanten des Monolayers durch

$$\kappa_{bi} = 2\kappa_{mono} \quad (12)$$

und

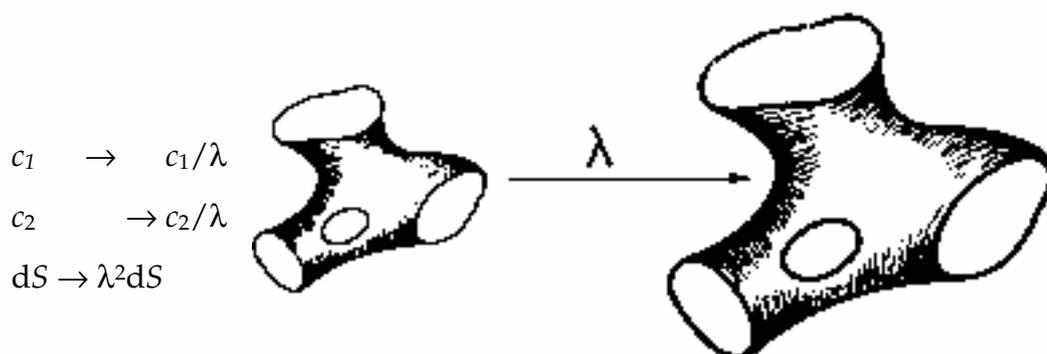
$$\bar{\kappa}_{bi} = 2\bar{\kappa}_{mono} - 4\epsilon c_{0,mono} \kappa_{mono} \quad (13)$$

berechnet werden. Der Index *bi* weist auf den Bezug zum Bilayer hin, der Index *mono* deutet an, dass es sich um Monolayer-Parameter handelt.

Die einzelnen Energiebeiträge zur biegeelastischen Energie (5) hängen ganz entscheidend von der vorliegenden Mikrostruktur bzw. den Krümmungen ab. Während für den Fall kugelförmiger Mizellen der *Gauss'sche* Term praktisch keine Rolle spielt, ist er für Strukturen mit einer mittleren Krümmung nahe null bestimmend. Gleiches sagt auch das *Gauss-Bonnet*-Theorem [63] aus.

In Systemen mit konstanter Topologie liefert der *Gauss*-Term lediglich einen konstanten Beitrag (z.B. Mizellen, Vesikel), wohingegen bei Prozessen, die mit einer Änderung der Topologie einhergehen (z.B. Passagenbildung), sein Beitrag von außerordentlicher Bedeutung ist.  $\bar{\kappa}$  kann somit als einer Art chemisches Potential für die Bildung von Passagen verstanden werden.

Für die Verdünnung von Bilayerstrukturen ergibt sich daraus folgendes: Nach der von *Porte et al.* gezeigte Skalierungsinvarianz [65,66] werden durch die Verdünnung alle Länge in (5) um einen Parameter  $\lambda$  gestreckt,



**Abb. 13:** Skalierungsinvarianz bei Streckung um  $\lambda$  [65].

wobei der Wert für die biegeelastische Energie sich nicht ändert, d.h.  $E(1)=E(\lambda)$ . Da sich bei einer Verdünnung allerdings die Krümmung des amphiphilen Films

ändert, kann der *Gauss*'sche Term nur konstant bleiben, wenn sich  $\bar{\kappa}$  ändert. Diese Annahme konnte durch Computersimulationen bestätigt werden [16].

### 2.3.3 Stabilität der $L_3$ -Phase

Die Stabilität der  $L_3$ -Phase ist durch die Übergänge  $L_3 \rightarrow L_3 + L_\alpha$  einerseits und  $L_3 \rightarrow L_1' + L_3$  andererseits beschränkt. Dabei gibt es insbesondere Voraussagen zur Instabilität der  $L_\alpha$ -Phase gegenüber der  $L_3$ -Phase. Nach *Helfrich* [67] schmilzt die  $L_\alpha$ -Phase zugunsten der  $L_3$ -Struktur, wenn der Abstand zweier benachbarter Membranen  $d$  in der selben Größenordnung wie die Persistenzlänge  $\xi_\kappa$  ist, d.h.  $d \approx \xi_\kappa$ . Dieses Modell steht in Übereinstimmung mit der Sichtweise von *de Gennes* und *Taupin* [13].

Nach dem vorher diskutierten erscheint jedoch der Ansatz von *Porte et al.* [68] verfolgenswerter, der für den Übergang von  $L_\alpha$  zu  $L_3$  den *Gauss*'schen Anteil der *bending energy* und damit die topologische Persistenzlänge  $\xi_{\bar{\kappa}}$  verantwortlich macht. *Morse* [14] baut darauf auf und sagt für die Instabilität der  $L_\alpha$ -Phase zwei Übergänge voraus: Den Übergang von  $L_\alpha$  zu einer Vesikelphase für  $d \approx \xi_\kappa \ll \xi_{\bar{\kappa}}$ , sowie den  $L_\alpha$  nach  $L_3$ -Übergang für  $d \approx \xi_{\bar{\kappa}} \ll \xi_\kappa$ . Damit ist im Gegensatz zu den Beschreibungen von *Helfrich* und *de Gennes et al.* die  $L_\alpha$ -Phase dann instabil, wenn der Abstand  $d$  zwischen den Membranen in die Größenordnung der topologischen Persistenzlänge  $\xi_{\bar{\kappa}}$  kommt. Für den Verlauf der Stabilitätsgrenze [14] ist somit  $\xi_{\bar{\kappa}}$  der bestimmende Parameter. Durch Umstellung von (10) und der Näherung  $a / \xi_{\bar{\kappa}} \approx \phi_C$  ergibt sich

$$\ln \phi_C = \frac{6\pi}{5} \left( \frac{\bar{\kappa}}{k_B T} \right), \quad (14)$$

und  $L_\alpha$  wird gegenüber  $L_3$  instabil, wenn  $\bar{\kappa}(\xi) = 0$  wird [16].

Bildlich betrachtet kann die Entstehung der  $L_3$ -Struktur aus der  $L_\alpha$ -Phase als Ergebnis einer drastischen Zunahme in der Anzahl der Passagen zwischen den Lamellen der  $L_\alpha$ -Phase verstanden werden. Diese Sichtweise wird durch Modellrechnungen von *Golubovic* [15] bestätigt, der den Energieaufwand zur Bildung einer Passage zwischen zwei Lamellen im Abstand  $d$

$$E_{pass} = -\alpha_{\kappa} k_B T \ln \left( \frac{d}{\xi_{\kappa}^-} \right). \quad (15)$$

vorhersagt. Für den Fall das  $(d/\xi_{\kappa}^-) > 1$  ist der Energieterm negativ, und das ausufernde Wachstum der Passagenanzahl führt zur Umwandlung von einer lamellaren ( $L_{\alpha}$ ) zu einer hochkonnektiven Struktur ( $L_3$ ). In der nahezu passagenfreien  $L_{\alpha}$ -Phase ist das Auftreten einer solchen Passage ein erheblicher Defekt, für die  $L_3$ -Phase ist sie das essentielle, strukturgebende Element.

## 2.4 Kinetik

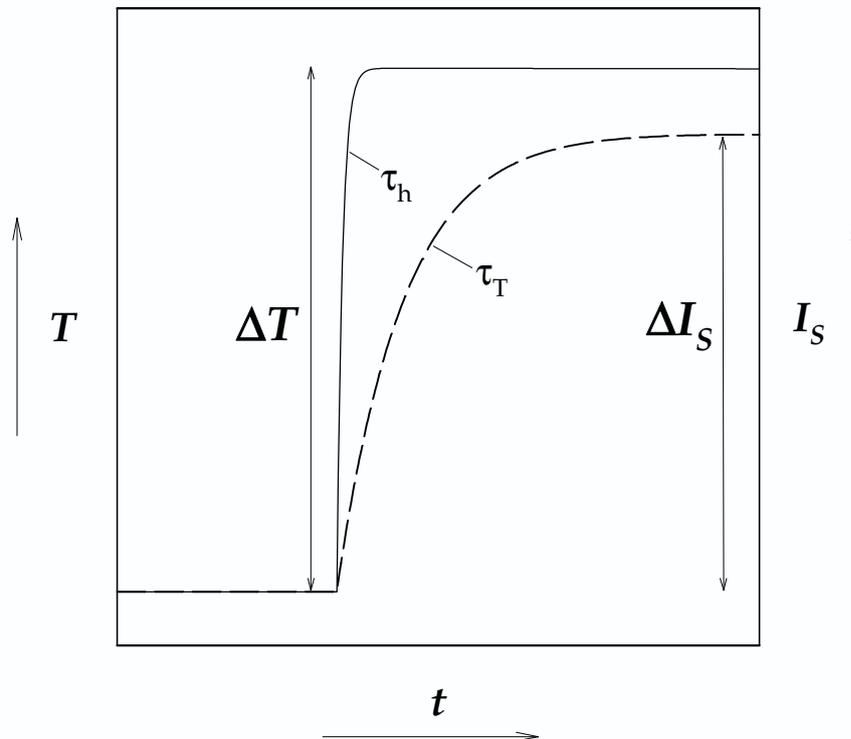
Relaxationskinetische Untersuchungen sind im Gegensatz zu reaktionskinetischen Untersuchungen häufig nicht im Bewusstsein eines Chemikers verankert, da ihre Verwendung für viele nicht zum Alltag gehört. Dennoch sind diese Methoden wichtig, wohl etabliert [69], intensiv beschrieben [70,71,72] und 1967 mit dem *Nobel-Preis für Manfred Eigen* gewürdigt. Im Hinblick auf relaxationskinetische Untersuchungen von Mikroemulsionen gab es in der Vergangenheit viele Anläufe, die jedoch meist auf mizellare Systeme beschränkt waren [73,74].

### 2.4.1 Prinzip

Die grundlegende Idee relaxationskinetischer Messungen ist es zu untersuchen, wie schnell ein gestörtes System in seine neue Gleichgewichtslage relaxiert. Dazu muss eine, meist thermodynamische Variable identifiziert werden, die relativ schnell und wohldefiniert geändert werden kann. Die Relaxation von der alten in die neue Gleichgewichtslage bewirkt die Änderung einer charakteristischen Eigenschaft, die wiederum als Funktion der Zeit verfolgt werden kann.

Die folgende Abbildung 14 verdeutlicht dieses Prinzip am Beispiel von Temperatursprungexperimenten an Mikroemulsionen. Bei dieser relaxationskinetischen Methode wird die Temperatur binnen weniger Mikrosekunden mit einer Aufheizzeit  $\tau_h$  sprunghaft um  $\Delta T$  erhöht, wodurch sich dann die strukturellen Eigenschaften der

Mikroemulsion mit der Relaxationszeit  $\tau_T$  ändern, was durch die Messung der Änderung der Streulichtintensität  $\Delta I_S$  detektiert werden kann.



**Abb. 14:** Schematischer Ablauf eines Temperatursprungexperiments. Die durchgezogene Linie deutet die sprunghafte Erhöhung der Temperatur um  $\Delta T$  mit  $\tau_h$  an. Das System folgt dieser Änderung mit  $\tau_T > \tau_h$  durch Änderung der Streulichtintensität  $\Delta I_S$  (nach [75]).

Die Relaxationsmethoden sind nicht auf die Änderung der Temperatur beschränkt, auch Druck- und Feldsprung [18], sowie Konzentrationsänderungen durch *stopped-flow*-Experimente [76] sind etablierte Störmethoden, um nur ein paar weitere zu nennen. Zur Detektion des Relaxationsprozesses haben sich zusätzlich auch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit sowie der elektrooptischen Doppelbrechung bewährt.

## 2.4.2 Literaturübersicht

Wie schon in der Einleitung angedeutet, stecken die Untersuchungen zur Dynamik von komplexen Fluiden teilweise noch in den Kinderschuhen, vor allem, wenn es sich bei den Studienobjekten um sehr komplexe Strukturen, wie z.B. die der  $L_3$ -Phase handelt. Die Studien zur Dynamik oder Kinetik solcher Systeme sind also

an einer Hand abzuzählen [18,76-79], und beziehen sich meistens auf mizellare Systeme [74].

Erste Untersuchungen der Kinetik der  $L_3$ -Phase durch Messungen der elektrischen Doppelbrechung wurden durch *Miller et al.* [80,81] am ternären System am Wasser – 1-Hexanol – Alkyldimethylaminoxid ( $C_{14}$ DMAO) durchgeführt. Diese Untersuchung lieferte eine Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstante vom Bilayer-volumenbruch  $\phi$  der Form  $\tau^{-1} \propto \phi^{3.02}$ , wobei die Messungen für sehr stark verdünnte  $L_3$ -Phasen ( $\phi < 0.05$ ) durchgeführt wurden. Die Ergebnisse wurden als die Orientierungsrelaxation von undeformierbaren, scheibenartigen Aggregaten in einem viskosen Medium beschrieben. Allerdings erscheint diese Sichtweise nach heutigem Kenntnisstand zur Struktur der  $L_3$ -Phase sehr fragwürdig [45,46].

Außerdem führten *Watson et al.* [82] am System  $H_2O/NaCl$  – Hexanol – Cetylpyridiniumchlorid Temperatursprungexperimente durch. Hier wurden drei Relaxationsprozesse identifiziert, allerdings anhand von nur sehr wenigen Datenpunkten. Dem ersten der drei Relaxationsprozesse wurde die Diffusion von Konzentrationsfluktuationen zugeordnet, die eine Proportionalität der Form  $\tau_1^{-1} \propto \phi^1$  und eine  $q^2$ -Abhängigkeit zeigt. Die beiden anderen Prozesse werden dem Symmetriebruch und der Änderung der Konnektivitätsdichte zugeordnet. Diese Prozesse werden als  $q^2$ -unabhängig beschrieben und hängen vom Membranvolumenbruch in der Form  $\tau_{2,3} \propto \phi^{3...4}$  ab.

Weitere Messungen wurden dann an der  $L_3$ -Phase des Systems  $H_2O/NaCl$  –  $n$ -Dekan –  $C_{12}E_5$  im Rahmen der Diplomarbeit [75] vom Autor durchgeführt. Diese Messungen wurden gemeinsam mit *Le et al.* [17a,17b,17c] zunächst mit dem Ziel der Bestimmung der Spinodalen [17,75] und im Folgenden auch zur Messung der Relaxationszeitkonstanten [75,83] durchgeführt. Hierbei wurde nur ein einziger Relaxationsprozess beobachtet, wobei im Gegensatz zu den Messungen von *Miller et al.* hier erstmals eine ausgeprägte Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten vom Volumenbruch an Öl-Tensid-Membran  $\phi_{B+C}$  bei einem konstanten Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  gefunden wurde. Anschließend konnten *Schwarz et al.* [18] an ungeschwollenen Membranen des Systems  $H_2O$  –  $C_{10}E_4/C_{10}E_0$  diese sehr starke Abhängigkeiten bestätigen. Diesen Untersuchungen ist ein hoher Stellenwert

beizumessen, da in diesen Studien bei zwei unterschiedlichen Störungsmethoden, Druck- und Temperatursprung, mit den unterschiedlichen Detektionsmethoden, elektrische Leitfähigkeit und Lichtstreuung, identische Relaxationszeitkonstanten gefunden wurden. Zudem wurden Feldsprungexperimente durchgeführt, die eine andere, kubische Abhängigkeit lieferten, die vergleichbar ist mit der von *Miller et al.* gefundenen. Aus diesen Versuchsreihen wurde abgeleitet, dass  $p$ - und  $T$ -Sprung eine Änderung der Topologie der  $L_3$  Phase bewirken, Feldsprungexperimente dagegen die Struktur nur verzerren. Kürzlich hat *Wehling* [19] erstmals eine systematische Variation des Ölanteils in der Membran der  $L_3$ -Phase am System  $H_2O/NaCl - n$ -Oktan –  $C_{10}E_4$  vorgenommen und die Auswirkungen auf die Kinetik der Topologieänderung mit  $T$ -Sprungexperimenten untersucht. Dort werden zwei Bereiche mit unterschiedlichem Relaxationsverhalten beschrieben. Bei hohen Membranvolumenbrüchen findet sich eine sehr große Abhängigkeit der topologischen Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  von  $\phi_{B+C}$ , die bei Verdünnung deutlich abflacht. Der Zusammenhang zwischen der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  und dem Membranvolumenbruch wird bei *Wehling* mit

$$\tau_T^{-1} = A \cdot \phi_{B+C}^3 + B \cdot \phi_{B+C}^{8.8} \quad (16)$$

beschrieben.

Die Resultate der bisherigen Untersuchungen wurden theoretisch wie folgt diskutiert:

Anfang der 90er Jahre publizierten *Milner et al.* [84] eine theoretische Analyse der Dynamik der  $L_3$ -Phase. Darin werden zwei relevante Zeitskalen diskutiert: einerseits die Diffusionszeit  $\tau_\psi$  des Solvens über die Membran hinweg (engl. *leakage time*) bzw. durch darin enthaltene Poren, mit  $\tau_\psi = \infty$  für Tröpfchen-Mikroemulsionen; andererseits die topologische Relaxationszeit  $\tau_T$ , die die Bildung und den Abbau von Passagen zwischen den Membranen charakterisiert. Diese topologische Relaxationszeit  $\tau_T$  soll eine *Arrhenius*-artige Temperaturabhängigkeit

$$\tau_T \approx \tau_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (17)$$

zeigen.  $E_A$  übernimmt die Rolle der Aktivierungsenergie, die erforderlich ist, den

Passagenbildungsprozess auszulösen. Der präexponentielle Faktor  $\tau_0$ , der in der Literatur in diesem Zusammenhang als *attempt frequency* bezeichnet wird, wird als die *Zimm-Zeit* identifiziert, also die Zeit, die ein Element der Größe  $\xi$  benötigt um über seine eigene Länge zu diffundieren

$$\tau_0 \approx \xi^2 D(\xi)^{-1}. \quad (18)$$

Die Diffusion wird hierbei mit einem simplen *Stokes-Einstein-Ansatz*

$$D(\xi) = \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi} \quad (19)$$

unter Verwendung der makroskopischen Viskosität  $\eta$  beschrieben. Die Volumenbruchabhängigkeit wird damit in der Form  $\tau_T^{-1} \propto \phi_C^3$  vorhergesagt.

In Anlehnung an *Milner et al.* beschrieben *Porte et al.* [65] Messungen zur elektrischen Doppelbrechung mit einem Ansatz, der eine hydrodynamische Länge  $\xi_H$  als Triebkraft einführt

$$\tau_R^{-1} = \frac{6k_B T}{8\pi\eta\xi_H^3}. \quad (20)$$

$\tau_R$  wird Prozessen der Verzerrung der  $L_3$ -Struktur bei konstanter Topologie zugeordnet, wobei der Einfluss der Temperatur auf die Zeitkonstanten übereinstimmend mit *Milner et al.* über eine *Arrhenius-Beschreibung* diskutiert wird. Die Messungen des *Kerr-Effekts* der Autoren selbst und von *Schwarz et al.* [18] bestätigten den vorhergesagten Zusammenhang zwischen Relaxationszeitkonstante und Membranvolumenbruch  $\tau_R^{-1} \propto \phi_C^3$ .

Somit wird für beide Prozesse, d.h. die Topologieveränderung [84] und der Verzerrung [65] eine gleichartige  $\tau \propto \phi_C^3$ -Abhängigkeit vorhergesagt.

Andere Arbeiten, deren Hauptinteresse nicht direkt auf der Beschreibung der Kinetik der  $L_3$ -Phase lag, haben jedoch wesentliche Aspekte zu deren Diskussion beigetragen. Neben den weiter unten erwähnten Ansätzen von *Morse* [14] und *Golubovic* [15] zur Beschreibung der Entstehung von  $L_3$  aus  $L_\alpha$  durch ausuferndes Passagenwachstum, den Monte Carlo Simulationen zu diesem Übergang von *Gompper et al.* [16,85], sind vor allem die Arbeiten von *Holyst* und *Oswald* [86,87] sowie *Antelmi et al.* [88] zu erwähnen. Sie haben gezeigt, wie durch Begrenzung der

Längenskalen Fluktuationen angeregt werden, die zur Passagenbildung führen. Arbeiten von *Leng et al.* [89] zur Kinetik von  $L_\alpha$ -Phasen greifen diese Sichtweise der Passagenbildung auf, und korrelieren, zumindest für die  $L_\alpha$ -Phase die Relaxationszeit mit der Passagendefektdichte.

Insgesamt sind aufgrund der wenigen experimentellen Daten die theoretischen Beschreibungen zur Dynamik der  $L_3$ -Phase lückenhaft. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit der Einfluss der Tensidkettenlänge auf die Dynamik der  $L_3$ -Phase anhand von Messungen am System  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan –  $C_{12}E_5$  mit den ebenfalls im Arbeitskreis durchgeführten Messungen am System  $H_2O/NaCl - n$ -Oktan –  $C_{10}E_4$  [19] verglichen werden. Da zur Dynamik von anderen komplexen Mikrostrukturen in Mikroemulsionen keine systematischen Untersuchungen vorliegen [79,90,91], wird deren Bildungskinetik hier am Beispiel der Netzwerkstrukturen untersucht.

## 2.5 Netzbildung in Mikroemulsionen

Wie bereits in Abb. 9 angedeutet, sind netzwerkartige Strukturen in Phasendiagrammen sowohl auf der wasser- als auch auf der ölreichen Seite des Phasenprismas zu finden, wenn man sich von der *emulsification failure boundary* mit steigender bzw. fallender Temperatur von dieser Mischungslücke entfernt.

### 2.5.1 Literaturübersicht

Es gibt zahlreiche Publikationen, die sich mit der Entstehung von kontinuierlichen Strukturen wie Netzwerken aus diskreten Aggregaten beschäftigen. Zum einen wird dort ein kontinuierlicher Prozess der Strukturumwandlung von sphärischen über zylindrische zu Netzwerkstrukturen bei stetiger Variation der mittleren Krümmung  $H$  des amphiphilen Films diskutiert, während in anderen, meist älteren Modellen von der Zusammenlagerung von sphärischen Partikeln ausgegangen wird.

Erste grundlegende systematische Untersuchungen hierzu gehen auf den Anfang der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts zurück, wo *Pakusch* und *Strey* [74,92,93] die Phasenbildung und deren Kinetik an mizellaren Systeme sehr umfangreich untersuchten. In der Bayreuther Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. *Hoffmann* werden schon

seit einiger Zeit Untersuchungen zur Metamorphose von Kugelmizellen zu konnektiven zylindrischen Strukturen angestellt [94], z.B. mit rheologischen Methoden an Lecithin-Mizellen [95], sowie mit SANS und Lichtstreuung an O/W-Mizellen [96,97,98]. Eine systematische Untersuchung der temperaturgesteuerten Netzwerkbildung mit Lichtstreuung und Messung der Viskosität wurde von *Appell et al.* [99] durchgeführt. An einer ölfreien, binären ionischen Mikroemulsion wurde bei steigender Temperatur eine deutliche Viskositätsabnahme beobachtet, während bei einer Erhöhung des Tensidanteils die Viskosität anstieg. Diese Beobachtungen wurden den *wormlike micelles* zugeordnet.

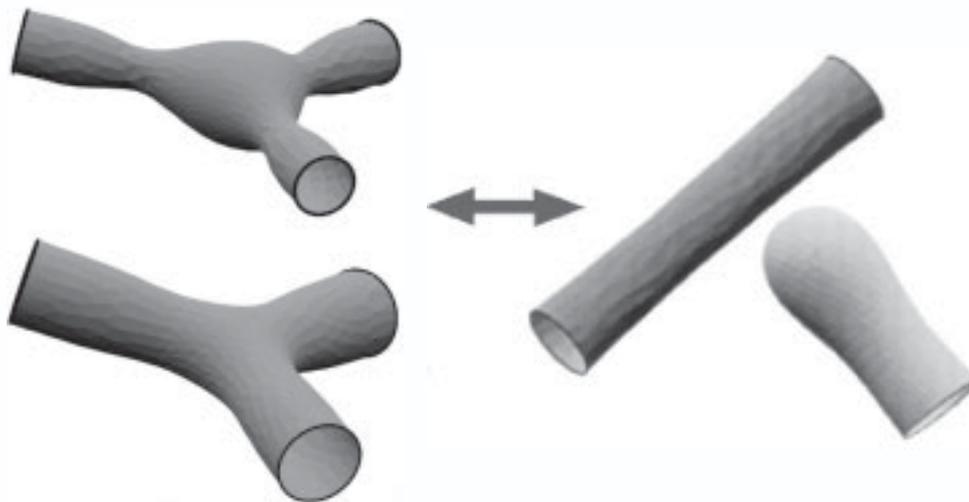
Das Entstehen von Netzwerkstrukturen bei Annäherung an den *closed-loop* in ternären Mikroemulsionen ist das Ziel einiger Untersuchungen der jüngsten Zeit; so wurden am System Wasser-*n*-Dekan- $C_{12}E_5$  Lichtstremessungen von *Menge et al.* [100,101] durchgeführt. Bei Temperaturerhöhung wird ein Teilchenwachstum und die Ausbildung von zylindrischen Netzwerkstrukturen beobachtet [107]. *Olsson et al.* [102] haben an ausgewählten Systemen aus Wasser, nichtionischen Tensiden, verschiedenen Ölen und teilweise mit Polymerzugabe [103] NMR-Selbstdiffusionsmessungen durchgeführt und dabei den Übergang von Kugeln zu nicht-kugelförmigen Objekten beobachtet [104,105,106]. Auch mit relativ einfachen, dafür sehr effizienten Methoden, wie Messungen der elektrischen Leitfähigkeit [161] oder der Viskosität [99,108-114] und Lichtstremessungen [53,115], teilweise in geschickter Kombination mit Messungen der elektrooptischen Doppelbrechung [116] konnte der Übergang genauer untersucht werden. Recht umfangreiche und systematische Untersuchungen zum Kugel/Netzwerkübergang am System  $H_2O - n\text{-Dekan} - C_{12}E_5$  wurden in jüngster Zeit von *Evilevitch et al.* [43,117,118] durchgeführt. Seit kurzer Zeit liegen auch elektronenmikroskopische Aufnahmen von sich ausbildenden Netzwerkstrukturen vor, quasi als direkter und modellfreier "Beweis" [47,48,49,119].

## 2.5.2 Netzwerkbildung aus Sicht der *bending energy*

Die Ausbildung von selbstorganisierten Mikroemulsionsnetzwerken aus diskontinuierlichen, diskreten O/W-Mikroemulsionströpfchen resultiert aus der Einnahme der bevorzugten Krümmung der Tensidmonoschichten, die diese Struktur

bilden [6,120]. Starke spontane Krümmung des amphiphilen Films wird durch Kugelmizellen realisiert, weniger starke spontane Krümmung resultiert in zylindrischen Anordnungen, deren stark gekrümmte Enden (*end caps*) aber energetisch ungünstig sind, so dass sich verzweigte Netzwerke ausbilden, bei denen die Anzahl der *end caps* minimiert ist. Dadurch kann das Entstehen der Netzwerke durch Selbstorganisation [11,121,122] oder durch das Verzweigen der Zylindermizellen diskutiert werden [123], wenn der Membranvolumenbruch, d.h. der Öl- und Tensidanteil hoch genug ist [99]. Letztendlich gehen diese verzweigten zylindrischen Netzwerke dann in die bikontinuierliche Mikroemulsion über.

Die Bildung einer verzweigten Netzwerkstruktur über zylindrische Zwischenstufen aus Kugelmizellen wurde durch eine Stabilitätsanalyse des *closed-loop*, d.h. der  $\bar{2}$ -Mischungslücke theoretisch vorhergesagt [124-127] und durch Modellrechnungen beschrieben [121].



**Abb. 15:** Schematische Darstellung der Bildung einer dreizähligen, Y-förmigen Verzweigung, wie man sie in Mikroemulsionsnetzwerken bei geringer spontaner Krümmung findet, bzw. deren Dissoziation in zwei zylindrische Elemente. Das Zylinderende (*end cap*) ist dabei deutlich vergrößert und von eher sphärischem Charakter. Für Systeme mit hoher spontaner Krümmung findet man Deformationen, die Kugelstrukturelemente andeuten (links oben), bei niedriger spontaner Krümmung (links unten) ist die Verzweigung von nahezu idealer Struktur (aus [11,121]).

Neben diesen Arbeiten haben *Thlusty et al.* durch numerische Optimierungsrechnungen (vgl. Abb. 15) den Einfluss der spontanen Krümmung auf die Gestalt der Y-Verzweigung untersuchen können [11], die die Haupttriebkraft des Übergangs von Kugelmizellen zu zylindrischen Netzwerken ist. Bei Systemen mit relativ hoher

spontaner Krümmung findet man recht deutliche Deformationen in der Struktur, die bereits den Übergang hin zu diskreten O/W-Tröpfchen andeuten. Aufgrund der Temperaturkontrolle der spontanen Krümmung lässt sich diese strukturelle Umwandlung in der Praxis durch temperaturabhängige Messungen bestimmen [100,101].

Die Unterscheidung zwischen Netzwerkstrukturen und Schwammphasen ist nicht nur durch das unterschiedliche Vorzeichen der Krümmung des amphiphilen Films gegeben, sondern kann auch an den relativen Längenskalen  $R$  und  $L$  festgemacht werden.  $R$  steht in diesem Zusammenhang für den Zylinderradius,  $L$  für den typischen Abstand zwischen zwei Verzweigungspunkten [11]. Für die verdünnten Netzwerkstrukturen erwartet man, dass der Abstand zwischen den Verzweigungen  $L$  deutlich größer als der Radius  $R$  ist, der im wesentlichen dem Wert der spontanen Krümmung entspricht, d.h.  $L \gg R \approx c_0^{-1}$ . Für die Schwammphase  $L_3$  und auch die symmetrische bikontinuierliche Struktur sind  $L$  und  $R$  in der gleichen Größenordnung, d.h.  $L \approx R \ll c_0^{-1}$ .

Der Übergang von Zylindermizellen zu Netzwerken kann nach *Thlusty et al.* [11] theoretisch an zwei Punkten festgemacht werden. Zum einen ist die Ausbildung von Verzweigungen zwischen einzelnen Zylindern ein entropisch bevorzugter Vorgang, weil die Anzahl der mögliche Konfigurationen in der Mikroemulsion drastisch erhöht wird. Zum anderen ist ab einer bestimmten Situation die Energie zur Aufrechterhaltung der *end caps* höher als die, die für die Ausbildung einer Y-Verzweigung benötigt wird. Drei Terme haben hier auf die freie Energiedichte

$$f_n = \int X(m)(\ln X(m) - 1) dm + \rho_z \varepsilon_z - (z-1) \rho_z \ln \rho_z \quad (21)$$

einen entscheidenden Einfluss: die Translationsentropie eines freien Zylinderelements der Länge  $m$  und der Anzahldichte  $X(m)$  (erster Term in (21)), der Aufwand an Krümmungsenergie  $\varepsilon_z$  für Verzweigungselemente mit der Anzahldichte  $\rho_z$  (zweiter Term in (21)) und der Entropieverlust, der auftritt, wenn aus  $z$  freien *end caps* eine Verzweigung entsteht (dritter Term in (21)). Für die energetische Entscheidung zum Netzwerkübergang ist im wesentlichen der dritte Term bedeutsam. Im Fall nichtzusammenhängender Zylinder nimmt der Genus den Wert  $z=1$ , damit fallen die Beiträge des dritten Terms weg. Für den üblichen Fall einer Dreifachverzweigung

$z=3$  steuert er einen erheblichen Teil bei. Stark vereinfacht gesagt [128,129], hängt die freie Energie dann im wesentlichen nur von der Verzweigungsanzahldichte  $\rho_z$

$$f_n = -\rho_z \propto \phi_{B+C}^{z/2} e^{-\epsilon_z} \quad (22)$$

ab, die proportional zum Volumenbruch der dispergierten Phase  $\phi_{B+C}$  ist.

## 2.6 Anwendungen

### 2.6.1 Allgemeines

Die signifikanteste Eigenschaft von Mikroemulsionen ist zweifelsohne ihre Fähigkeit, die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl um gut fünf Größenordnungen herabzusetzen [130]. Durch systematische Untersuchungen ist damit die Einstellung der Bedingungen für einen optimalen Waschprozess möglich. Ihre thermodynamische Stabilität macht Mikroemulsionen gegenüber konventionellen Emulsionen überlegen, da sie sich über lange Zeiträume lagern lassen, ohne ihre Eigenschaften während dieser *shelf time* zu verlieren.

Für die praktische Verwendung von Mikroemulsionen gibt es zahlreiche Beispiele, wie die Formulierung von verdünnbaren Pestiziden und die tertiäre Ölförderung [22], sowie als Kühl- und Schmiermittel bei zahlreichen Herstellungsprozessen [131]. Darüber hinaus sind für den Anwendungssektor der Kosmetik und für Lebensmittel modellhafte Untersuchungen zur Formulierung nicht-toxischer Mikroemulsionen [132,133] bzw. Mikroemulsionen mit natürlichen Komponenten [134] durchgeführt worden. Auch die  $L_3$ -Phase findet in der praktischen Anwendung ihren Platz, z.B. für Zwecke der kosmetischen Industrie [135]. Durch ihre bikontinuierliche Struktur, mäßig hohe Viskosität und ihre Fähigkeit zur schnellen topologischen Relaxation wird der  $L_3$ -Phase in Zukunft für viele Tauch- und Benetzungsprozesse eine hohe Bedeutung zukommen. Ein zu ummantelndes Objekt, wie zum Beispiel eine fadenförmige Faser kann mit enorm hoher Geschwindigkeit durch eine  $L_3$ -Lösung gezogen werden und wird gut mit einem in der  $L_3$ -Struktur eingebauten funktionalen Öl benetzt. Da bekannt ist, dass z.B. die Güte des Wascheffektes eines Tensids mit dem Auftreten der obengenannten Schwammstruktur korreliert, liegt es

nahe zu vermuten, dass die Dynamik des Bildungsvorganges dieser Mikroemulsion für Auflösungs- und Umnetzungsvorgänge in diesem technisch außerordentlich wichtigen Prozess von entscheidender Bedeutung ist [136].

## 2.6.2 Mikroemulsionspolymerisation

Polymerisationsreaktionen werden schon seit etlichen Jahrzehnten durchgeführt. Zahlreiche Variationen der Experimente, sowie das theoretische Grundgerüst sind in der Literatur zu finden [137]. Die klassische Polymersynthese benutzt kleine Ausgangsmoleküle, die Monomere, um sie in einer chemischen Reaktion zu langen Ketten bzw. Netzwerken, den Makromolekülen, zu verbinden. Seit geraumer Zeit findet die Heteropolymerisation Anwendung, in der Ölmonomere in einer wässrigen Emulsion polymerisiert werden. Bei der Emulsionspolymerisation ist allerdings eine Kontrolle der entstehenden Teilchengröße und -form nur schwer möglich. Bei Wahl der geeigneten Komponenten ist der Übergang zur Mikroemulsionspolymerisation möglich [138-141]. Die hier auftretende Selbstorganisation und die Mikrostruktur ermöglichen prinzipiell eine solche Steuerung [142,143], wenngleich bisherige Arbeiten hierzu bislang wenig zielgerichtet und erfolgreich waren [144,145]. Insgesamt wurden bei Mikroemulsionen immer nur kugelförmige Partikel durch Polymerisation erhalten [146,147], die zudem in der Regel auch gleichmäßig über die Volumenphase verteilt waren, und keine komplexe Mikrostruktur erkennen ließen [20,148-150], es sei denn, dass in größerem Maßstab Vernetzermoleküle eingesetzt wurden [151]. Bei jenen Arbeiten stellte die Änderung des Phasenverhaltens während der Polymerisation ein großes Problem dar. Durch das Polymerisieren des gesamten Öls wurde diese Komponente aus der Mikroemulsion entfernt, die Mikrostruktur kollabierte [30]. In dieser Arbeit soll dies erstmals durch den Einsatz von Mischungen aus polymerisierbaren und nichtpolymerisierbaren Ölen in nichtionischen Mikroemulsionen vermieden werden.

## 3 Netzwerke in Mikroemulsionen

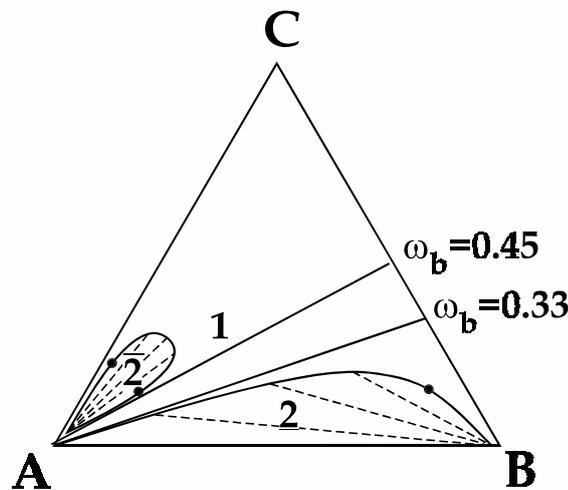
Wie im einführenden Abschnitt 2.2 diskutiert, bietet sich dem Betrachter beim Studium von Mikroemulsionen eine Vielzahl von Bereichen unterschiedlicher Mikrostruktur. In dieser Arbeit werden zwei dieser Bereiche besonders ausführlich untersucht, die schon bei relativ niedrigen Öl- und Tensidkonzentrationen sehr interessante Strukturen ausbilden. Dazu bewegt man sich auf der wasserreichen Seite des  $T(\alpha)$ -Schnittes (Abbildung 9) mit steigender Temperatur nach oben, wobei ein Übergang von diskreten O/W-Mikroemulsionströpfchen zu netzwerkartigen Strukturen zu beobachten und diskutieren ist. Dieser Übergang findet bei Annäherung von tiefen Temperaturen her kommend an die mittlere Temperatur  $\bar{T}$  statt, wobei die mittlere Krümmung des amphiphilen Films  $H$  dem Wert null zustrebt. Der zweite interessante, in dieser Arbeit untersuchte Bereich ist der der  $L_3$ -Phase, die mit Annäherung an  $\bar{T}$  und  $H \approx 0$  von hohen Temperaturen her gefunden wird; die Ergebnisse hierzu werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Gegenstand dieses Kapitels ist die Untersuchung des Kugel-Netzwerkübergangs am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ . Nach der einleitenden Bestimmung des Phasenverhaltens wird der Übergang, d.h. die Bildung der Netzwerkstruktur mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung, der PFGSE-NMR und Messungen der Viskosität untersucht. Im Anschluss an die Untersuchung der Kinetik dieser Strukturumwandlung werden Wege aufgezeigt, wie sich Mikroemulsionsnetzwerke prinzipiell durch Mikroemulsionspolymerisation fixieren lassen.

### 3.1 Phasenverhalten

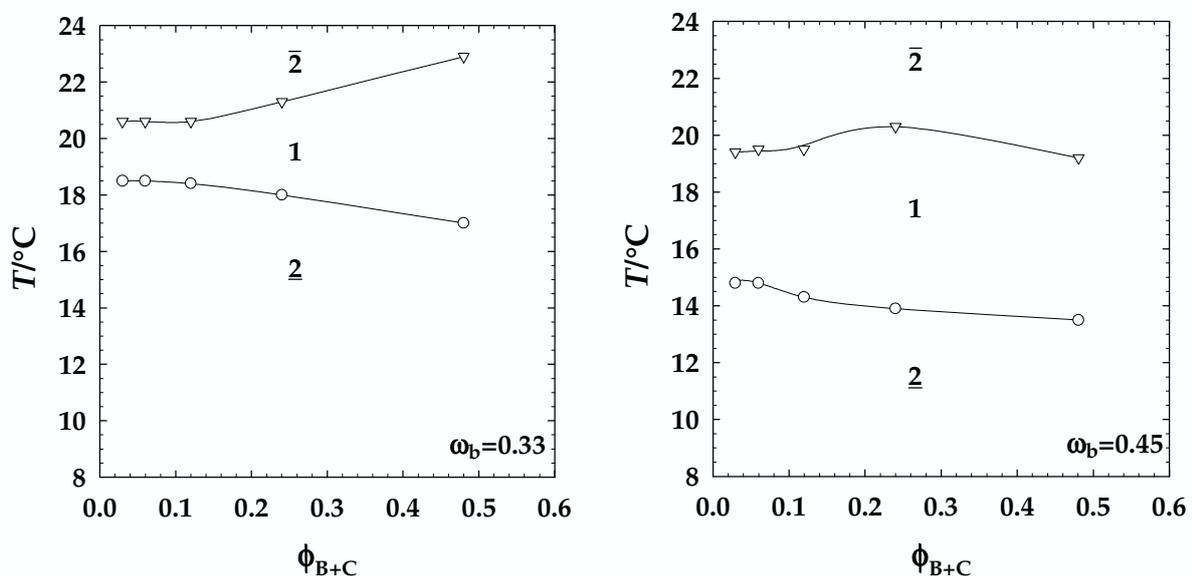
Die Umwandlung diskreter O/W-Mikroemulsionströpfchen zu selbstorganisierten Netzwerken wird in binären wie auch ternären Systemen mit Annäherung an den *closed loop* des  $\bar{2}$ -Gebietes beobachtet (siehe Abschnitt 2.5). Zur Untersuchung der Netzbildung im ternären System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  wurden zwei  $T(\phi_{B+C})$ -Schnitte bei den Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnissen  $\omega_b=0.33$  und  $\omega_b=0.45$  ausgewählt. Wie im schematischen isothermen *Gibbs*-Dreieck in Abbildung 16

angedeutet ist, liegen diese beiden Schnitte zwischen dem *closed loop* und der Binodalen der zentralen Mischungslücke.



**Abb. 16:** Schematisches isothermes *Gibbs*-Dreieck zur Darstellung der Lage der beiden Zweiphasengebiete und der durchgeführten  $T(\phi_{B+C})$ -Schnitte. Die Ausdehnung des Zweiphasengebietes  $\bar{2}$  nimmt mit steigender Temperatur rasch zu [124].

Abbildung 17 zeigt das temperaturabhängige Phasenverhalten des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  für  $\omega_b=0.33$  (links) und  $\omega_b=0.45$  (rechts).



**Abb. 17:** Phasenverhalten der Proben zur Untersuchung mit PFGSE-NMR am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  als Funktion des Membranvolumenbruchs  $\phi_{B+C}$  für zwei verschiedene Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisse  $\omega_b=0.33$  (linke Abbildung) und  $\omega_b=0.45$  (rechte Abbildung). Die obere Phasengrenze  $1 \rightarrow \bar{2}$  wird durch weiße Dreiecke, die untere Phasengrenze  $\underline{2} \rightarrow 1$ , die *emulsification failure boundary* wird durch weiße Kreise repräsentiert. Die abgebildeten Daten finden sich im Tabellenhang in Tab. 14, 15 und 16.

Bei hohem Ölgehalt in der Membran, d.h. bei  $\omega_b=0.33$ , bewirkt eine Erhöhung des Membranvolumenbruchs  $\phi_{B+C}$  eine Aufweitung des Einphasenkanals, indem die untere Phasengrenze  $\underline{2} \rightarrow 1$ , also die *emulsification failure boundary*, zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Gleichzeitig bewegt sich die obere Phasengrenze  $1 \rightarrow \bar{2}$  zu deutlich höheren Temperaturen. Wird  $\omega_b$  auf  $\omega_b=0.45$  erhöht, d.h. der Ölanteil gesenkt, verschiebt sich das gesamte Phasenverhalten zu niedrigeren Temperaturen. Während sich dabei der Verlauf der *emulsification failure boundary* nicht grundsätzlich ändert und die Phasengrenztemperatur als Funktion von  $\phi_{B+C}$  kontinuierlich absinkt, findet man einen deutlich anderen Verlauf der oberen Phasengrenze. Dort steigt die Phasenübergangstemperatur mit  $\phi_{B+C}$  zunächst an, durchläuft bei  $\phi_{B+C} \approx 0.3$  ein Maximum und bewegt sich danach wieder zu etwas tieferen Temperaturen.

Für weitere Untersuchungen, z.B. der Viskosität und für Temperatursprungexperimente wurden vergleichbare Proben angesetzt. Das hierbei verwendete *n*-Oktan und das C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> wurden dabei von anderen Hersteller bezogen. Aufgrund deren leicht unterschiedlicher Eigenschaften kommt es zu etwas abweichendem Phasenverhalten vom vorher gezeigten. Weiterhin wurde, hauptsächlich wegen der Temperatursprungexperimente statt reinem Wasser eine 0.1 N NaCl-Lösung verwendet. Diese beiden Veränderungen sind der Hauptgrund dafür, dass sich die Phasengrenzen geringfügig verschieben, aber am grundsätzlichen Habitus und der Phasenabfolge keine Veränderungen auftreten [152]. Die Daten der entsprechenden Phasengrenzen für das System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> finden sich im Tabellenanhang in den Tabellen 17 bis 20, ein Vergleich der Phasendiagramme ist anhand von Abb. 83 und 84 möglich.

### 3.2 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur von Mikroemulsionen kann, wie im einführenden Abschnitt 2.2 beschrieben, mit einer Vielzahl von zumeist statischen Methoden [153,154] untersucht werden. Die Mehrzahl der Methoden erfordert für die Auswertung die Vorgabe eines Strukturmodells, wie z.B. bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS)

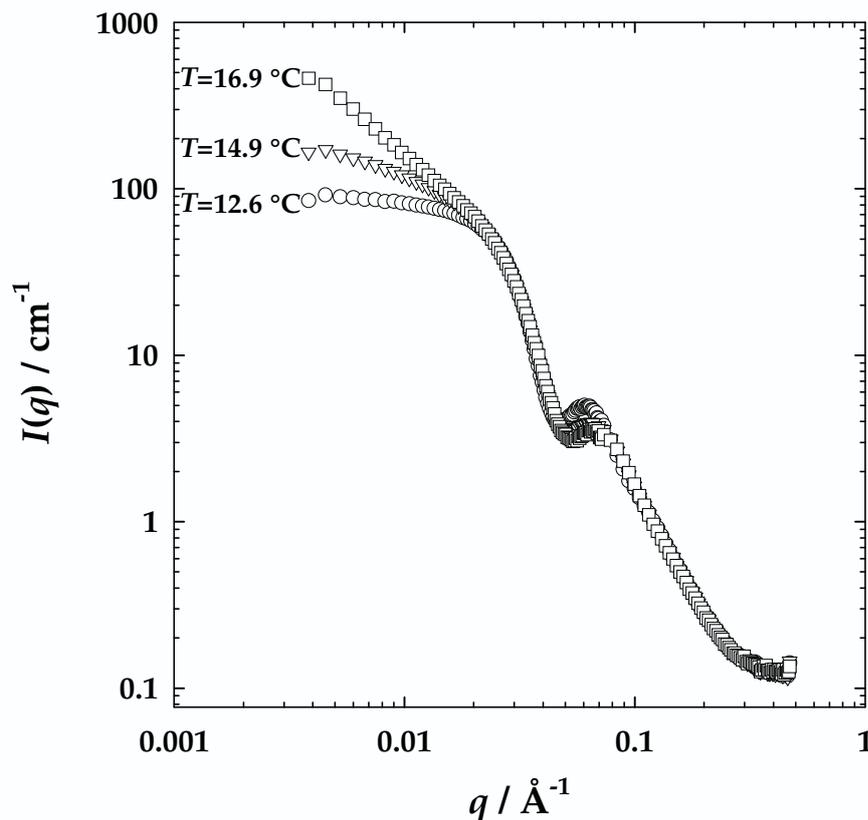
und der Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS). Bei der Verwendung von Methoden wie der Elektronenmikroskopie und der NMR-Selbstdiffusion kann man dagegen modellfreie Aussagen über die Form der Mikrostruktur treffen. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der eingesetzten Methoden zur Bestimmung des Kugel-Netzwerk-Übergangs dargestellt. Dazu werden zunächst die Ergebnisse einiger SANS-Messungen qualitativ diskutiert. Im Anschluss werden die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung, der NMR-Selbstdiffusion und Viskositätsmessungen vorgestellt.

### 3.2.1 SANS-Messungen

Die Untersuchung der Netzwerkbildung wurde, neben den zahlreichen Hinweisen aus der Literatur [49,102,124], auch von im Arbeitskreis vorliegenden SANS-Messungen motiviert. *Strey et al.* haben mit Hilfe von temperaturabhängigen Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen den Kugel-Netzwerk-Übergang als Funktion des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  und des Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  untersucht [156]. Sie haben einige ihrer Filmkontrastdaten, gemessen am System  $D_2O - C_8D_{18} - C_{10}E_4$ , für eine kurze qualitative Diskussion an dieser Stelle zur Verfügung gestellt. Die grundsätzlichen Fragen der Durchführung von SANS-Messungen sind im Rahmen der Strukturuntersuchung der  $L_3$ -Phase in den Abschnitten 4.2 und 7.3.5 dargestellt.

Abbildung 18 zeigt exemplarisch drei Streukurven, die bei steigender Temperatur bei konstanter Zusammensetzung  $\phi_{B+C}=0.11$  und  $\omega_b=0.44$  aufgenommen wurden. Bei niedrigen Temperaturen, d.h. mit  $T=12.6$  °C in der Nähe der *emulsification failure boundary*, fällt die Streuintensität von einem Plateau kommend zunächst langsam, danach sehr steil ab. Im mittleren  $q$ -Bereich durchläuft sie eine ausgeprägte Kombination aus einem Minimum und einem Maximum, um dann anschließend stark abzufallen. Bei großen  $q$ -Werten geht dieser Abfall in den  $\exp(-q^2t^2) \cdot q^{-4}$ -Abfall für diffuse interne Grenzflächen über [57], bevor die Streukurve in den inkohärenten Untergrund ausläuft. Dieser Verlauf der Streukurve entspricht dem Verlauf, den man für verdünnte kugelförmige O/W-Mizellen erwartet und lässt sich mit dem Formfaktor für polydisperse Kugelschalen beschreiben [156,158]. Bei Erhöhung der Temperatur ändert sich der Verlauf der Streukurven zwar nur in zwei Bereichen,

dafür sind diese Änderungen sehr signifikant und aufschlussreich. Bei  $T=14.9\text{ °C}$  erkennt man, dass im niedrigen  $q$ -Bereich ein deutlicher Anstieg der Streuintensität auftritt. Dadurch ist die Intensitätsabnahme wesentlich steiler als bei der Streukurve bei  $T=12.6\text{ °C}$ . Diese Tendenz zum steileren Intensitätsabfall bei kleinen  $q$ -Werte setzt sich bei noch höheren Temperaturen weiter fort. Bei  $T=16.9\text{ °C}$  ist die Steigung des Abfalls so ausgeprägt, dass eine Beschreibung der Streukurve mit dem Formfaktor einer Kugelschale nicht mehr möglich ist.



**Abb. 18:** Temperaturabhängige Kleinwinkelneutronenstreuungen im Filmkontrast am System  $\text{D}_2\text{O} - n\text{-C}_8\text{D}_{18} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$  und  $\phi_{B+C}=0.12$ .

Darüber hinaus zeigt Abbildung 18 auch eine deutliche Änderung im mittleren  $q$ -Bereich. Die dort zu findende Minimum/Maximum-Kombination ist bei tiefen Temperaturen deutlich ausgeprägt, was auf eine geringe Polydispersität hindeutet. Steigert man die Temperatur, so nimmt diese Ausprägung erkennbar ab, die Polydispersität nimmt signifikant zu.

SANS-Messungen liefern also zwei wichtige Indizien, die einen fließenden Übergang von O/W-Mikroemulsionströpfchen zu netzwerkartigen Strukturen annehmen lassen. Eine zunehmende Polydispersität und ein starker Anstieg des

Streuintensitätsabfalls bei kleinen  $q$ -Werten als Funktion der Temperatur deuten den Verlust der anfänglich kugelförmigen Mikrostruktur an. Diese Befunde stehen in guter Übereinstimmung zu ähnlichen Untersuchungen von *Schübel et al.* an W/O-Mikroemulsionen [159,160,162], wo ein vergleichbarer temperaturbedingter Übergang gefunden wurde.

### 3.2.2 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung stellt, wie im experimentellen Teil in Abschnitt 7.3.4 beschrieben, eine häufig verwendete Methode dar, um Aussagen über Strukturgrößen in Mikroemulsionen zu treffen. Allerdings erhält man aus der dynamischen Lichtstreuung nur für kugelförmige Objekte die Mikrostrukturgrößen quantitativ, während für elongierte oder komplexere Strukturen die erhaltenen Diffusionskoeffizienten allenfalls qualitative Aussagen zulassen.

Weiterführenden Details zur praktischen Durchführung und Auswertung der Messungen finden sich im experimentellen Teil. Hier soll nur kurz die *Landau-Placzek-Beziehung*

$$\Gamma = Dq^2 \quad (23)$$

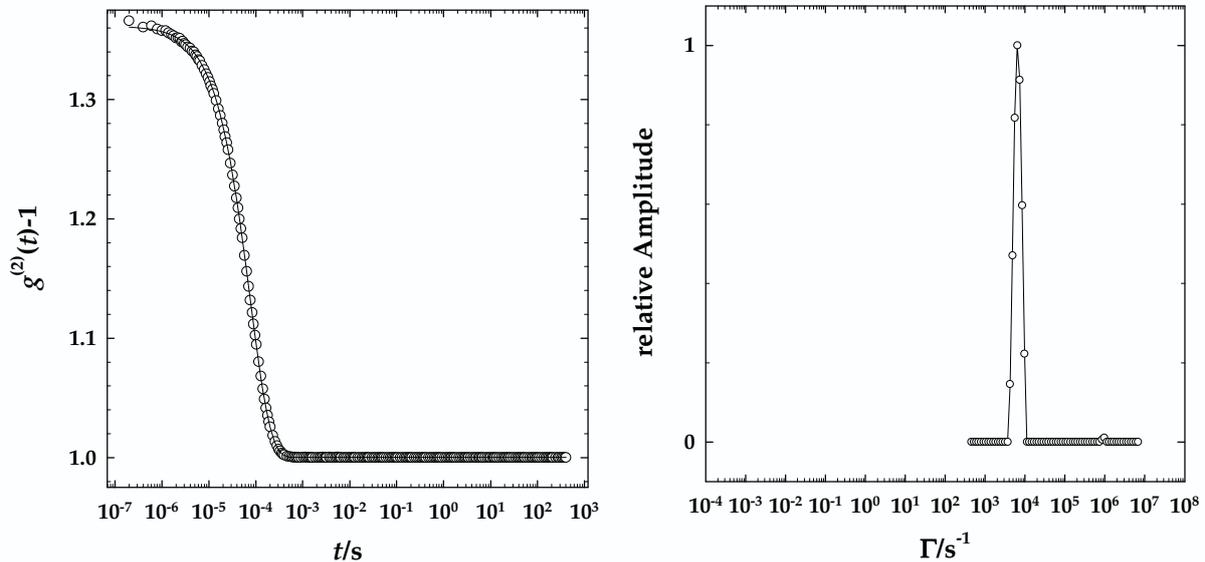
genannt werden. Sie setzt die Zeitkonstante  $\Gamma$  der Autokorrelationsfunktion mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und den jeweiligen Streuvektor  $q$  in Beziehung. Der Diffusionskoeffizient erlaubt es, mittels der *Stokes-Einstein-Beziehung*

$$r_{h,app} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (24)$$

unter der Annahme einer Kugelgestalt und der Kenntnis der Viskosität  $\eta$  der kontinuierlichen Phase einen apparenten hydrodynamischen Radius  $r_{h,app}$  zu berechnen.

Im Folgenden wird die Variation des hydrodynamischen Radius' als Funktion der Temperatur für ein Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b=0.45$  bei verschiedenen Membranvolumenbrüchen  $\phi_{B+C}$  dargestellt. Zunächst wird dabei die Entwicklung der Autokorrelationsfunktion und der Abfallszeiten sowie der apparenten hydrodynamischen Radien für die Proben mit kleinen Membranvolumenbrüchen besprochen.

Für eine Probe mit  $\phi_{B+C}=0.03$  und  $\omega_b=0.45$  und einer Messtemperatur  $T_{DLS}=13.0$  °C erhält man typische  $g^{(2)}(t)$ -Verläufe, wie in Abbildung 19 für  $q=1.8 \cdot 10^5$   $\text{cm}^{-1}$  links dargestellt.

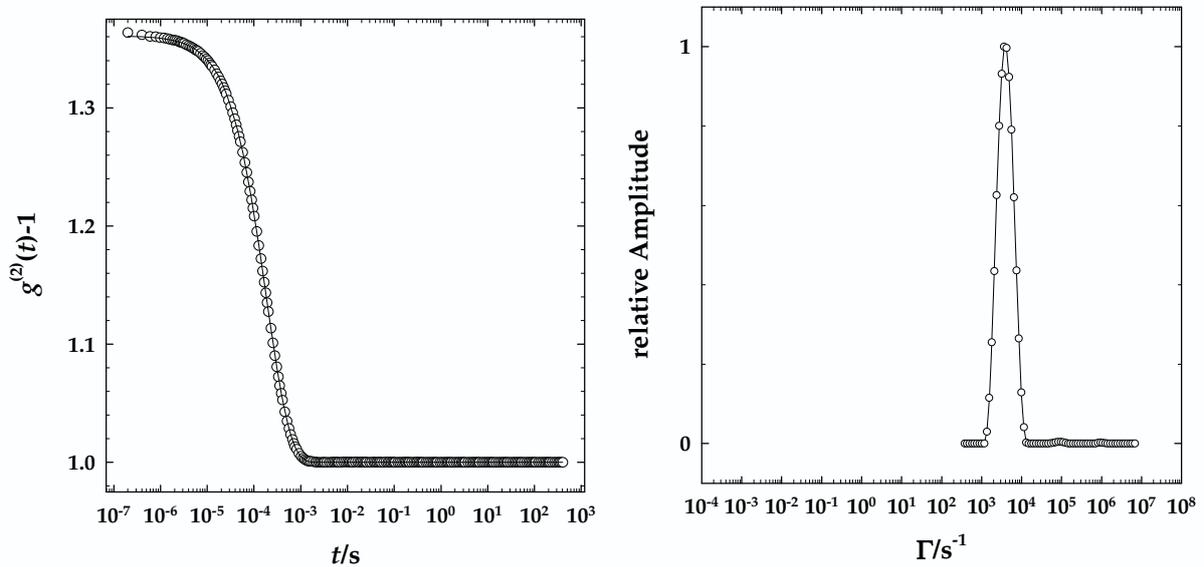


**Abb. 19:** links: Darstellung der Funktion  $g^{(2)}(t)$  für ein DLS-Experiment an einer Probe des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\phi_{B+C}=0.03$ ,  $\omega_b=0.45$  und einer Messtemperatur  $T_{DLS}=13.0$  °C, ausgewertet für  $q=1.8 \cdot 10^5$   $\text{cm}^{-1}$ . Die durchgezogene Linie ist die Anpassung nach (79) zur Bestimmung von  $\Gamma$ . rechts: Bestimmung der Abfallszeitkonstanten  $\Gamma$  aus der CONTIN-Auswertung und ihrer Amplitude. Im Bereich kleiner  $\Gamma$  wurden von CONTIN keine Amplituden für  $\Gamma$  gefunden.

Die durchgezogene Linie in der Abbildung stellt die Anpassung nach (79) dar, und zeigt, dass der Abfall der Korrelationsfunktion mit nur einem diffusiven Prozess und einer Abfallszeit  $\Gamma_{\max}$  quantitativ beschrieben werden kann. Die automatisierte CONTIN-Auswertung liefert entsprechend eine enge Verteilung um die Abfallszeit  $\Gamma_{\max}=6370$   $\text{s}^{-1}$ , wie aus Abbildung 19 rechts ersichtlich. Unter Ausnutzung der *Stokes-Einstein-Beziehung* (24) ergibt sich damit ein  $r_{h,\text{app}}=9.5$  nm.

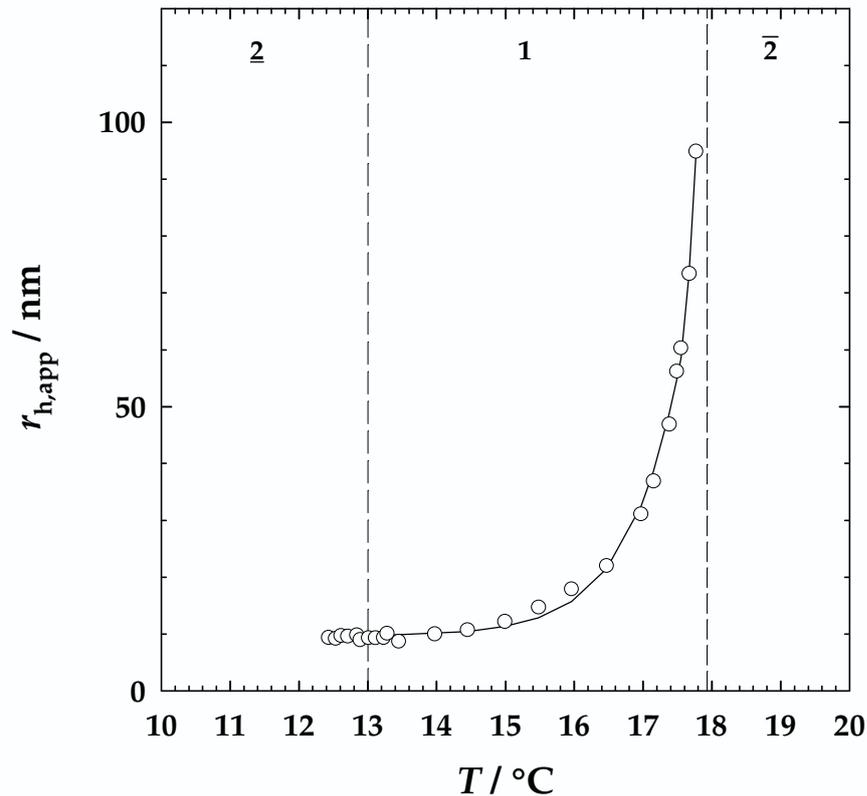
Wird nun bei unveränderter Probenzusammensetzung  $\phi_{B+C}=0.03$  die Messtemperatur auf  $T=17.0$  °C erhöht, so ändert sich die Lage von  $\Gamma_{\max}$  hin zu kleineren Werten ( $\Gamma_{\max}=3660$   $\text{s}^{-1}$ ). Die Form der  $g^{(2)}(t)$ -Kurve ändert sich nicht, sie lässt sich, wie die nachfolgende Abbildung 20 zeigt, wieder quantitativ mit Gleichung (79) beschreiben. Allerdings fällt auf, dass die Verteilung um das Maximum des Peaks  $\Gamma_{\max}$  deutlich breiter wird. Dies könnte auf einen zusätzlichen Diffusionsprozess oder eine höhere Polydispersität der Probe bei höheren Temperaturen zurückzuführen sein.

Dieser Frage sind *Hellweg et al.* [53] nachgegangen. Sie finden auch schon bei verdünnten Proben bei deutlich besserer Auflösung mehrere Abfallszeiten  $\Gamma_{\max}$ , wie sich auch in den Untersuchungen dieser Arbeit bei höher konzentrierten Proben auftreten (vgl. Abbildung 24).



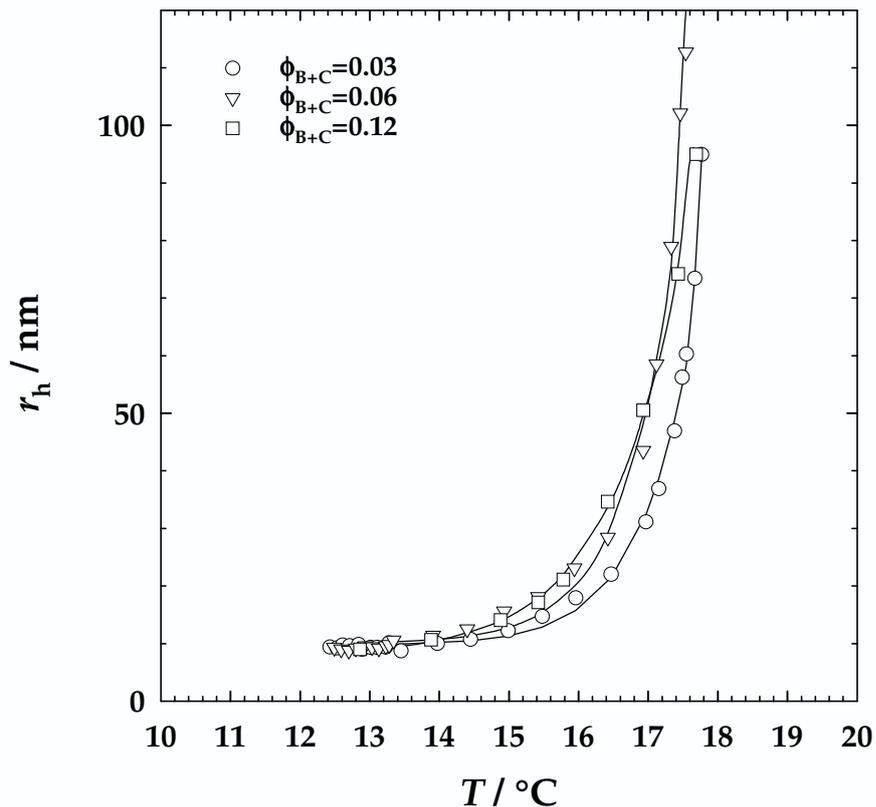
**Abb. 20:** links: Darstellung der Funktion  $g^{(2)}(t)$  für ein DLS-Experiment an einer Probe des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\phi_{\text{B+C}}=0.03$ ,  $\omega_{\text{b}}=0.45$  und einer Messtemperatur  $T_{\text{DLS}}=17.0$  °C, ausgewertet für  $q=1.8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Die durchgezogene Linie ist die Anpassung nach (79) zur Bestimmung von  $\Gamma$ . rechts: Bestimmung der Abfallszeitkonstanten  $\Gamma$  aus der CONTIN-Auswertung und ihrer Amplitude. Im Bereich kleiner  $\Gamma$  wurden von CONTIN keine Amplituden für  $\Gamma$  gefunden.

Dem entsprechend ergibt sich für die temperaturabhängige Entwicklung der mit *Landau-Placzek* (23) und *Stokes-Einstein* (24) berechneten hydrodynamischen Radien in der Probe mit  $\omega_{\text{b}}=0.45$  und  $\phi_{\text{B+C}}=0.03$  das in Abbildung 21 zeigte Verhalten.



**Abb. 21:** Temperaturabhängigkeit des hydrodynamischen Radius einer Mikroemulsionsprobe des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$  und  $\phi_{B+C}=0.03$ . Die abgebildeten Daten finden sich im Tabellenanhang in Tabelle 21.

Bei tiefen Temperaturen nahe der *emulsification failure boundary* findet man einen apparenten hydrodynamischen Radius von knapp unter 10 nm (vgl. Abb. 21). Mit ansteigender Temperatur nimmt  $r_{h,app}$  zunächst leicht und mit Annäherung an die obere Phasengrenze immer stärker zu, so dass an der oberen Phasengrenze  $\bar{2}$  ein Teilchenradius von  $r_{h,app} \approx 100$  nm erreicht wird. Dieser sehr starke Anstieg von  $r_{h,app}$  ist allerdings nicht allein auf das Entstehen von elongierten bzw. zylinderförmigen Strukturen zurückzuführen. Aufgrund der Annäherung an den kritischen Punkt des *closed loops* (s. Abb. 16) treten kritische Fluktuationen auf, deren Korrelationslänge am kritischen Punkt divergiert und somit ebenfalls zu höheren apparenten Teilchenradien beiträgt. Beide Prozesse sind nur schwer voneinander zu trennen, allerdings deutet der Übergang der  $q^2$ -Abhängigkeit in eine  $q^3$ -Abhängigkeit von  $\Gamma$  bei Temperaturen nahe der Phasengrenze auf einen großen Anteil der kritischen Fluktuationen hin.



**Abb. 22:** Vergleichende Übersicht über die Temperaturabhängigkeit der apparenten hydrodynamischen Radien am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$  bei kleinen und mittleren Membranvolumenbrüchen  $\phi_{B+C}$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Phasengrenzen nicht eingezeichnet, sie befinden sich aber in etwa in der Nähe des Anfangs bzw. des Endes der jeweiligen Messpunktreihe. Die Daten finden sich im Anhang in Tabelle 21.

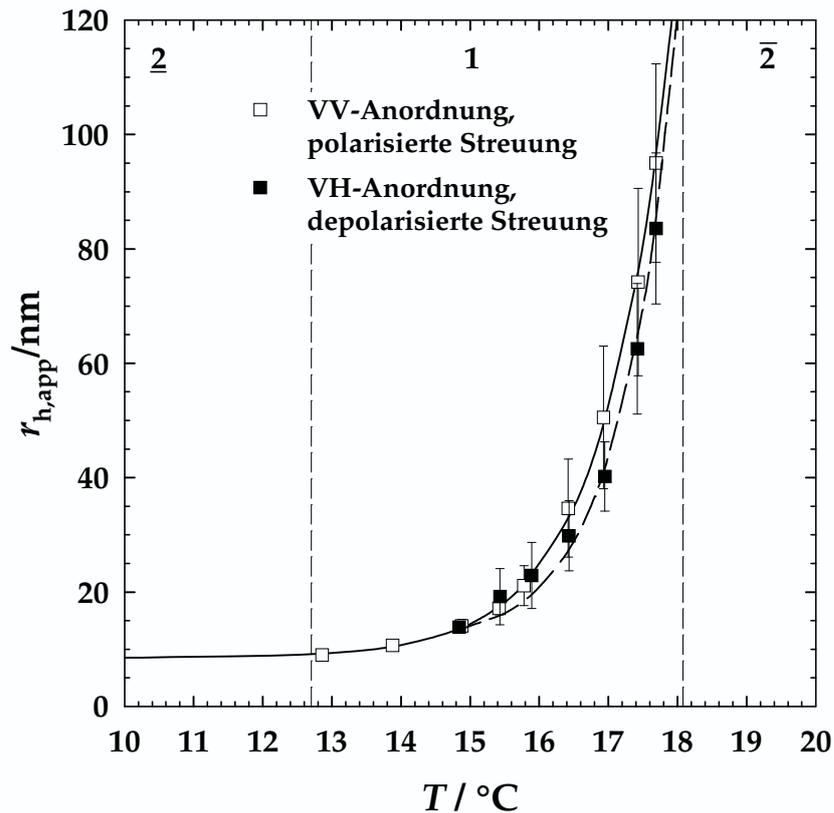
Abbildung 22 zeigt vergleichend die hydrodynamischen Radien für die Proben mit  $\phi_{B+C}=0.03$ , 0.06 und 0.12 als Funktion der Temperatur. Man erkennt, dass die Zunahme von  $r_{h,app}$  beim Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}=0.06$  deutlich stärker ausgeprägt als bei  $\phi_{B+C}=0.03$  ist. Für  $\phi_{B+C}=0.12$  schwächt sich allerdings die Zunahme von  $r_{h,app}$  bei höheren Temperaturen erkennbar ab. Alle drei Proben zeigen jedoch grundsätzlich das gleiche Verhalten. Bei tiefen Temperaturen, nahe der *emulsification failure boundary* der jeweiligen Probe, hat man es mit typischen Radien von etwas unter 10 nm zu tun, die sich bis zum Erreichen der oberen Phasengrenze  $1 \rightarrow \bar{2}$  auf  $r_{h,app} \geq 100$  nm steigern.

Rückschlüsse auf die einsetzende Netzwerkbildung sind möglich, da man ab diesem Konzentrations- und Temperaturbereich das Einsetzen der depolarisierten Lichtstreuung detektieren kann. Diese ist beobachtbar, wenn an der verwendeten Lichtstreuungsanlage der Polarisator, der sich als Analysator vor dem Photomultiplier

befindet zum ersten Polarisator um  $90^\circ$  gedreht wird. In dieser sogenannten VH-Anordnung (Vertikal-Horizontal-Anordnung) mit gekreuzten Polarisatoren können nur depolarisierte Streuteile detektiert werden.

Im Allgemeinen sind kugelförmige Objekte isotrope Streuer und ergeben damit nur polarisierte Streuung, wodurch in der VH-Anordnung keine Lichtstreuintensität detektiert wird. Bei nicht-kugelförmigen Streuern wird beim Streuprozess die Polarisationssebene des Lichts teilweise gedreht, so dass auch depolarisierte Streuung auftritt, die unter gekreuzten Polarisatoren beobachtet werden kann. Die Auswertung solcher Streumessungen ist prinzipiell möglich [163,164] und wurde auch schon erfolgreich in der Praxis angewendet [165]. In dieser Arbeit wird allerdings die Auswertung auf das merkliche Auftreten von depolarisierter Streuung beschränkt, da die depolarisierten Lichtstreuintensitäten nur sehr schwach sind. Sie betragen meist weit unter 1% der polarisierten Streulichtintensität unter vergleichbaren Bedingungen, so dass man um eine ansatzweise auswertbare Autokorrelationsfunktion zu erhalten mehrere Stunden korrelieren müsste.

Somit detektiert man mit dem ersten Auftreten der depolarisierten Lichtstreuung den Übergang von Kugeln zu elongierten Aggregaten, welcher stark mit der bei etwas höheren Temperaturen einsetzenden Netzwerkbildung korreliert. In der folgenden Abbildung 23 ist eine Gegenüberstellung der Ergebnisse aus der Messung der polarisierten Streuung in der VV-Anordnung (Vertikal-Vertikal-Anordnung) gegen die depolarisierte Messungen in der VH-Anordnung für die Probe bei  $\phi_{B+C}=0.12$  und  $\omega_b=0.45$  gezeigt. Die dargestellten Radian wurden sowohl in der VV- als auch in der VH-Anordnung aus der "normalen" Auswertung nach (23) und (24) erhalten.

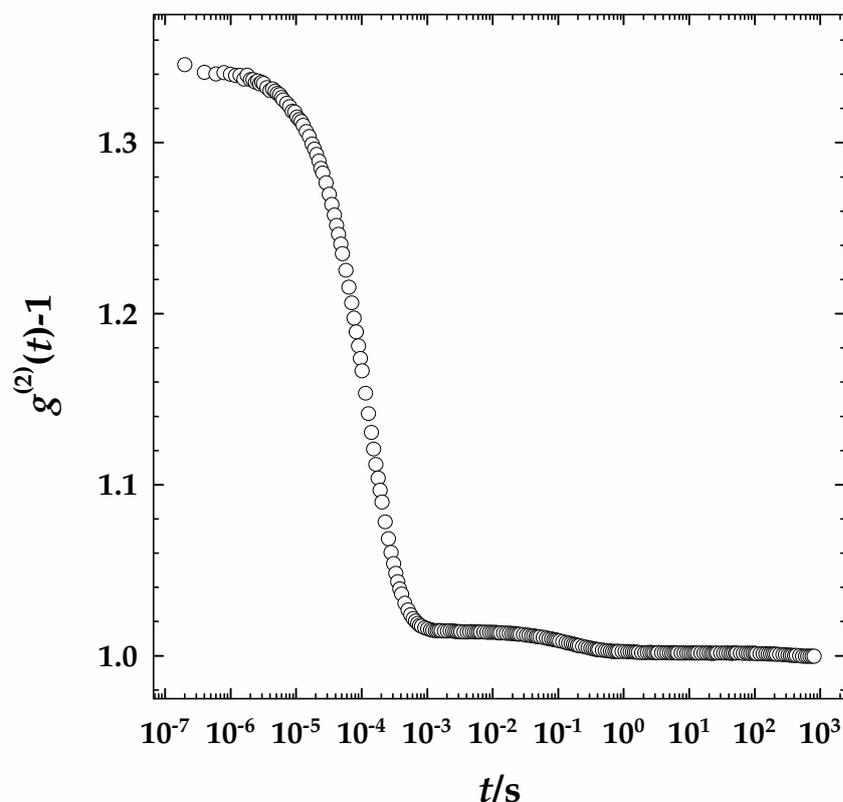


**Abb. 23:** Vergleichende Übersicht über die Temperaturabhängigkeit der apparenten hydrodynamischen Radien am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$  für den Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}=0.12$ . Die weißen Symbole zeigen den zunächst mäßigen, später sehr starken Anstieg der Teilchenradien aus Messungen der polarisierter Streuung, die schwarzen Symbole die ab etwa  $15^\circ\text{C}$  einsetzende depolarisierte Streuung. Die eingezeichnete Fehlerbalken ergeben sich aus Schwankung der Ergebnisse von mindestens drei Einzelmessungen. Die dargestellten Daten können Tab. 22 im Anhang entnommen werden.

Wie in Abbildung 23 zu sehen, konnte ab der mittleren Temperaturregion des Einphasenbereichs ein prinzipiell auswertbarer Anteil an depolarisierter Streulichtintensität detektiert werden. Die dabei erhaltenen Radien sind deutlich kleiner als die bei der VV-Messung erhaltenen, zeigen aber ebenfalls einen Anstieg mit zunehmender Temperatur. Aus dem Auftreten der depolarisierten Streuung ergibt sich für die gezeigte Probe eine Übergangstemperatur von Kugeln zu elongierten Aggregaten von  $T=(15.0\pm 0.5)^\circ\text{C}$ . Wie später im Zusammenhang mit Abbildung 36 gezeigt wird, korreliert diese Temperatur mit dem Minimum in der Öldiffusion.

Da sich aus den Messungen der depolarisierten Streuung ohne erheblichen Aufwand nur qualitative Informationen gewinnen lassen, werden im Folgenden nur die Ergebnisse aus der VV-Anordnung und damit der polarisierten Streuung dargestellt.

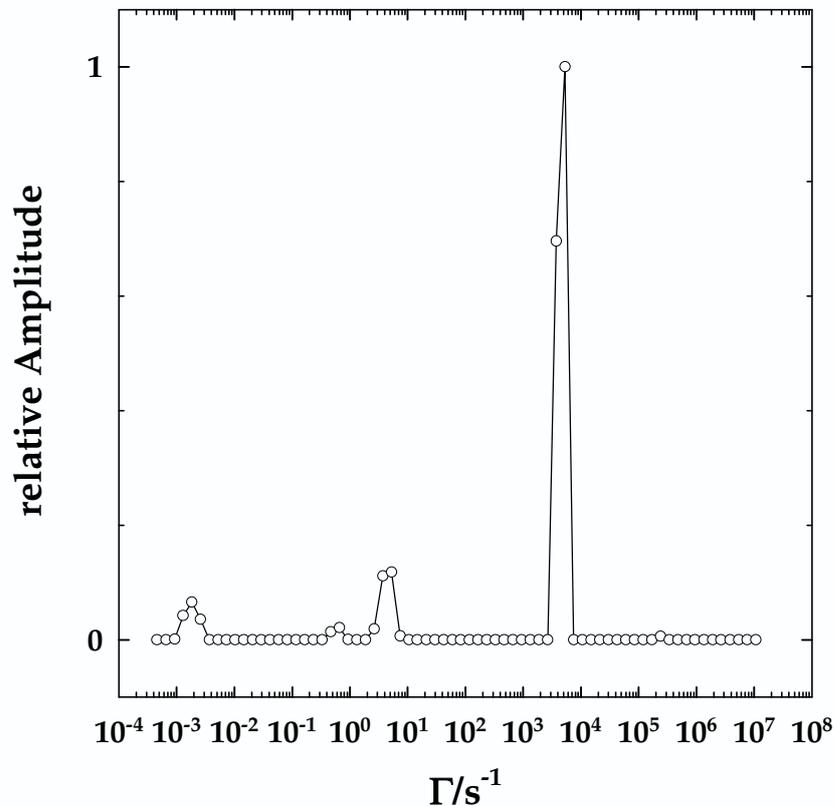
Dabei findet man bei höherem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}=0.48$  und einem  $C_{10}E_4/(C_{10}E_4+n\text{-Oktan})$ -Verhältnis  $\omega_b=0.45$  folgendes Verhalten: In der  $g^{(2)}(t)$ -Funktion treten zahlreiche Wendepunkte auf, was auf das Vorhandensein unterschiedlicher Diffusionsprozesse schließen lässt. In Abbildung 24 ist das Beispiel einer derartigen  $g^{(2)}(t)$ -Funktion für eine Probe mit  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.48$  bei einer Messtemperatur von  $T_{DLS}=16.7$  °C dargestellt. Die Auswertung wird durch zwei Faktoren erschwert; einerseits sind gut vier oder fünf diffusive Prozesse vorhanden, andererseits haben die meisten dieser Prozesse eine sehr kleine Amplitude, so dass insgesamt eine Auswertung solcher Kurven beliebig ungenau ist.



**Abb. 24:** Darstellung der Funktion  $g^{(2)}(t)$  für ein DLS-Experiment an einer Probe des Systems  $H_2O - n\text{-Oktan} - C_{10}E_4$  mit  $\phi_{B+C}=0.48$ ,  $\omega_b=0.45$  und einer Messtemperatur  $T_{DLS}=16.7$  °C, ausgewertet für  $q=1.8 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ .

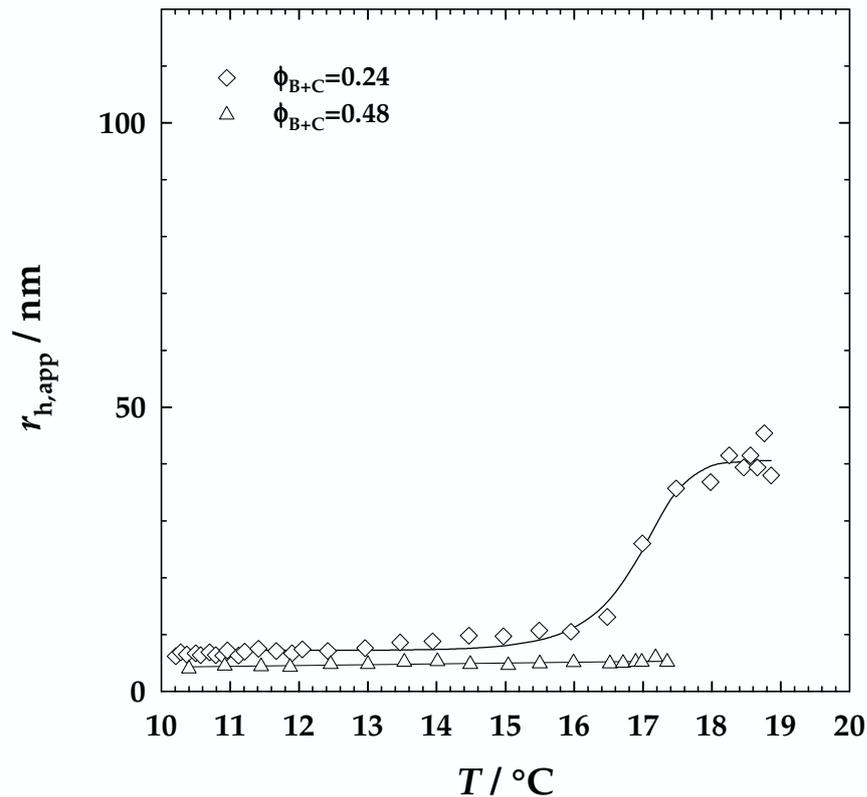
Aus dem in Abbildung 24 gezeigten Verlauf der  $g^{(2)}(t)$ -Kurve ergibt sich konsequenter Weise nach der CONTIN-Auswertung das in Abbildung 25 gezeigte Bild. Auch hier ist bei hohem  $\Gamma$  eine Abfallszeit mit recht hoher Amplitude zu finden, aber bei kleineren  $\Gamma$ -Werten finden sich noch mindestens zwei weitere Amplituden, die nicht ignoriert werden können. Diese kleinen  $\Gamma$ -Werte liefern über die *Landau-*

Placzek-Beziehung  $\Gamma=Dq^2$  kleine Diffusionskoeffizienten, und sind somit eindeutige Hinweise auf das Vorliegen recht großer Strukturelemente.



**Abb. 25:** Bestimmung der Abfallszeitkonstanten  $\Gamma$  aus der CONTIN-Auswertung und ihrer Amplitude für DLS-Experiment an einer Probe des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\phi_{\text{B+C}}=0.48$ ,  $\omega_{\text{b}}=0.45$  und einer Messtemperatur  $T_{\text{DLS}}=16.7\text{ }^\circ\text{C}$ , ausgewertet für  $q=1.8 \cdot 10^5\text{ cm}^{-1}$ . Insgesamt sind mindestens drei unterschiedliche Abfallszeitkonstanten  $\Gamma$  zu berücksichtigen.

Außerdem ist das Verlorengehen der  $q^2$ -Abhängigkeit von  $\Gamma$  bei sämtlichen Peaks ein wichtiger Hinweis darauf, dass man es hier nicht mehr mit Kugelmizellstrukturen zu tun hat. Es liegt die Vermutung nahe, dass hier, bedingt durch das Auftreten nichttranslatorischer Diffusionsbeiträge, das gesamte Auswertungskonzept zusammenbricht. Geht man von länglichen Objekten oder gar Netzwerkstrukturen aus, sind u.a. Rotationsdiffusionsbeiträge zu erwarten, deren Auswertung wegen des enormen Aufwandes hier nicht verfolgt wird. Der grundsätzliche Gang ist in der Literatur [53,100,166,167] beschrieben. Die apparenten hydrodynamischen Radien bei diesen hochkonzentrierten Proben zeigen als Funktion der Temperatur damit einen deutlich anderen Verlauf (s. Abbildung 26).



**Abb. 26:** Vergleichende Übersicht über die Temperaturabhängigkeit der apparenten hydrodynamischen Radien am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$  bei großen Membranvolumenbrüchen  $\phi_{B+C}$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Phasengrenzen nicht eingezeichnet, sie befinden sich aber in etwa in der Nähe des Anfangs bzw. des Endes der jeweiligen Messpunktreihe. Die Daten finden sich im Anhang in Tabelle 21.

Während man für  $\phi_{B+C}=0.24$  mit steigender Temperatur noch einen Anstieg des Teilchenradius  $r_{h,app}$  findet, bricht das Auswertungskonzept nach *Landau-Placzek* und *Stokes-Einstein* für die hochkonzentrierte Probe  $\phi_{B+C}=0.48$  vollständig zusammen.  $r_{h,app}$  bleibt als Funktion der Temperatur praktisch konstant. Die Auswertung der DLS-Daten ist praktisch nicht mehr möglich, da nur uneindeutige Analysen der Korrelationsfunktionen erhalten werden. Es werden eine ganze Reihe von Abfallszeiten  $\Gamma$  ermittelt (vgl. Abb. 25), die unvernünftig stark schwankenden Teilchenradien von 10-10000 nm entsprechen.

Mit Hilfe der dynamische Lichtstreuung konnte gezeigt werden, dass als Funktion der Temperatur für kleinere und mittlere Volumenbrüche  $\phi_{B+C}$  eine starke Zunahme des apparenten hydrodynamischen Radius zu beobachten ist. Der Erhaltenennenswerter depolarisierter Streuteile bei höheren Temperaturen zeigt den Übergang zu elongierten und nachfolgend netzwerkartigen Strukturen an. Insgesamt

ähnelt das hier gefundene Verhalten dem bei *Hellweg et al.* [53] am homologen System  $\text{H}_2\text{O}$  – Dodekan –  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  beschriebenen. Dort wurden schon bei recht kleinen Membranvolumenbrüchen  $\phi_{\text{B+C}}$  mit steigender Temperatur mehrere Diffusionsprozesse, d.h. mehrere Abfallszeiten  $\Gamma$  beobachtet, die auf eine Umwandlung von Kugeln zu Netzwerkstrukturen schließen lassen. Bei größeren Volumenbrüchen  $\phi_{\text{B+C}} \geq 0.24$  bricht das hier eingesetzte Auswertungskonzept zusammen, da der Einfluss des Strukturfaktors auf die erhaltenen Ergebnisse immer stärker wird.

### 3.2.3 NMR-Selbstdiffusion an Mikroemulsionsnetzwerken

Die bisher vorgestellten Mikrostrukturuntersuchungen zum Kugel-Netzwerk-Übergang lassen wegen ihrer Modellbehauptung größtenteils nur die Analyse einfacher, kugelförmiger Strukturen zu und geben daher nur indirekte Hinweise auf Netzwerkstrukturen. Zur modellfreien Untersuchung der Form der Mikrostruktur hat es sich als sinnvoll herausgestellt, die Diffusion der einzelnen Komponenten  $\text{H}_2\text{O}$ , *n*-Oktan und  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  mit Hilfe der PFGSE-NMR zu studieren. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Methoden detektiert diese Methode also die Beweglichkeit der einzelnen Moleküle und damit die Konnektivität der Mikrostruktur. Die in dieser Arbeit gezeigten Experimente zur Selbstdiffusions-NMR wurden in der Zeit von November bis Dezember 1998 am Institut für Physikalische Chemie I, Universität Lund/Schweden unter der Anleitung von *Björn Håkanson* und unter Betreuung von *Dr. Ulf Olsson* durchgeführt. Dieser Forschungsaufenthalt wurde durch ein Stipendium des Deutschen Akademischen Austausch Dienstes (DAAD, Bonn) finanziert.

Dieser Abschnitt baut sich wie folgt auf: Nach einigen einleitenden Überlegungen zur Korrelation von Mikrostruktur und Diffusionskoeffizienten wird zunächst der Gang der Auswertung im konkreten Bezug auf eine verdünnte Tröpfchenmikroemulsion und auf komplex strukturierte Netzwerke dargestellt. Anschließend werden die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten sowie der Einfluss der Probenzusammensetzung untersucht.

### 3.2.3.1 Korrelation zwischen Diffusionskoeffizienten und Mikrostruktur

Im Allgemeinen besteht eine enge Korrelation zwischen der Mikrostruktur einer Mikroemulsion und den Diffusionskoeffizienten der einzelnen Spezies in der Mikroemulsionsprobe. Durch die im PFGSE-NMR-Experiment einzeln bestimmmbaren Diffusionskoeffizienten aller drei Komponenten, Wasser ( $D_A$ ), Öl ( $D_B$ ) und Tensid ( $D_C$ ) ist es daher möglich, die Mikrostruktur zu analysieren. So erwartet man für den Fall der O/W-Mizellen, dass Öl und Tensid ungefähr mit der gleichen Geschwindigkeit diffundieren, da sie sich in einem gemeinsamen Objekt, der Mizelle, und darum nicht unabhängig voneinander bewegen. Die Wassermoleküle werden ebenso wie in reinem Wasser mit  $D_A^0$  diffundieren. Im inversen W/O-Mizellenfall wird genau das umgekehrte Verhalten bezüglich Wasser- und Öldiffusion zu beobachten sein. Im Fall der (nicht hochkonzentrierten) Netzwerke wird die Wasser-Diffusion geringfügig gegenüber der freien Wasser-Diffusion eingeschränkt sein, die Öl-Diffusion sollte hingegen etwas stärker eingeschränkt sein. Für den Netzwerksonderfall der bikontinuierlichen Mikroemulsion mit  $\phi=0.5$  erwartet man vergleichbare Diffusionskoeffizienten von Wasser und Öl. Damit ergeben sich die folgenden Kriterien:

- O/W-Mikroemulsion:  $D_B \approx D_C \ll D_A \approx D_A^0$ ,  
 typische Werte:  $D_B \approx D_C \approx 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ,  $D_A \approx 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- W/O-Mikroemulsion:  $D_A \approx D_C \ll D_B \approx D_B^0$ ,  
 typische Werte:  $D_A \approx D_C \approx 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ,  $D_B \approx 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- Netzwerke:  $D_C < D_B \ll D_A \approx D_A^0$ ,  
 typische Werte:  $D_C < D_B \approx 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ,  $D_A \approx 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- bikontinuierliche  $\mu\text{E}$ :  $D_A \approx D_B$   
 typische Werte:  $D_A \approx D_B \approx 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

Für die Diskussion der hier betrachtenden strukturellen Umwandlung ist eine Untersuchung der absoluten Werte der Diffusionskoeffizienten ratsam [102,168]. Die Umrechnung in relative Diffusionskoeffizienten  $D/D^0$  durch den Bezug auf den Diffusionskoeffizienten der reinen Komponente  $D_i^0$  kann ohnehin nur für Wasser und Öl durchgeführt werden. Für das Tensid kann man entweder einen lateralen

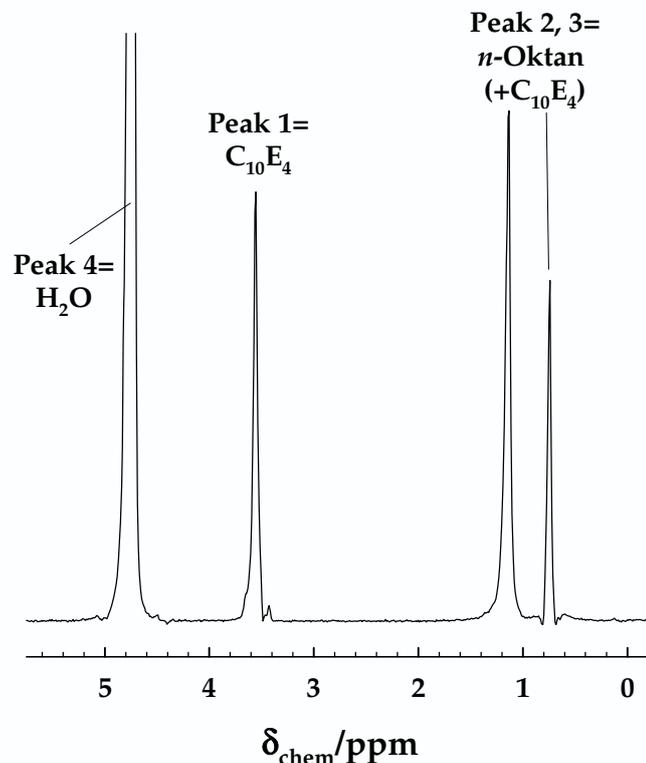
Diffusionskoeffizienten aus Messung an  $C_{12}E_5$  oder einen freien Diffusionskoeffizienten aus Messungen an  $C_8E_4$  [169] abschätzen, was in beiden Fälle eher zu fragwürdigen Ergebnissen führt.

### 3.2.3.2 Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in einer Mikroemulsion

Die Auswertung der PFGSE-NMR-Spektren erfolgt, wie im experimentellen Teil in Kapitel 7.3.7 beschrieben, aus der Intensitätsabnahme der Peaks der einzelnen Substanzen nach

$$\ln \frac{I_{2\tau}}{I_0} = -k \cdot D_i \quad \text{mit} \quad k = \gamma^2 G_z^2 \delta^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right). \quad (25)$$

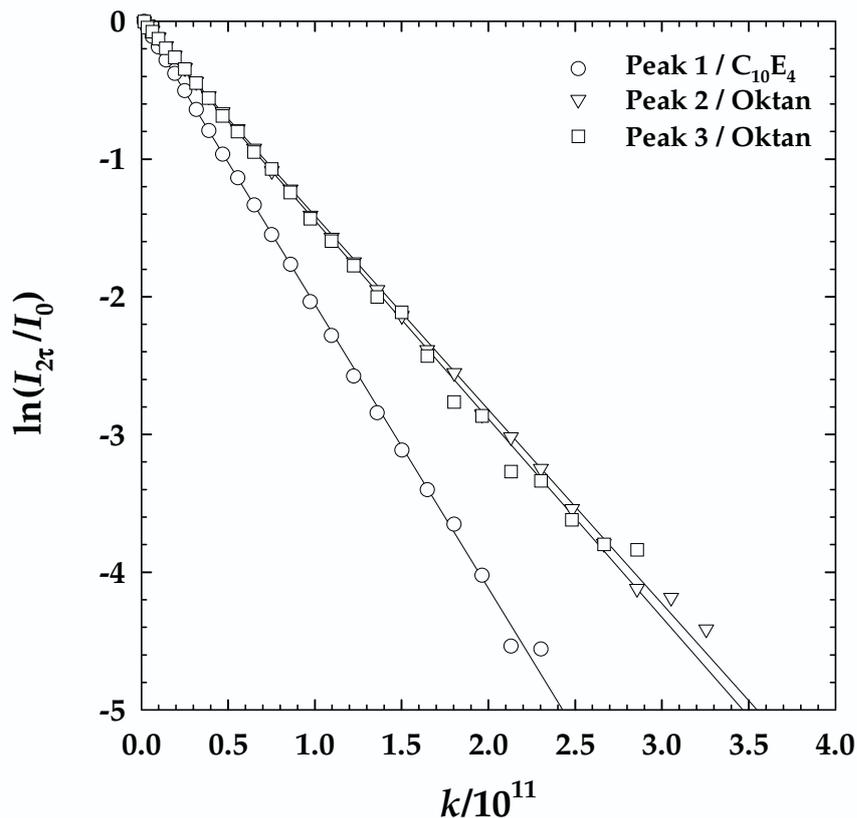
Sie ist ein direktes Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit. Aus (25) ergibt sich bei einer ln-Auftragung der Intensitätsabnahme gegen den experimentellen Parameter  $k$  der Diffusionskoeffizient  $D$  aus der Geradensteigung. Der Einfachheit halber wird dabei das Wasser-Signal im Folgenden als "Peak 4", das reine  $C_{10}E_4$  als "Peak 1", und die beiden Signale, welche in der Hauptsache dem Öl zuzuordnen sind, als "Peak 2" und "Peak 3" bezeichnet. Diese Zuordnung der Signale ist in Abb. 27 noch einmal kurz gezeigt.



**Abb. 27:** Zuordnung der PFGSE-NMR-Signale zu den drei Mikroemulsionskomponenten im 100 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum.

### Diffusion in kugelförmigen O/W-Mikroemulsionen

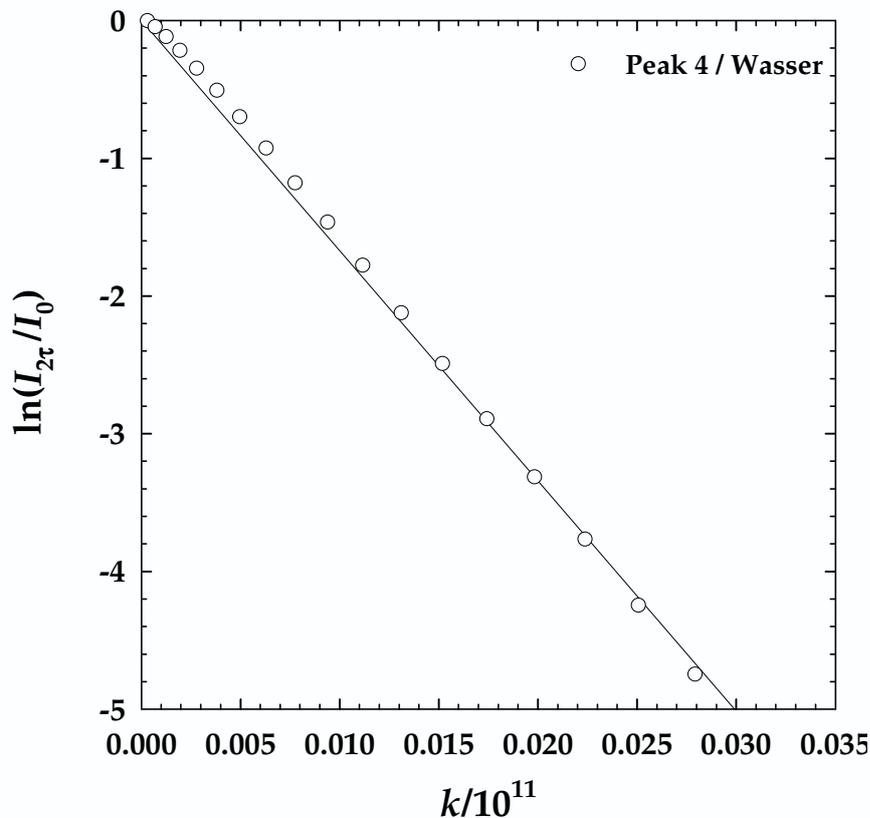
Im Folgenden werden die typischen Intensitätsabnahmen für alle drei Komponenten einer verdünnten kugelförmig strukturierten  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  Mikroemulsion mit  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.03$  bei  $T=17.0\text{ }^\circ\text{C}$  gezeigt. Dabei wurde für die Bestimmung der Öl- und Tensiddiffusion der Parameter  $k$  durch Erhöhung der Pulsdauer  $\delta$  in 30 Schritten um je 1 ms variiert (lies: 1:1:30, d.h. beginnend mit 1 ms, Erhöhung um 1 ms bis zum Endwert 30 ms). Die restlichen Parameter Gradientenstärke  $G_z=0.237\text{ T}\cdot\text{m}^{-1}$  und Zeit zwischen den Pulsen  $\Delta=100\text{ ms}$  blieben konstant. In einfach logarithmischer Darstellung wie in Abbildung 28 ist zu erkennen, wie die Signalarintensität mit wachsendem  $k$ , d.h. längerer Pulsdauer  $\delta$ , abnimmt. Dabei kann der Intensitätsverlust nach (25) durch einen linearen Zusammenhang beschrieben werden.



**Abb. 28:** Auftragung zur Bestimmung der Öl- und Tensiddiffusionskoeffizienten nach (25) aus der Intensitätsabschwächung als Funktion von  $k$ . Die Variation von  $k$  erfolgt durch Änderung von  $\delta$  1:1:30 bei konstanter Gradientenstärke  $G_z=0.237\text{ T}\cdot\text{m}^{-1}$  und Zeit zwischen den Pulsen  $\Delta=100\text{ ms}$ . System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.03$ ,  $T=17.0\text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Bestimmung der Geradensteigungen durch lineare Regression für die drei hier betrachteten Peaks 1, 2 und 3 liefert die folgenden Diffusionskoeffizienten. Die beiden aus Peak 2 und Peak 3 erhaltenen Werte für die Öldiffusion zeigen eine sehr gute Übereinstimmung, für beide wird ein Diffusionskoeffizient  $D_B=(1.42\pm 0.02)\cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  gefunden. Der Diffusionskoeffizient des Tensids liegt mit  $D_C=(2.06\pm 0.02)\cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  etwas höher als der des Öls.

Die Bestimmung des Wasser-Diffusionskoeffizienten  $D_A$  erfolgt bei sehr kleinen Gradienten  $G_z=0.0295 \text{ T}\cdot\text{m}^{-1}$ , langer Diffusionszeit  $\Delta=500 \text{ ms}$  und kurzen Gradientendauern  $\delta 0.5:0.5:10$ , da das Signal durch die schnelle und freie Diffusion des Wasser extrem schnell abfällt. Abbildung 28 zeigt den Intensitätsabfall wieder in einer halblogarithmischen Darstellung, wobei die Anpassung nach (25) einen Diffusionskoeffizienten  $D_A\approx(1.6\pm 0.2)\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  ergibt. Bei genauer Betrachtung dieser Auswertung fällt auf, dass hier leichte Abweichungen vom streng linearen Verhalten nach (25) zu beobachten sind.



**Abb. 29:** Auftragung zur Bestimmung des Wasser-Diffusionskoeffizienten  $D_A$  nach (25) aus der Intensitätsabschwächung als Funktion von  $k$ . Die Variation von  $k$  erfolgt durch Änderung von  $\delta 0.5:0.5:10$  bei konstanter Gradientenstärke  $G_z=0.0295 \text{ T}\cdot\text{m}^{-1}$  und Zeit zwischen den Pulsen  $\Delta=500 \text{ ms}$ . System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.03$ ,  $T=17.0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

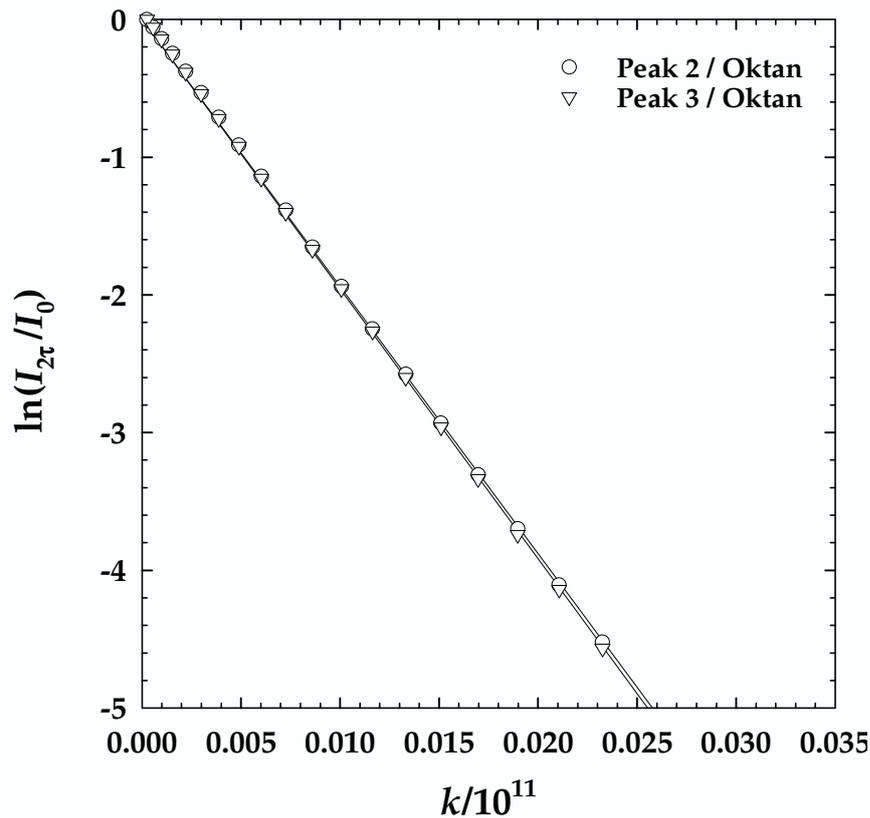
Zur Optimierung der Bestimmung des Wasser-Diffusionskoeffizienten wären Messungen mit  $D_2O/H_2O$ -Mischungen möglich gewesen, dieser Weg wurde aber aus Zeitgründen nicht weiter verfolgt. Darüber hinaus, so wird im Folgenden gezeigt, reichen die Messung von  $D_B$  und  $D_C$  prinzipiell vollkommen aus, um zwischen diskreten O/W- und konnektiven Netzwerkstrukturen zu unterscheiden. Eine exakte  $D_A$ -Bestimmung ist eigentlich nur bei Systemen erforderlich, bei denen die Tensiddiffusion nicht gut messbar ist, z.B. bei quaternären oder höheren Systemen [5]. Die dort verwendeten Substanzen haben häufig eine zu ähnliche chemische Verschiebung, um sie vernünftig unterscheiden zu können.

Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten für dieses Experiment sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tab. 1:** Diffusionskoeffizienten aus Abb. 28 und 29 für das System  $H_2O - n\text{-Oktan} - C_{10}E_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.03$ ,  $T=17.0\text{ }^\circ\text{C}$ .

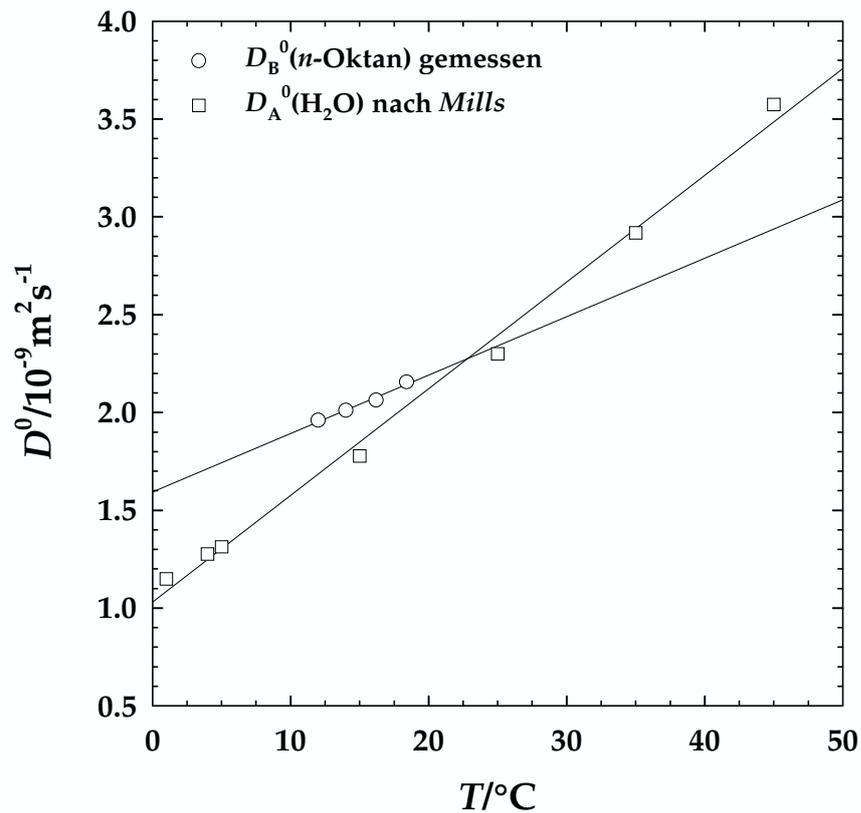
	$\frac{D_A}{10^{-11}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}}$
Peak 1	--	--	2.06
Peak 2	--	1.41	--
Peak 3	--	1.44	--
Peak 4	160	--	--

Um Aussagen über die Mikrostruktur der Mikroemulsion machen zu können, kann man entweder die Absolutwerte der Diffusionskoeffizienten relativ zueinander diskutieren oder sie alternativ mit den Werten der reinen Komponenten  $D_i^0$  vergleichen. Im Folgenden wird exemplarisch der zweite Weg beschritten. Für  $D^0(H_2O)$  existieren verlässliche Literaturdaten [170], für  $n\text{-Oktan}$  wurden eigene, temperaturabhängige Messungen zur Bestimmung von  $D^0(n\text{-Oktan})$  durchgeführt, da man für  $D_B^0$  von  $n\text{-Oktan}$  in der Literatur [171,172] leider keine zuverlässigen Daten findet, die die Temperaturabhängigkeit beschreiben. Die folgende Abbildung 30 zeigt exemplarisch die Auswertung einer Messung von reinem  $n\text{-Oktan}$  bei  $T=14.0\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Abb. 30:** Auftragung zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten  $D^0$  von reinem  $n$ -Oktan nach (25) aus der Intensitätsabschwächung als Funktion von  $k$ . Die Variation von  $k$  erfolgt durch Änderung von  $\delta$  1:1:20 bei konstanter Gradientenstärke  $G_z=0.0295 \text{ T}\cdot\text{m}^{-1}$  und Zeit zwischen den Pulsen  $\Delta=100 \text{ ms}$ ,  $T=14.0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Auswertung der beiden Peaks des  $n$ -Oktans (vgl. Abb. 100) ergibt einen Diffusionskoeffizienten von  $D_B^0=(1.95\pm 0.05)\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Aus den Messungen von  $D_B^0$  bei unterschiedlichen Temperaturen kann die Temperaturabhängigkeit bestimmt werden. Abbildung 31 zeigt diesen Temperaturgang des Öldiffusionskoeffizienten  $D_B^0$  und den des Wasserdiffusionskoeffizienten  $D_A^0$  nach Mills [170] in einem Vergleich. Man kann der Abbildung entnehmen, dass  $D_A^0$  mit steigender Temperatur deutlich stärker zunimmt als  $D_B^0$ . Bei tiefen Temperaturen ( $T<22 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ist  $D_A^0 < D_B^0$ , bei  $T>22 \text{ }^\circ\text{C}$  findet man, dass die Wasserdiffusion schneller als die des Öls ist.



**Abb. 31:** Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten  $D^0$  der reinen Komponenten  $n$ -Oktan (gemessen) und  $\text{H}_2\text{O}$  (nach Mills [170]). Die Daten finden sich in Tabelle 23 im Anhang.

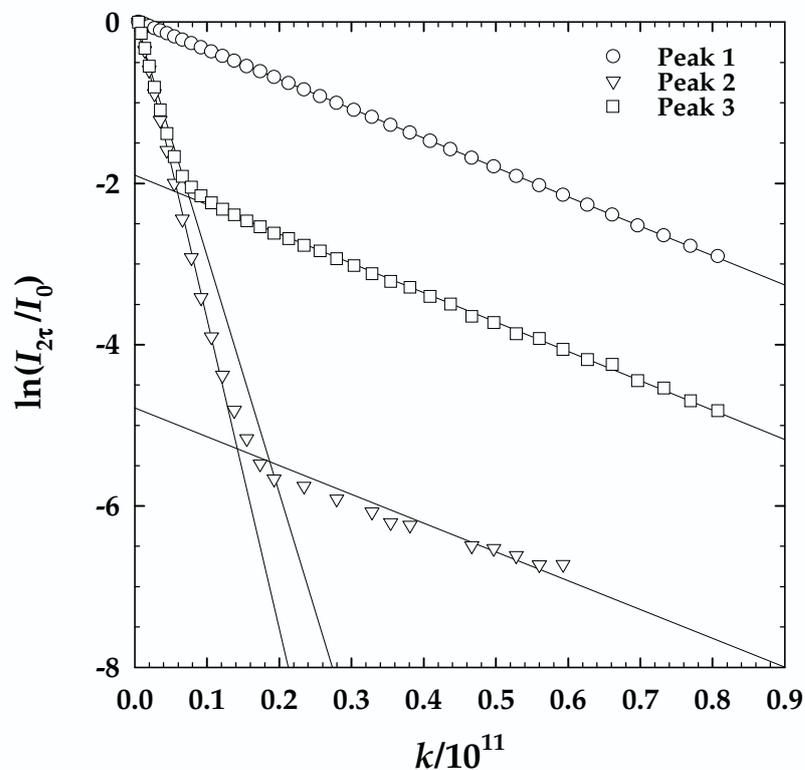
Der Vergleich der Diffusionskoeffizienten der Mikroemulsionsprobe  $D_A$ ,  $D_B$  und  $D_C$  untereinander sowie mit denen der reinen Substanzen zeigt, dass es sich im betrachteten Fall um die Mikrostruktur einer O/W-Mikroemulsion handelt. Die Diffusionskoeffizienten stehen im Verhältnis  $D_B \approx D_C \ll D_A \approx D_A^0$ . Öl und Tensid diffundieren zusammen in einer Tröpfchenstruktur, während der große Diffusionskoeffizient von Wasser dessen ungehinderte Diffusion anzeigt.

Die Ursache dafür, dass  $D_C$  geringfügig aber systematisch größer als  $D_B$  ist, ist wahrscheinlich der Beitrag von monomer gelöstem Tensid, dessen Moleküle zwar von kleiner Anzahl sind, aber recht schnell diffundieren werden,  $D_{C,\text{mon}}^0 \approx 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Außerdem sind weitere, schnelle Beiträge durch den Austausch dieser Monomere mit den in der Grenzschicht gebundenen Tensidmolekülen nicht auszuschließen.

## Diffusion in Netzwerken – Komplexe Signalanalyse

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf sehr stark verdünnte, kugelförmig strukturierte Mikroemulsionsproben. Nun soll untersucht werden, wie sich stärker konzentrierte Proben verhalten.

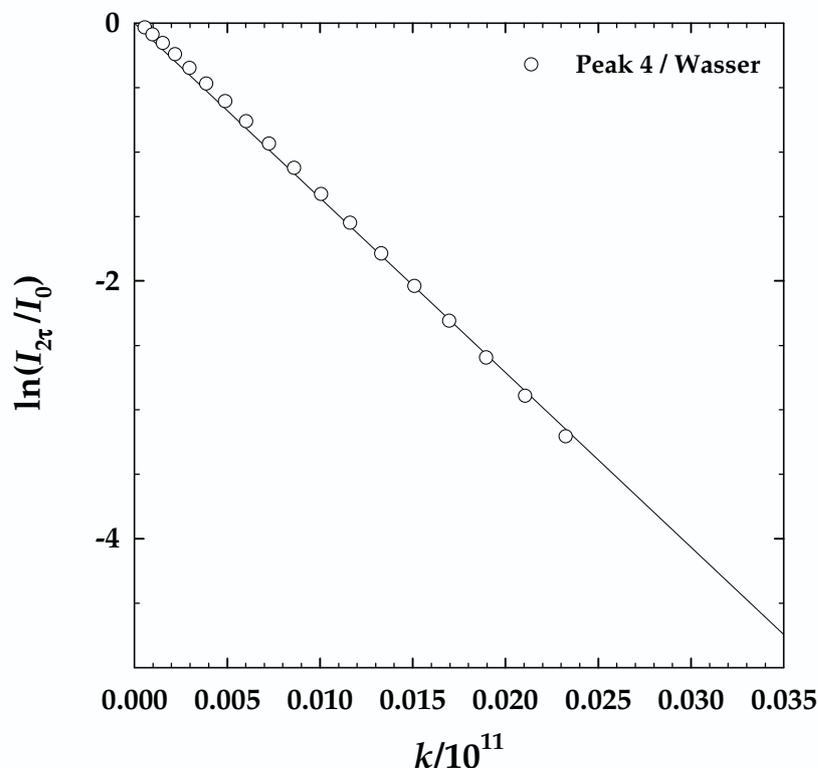
Unter normalen Umständen kann man aus einem Peak nur Informationen über die Diffusion einer einzigen Spezies gewinnen. Bestimmte experimentelle Umstände, wie hier die hohe  $\phi_{B+C}$ -Konzentration, erlauben es aber, auch die Diffusion zweier Komponenten aus einem Signal zu bestimmen. In dieser Arbeit ist für einige Experimente die simultane Bestimmung von  $D_B$  und  $D_C$  aus Peak 2 und 3 gelungen, die, wie oben gezeigt, normalerweise zur Bestimmung der Öldiffusion dienen.



**Abb. 32:** Auftragung zur Bestimmung der Öl- und Tensiddiffusionskoeffizienten nach (25) aus der Intensitätsabschwächung als Funktion von  $k$ . Der Intensitätsabfall von Peak 2 und 3 zeigt zwei lineare Bereiche. Die Variation von  $k$  erfolgt durch Änderung von  $\delta$  0.75:0.75:30 bei konstanter Gradientenstärke  $G_z=0.118 \text{ T}\cdot\text{m}^{-1}$  und Zeit zwischen den Pulsen  $\Delta=100 \text{ ms}$ . System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.48$ ,  $T=18.8 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Der in Abb. 32 gezeigte Verlauf der Intensitätsabnahme hat für Peak 1 den gewohnten, linearen Verlauf. Aus ihm kann man  $D_C=(3.64\pm 0.02)\cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  ermitteln. Bei der Analyse der Peaks 2 und 3 hat man es diesmal mit zwei linearen Bereichen zu

tun. Der aus dem ersten linearen Bereich mit Nulldurchgang ermittelte Diffusionskoeffizient ist sehr groß und entspricht  $D_B=(33.9\pm 4.5)\cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Der zweite Diffusionskoeffizient ist mit  $D_C=(3.61\pm 0.04)\cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  gut eine Größenordnung kleiner. Er entspricht, wie man dem parallelen Verlauf der drei Geraden im höheren  $k$ -Bereich erkennen kann, dem des Tensids. Demnach ist die Diffusion des Öls in dem betrachteten Fall gut zehnmal schneller als die des Tensids. Wie bereits oben erwähnt, setzt sich die Signalintensität der Peaks 2 und 3 aus Öl- und Tensiddiffusion zusammen. Im Fall verdünnter Kugelmikroemulsionen wird, bedingt durch die gleichschnelle Diffusion der beiden Komponenten, nur ein Diffusionskoeffizient, nämlich  $D_B$  beobachtet. Diffundiert in Netzwerkstrukturen das Öl nun wesentlich schneller als das Tensid, können aus Peak 2 und 3 beide Substanzen bestimmt werden. Die schnelle Diffusion des Öls bewirkt einen rapiden Intensitätsverlust für den Ölpeak. Ist das Öl erst einmal "weggepulst", wird die verbleibende Restintensität der Peaks 2 und 3 durch die hydrophobe Kette des Tensids bestimmt, so dass man seine Diffusion untersuchen kann, wobei sich hier Peak 3 besonders gut eignet. Bei der Untersuchung der Wasser-Diffusion zeigen sich keine Auffälligkeiten:



**Abb. 33:** Auftragung zur Bestimmung des Wasser-Diffusionskoeffizienten nach (25) aus der Intensitätsabschwächung als Funktion von  $k$ . Die Variation von  $k$  erfolgt durch Änderung von  $\delta$  0.5:0.5:10 bei konstanter Gradientenstärke  $G_z=0.0295 \text{ T}\cdot\text{m}^{-1}$  und Zeit zwischen den Pulsen  $\Delta=500 \text{ ms}$ . System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.48$ ,  $T=18.8 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Diffusionskoeffizienten der Probe bei  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.48$  und  $T=18.8$  °C sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Danach ergibt sich folgendes Bild:

**Tab. 2:** Diffusionskoeffizienten aus Abb. 32 und 33 für das System  $H_2O - n\text{-Oktan} - C_{10}E_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.48$ ,  $T=18.8$  °C.

	$\frac{D_A}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$
Peak 1	--	--	3.64
Peak 2	--	38.3	3.57
Peak 3	--	29.4	3.64
Peak 4	135	--	--

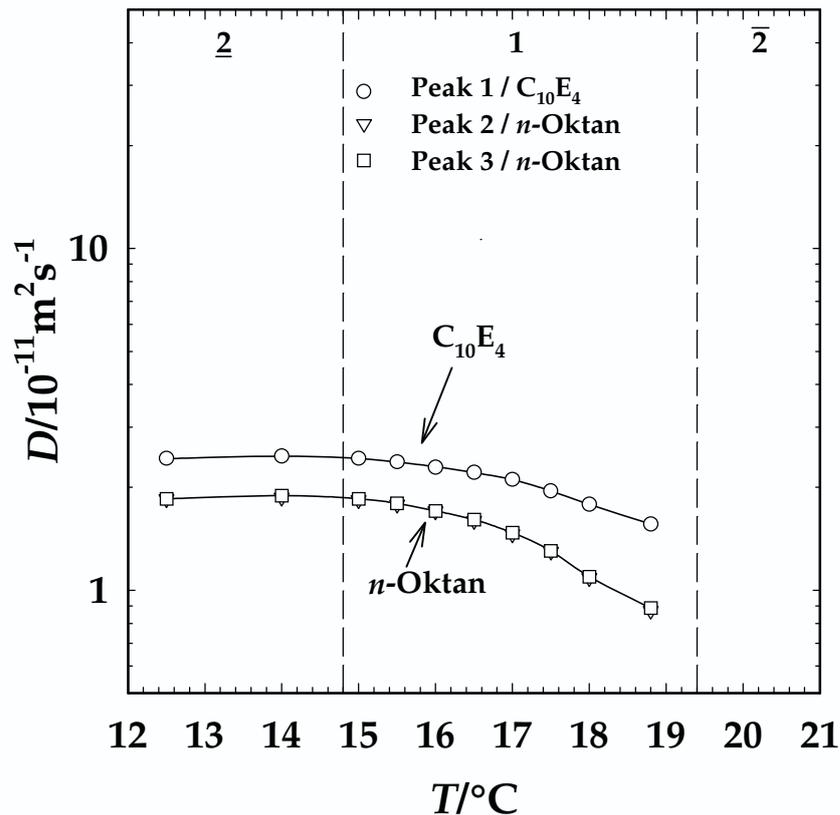
$D_A=1.35 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  liegt in der Größenordnung des Diffusionskoeffizienten von freiem Wasser  $D_A^0$  und nur unwesentlich unter dem in der verdünnten Tröpfchenmikroemulsion gefundenen Wert. Hingegen ist der Tensiddiffusionskoeffizient in der konzentrierten Probe mit etwa  $D_C=3.6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  um gut 50% größer, was hauptsächlich auf die höhere Messtemperatur zurückzuführen ist. Die signifikanteste Änderung kann man an  $D_B$  festmachen. In der verdünnten Probe  $\phi_{B+C}=0.03$  waren  $D_B \approx D_C$ , hier bei  $\phi_{B+C}=0.48$  ist die Diffusion des Öls fast zehnmal schneller als die des Tensids, d.h.  $D_C \cdot 10 \approx D_B$ . Diese Konstellation der Diffusionskoeffizienten korreliert anschaulich mit dem Vorliegen einer Netzwerkstruktur, wie sie in der rechten Hälfte von Abb. 37 schematisch dargestellt wird. Die Tensidmoleküle bilden eine netzwerkartige Struktur aus, in der das Öl über einen relativen weiten Weg frei diffundieren kann. Die Tensidmoleküle sind in ihrer Beweglichkeit relativ eingeschränkt. Deswegen erhält man hier für  $D_C$  und  $D_B$  stark unterschiedliche Werte.

### 3.2.3.3 Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten

Nachdem die prinzipiell beobachtbaren Phänomene in den unterschiedlichen Konzentrationsbereichen beschrieben sind, sollen nun der isoplethe, temperaturabhängige Kugel-Netzwerk-Übergang untersucht werden. Dazu wurden in Lund zwei Serien mit den  $C_{10}E_4/(C_{10}E_4+n\text{-Oktan})$ -Verhältnissen  $\omega_b=0.33$  und  $\omega_b=0.45$  sowie fünf verschiedenen Membranzumensbrüchen  $\phi_{B+C}$  angesetzt und die Diffusionskoeffizienten als Funktion der Temperatur bestimmt. Die folgenden Abbildungen zeigen die hierbei aus den Peaks 1-3 erhaltenen Diffusionskoeffizienten  $D_B$  und  $D_C$  der Serie

mit konstantem  $\omega_b=0.45$ , anhand derer die beobachteten Trends als Funktion von  $\phi_{B+C}$  diskutiert werden.

Bei sehr kleinem  $\phi_{B+C}=0.03$  nehmen die Diffusionskoeffizienten von Öl und Tensid,  $D_B$  und  $D_C$ , in gleichen Maße mit zunehmender Temperatur ab (vgl. Abb. 34). Beide Spezies diffundieren also langsamer, wobei  $D_C$  aus den bereits oben diskutierten Gründen geringfügig größer als  $D_B$  ist.

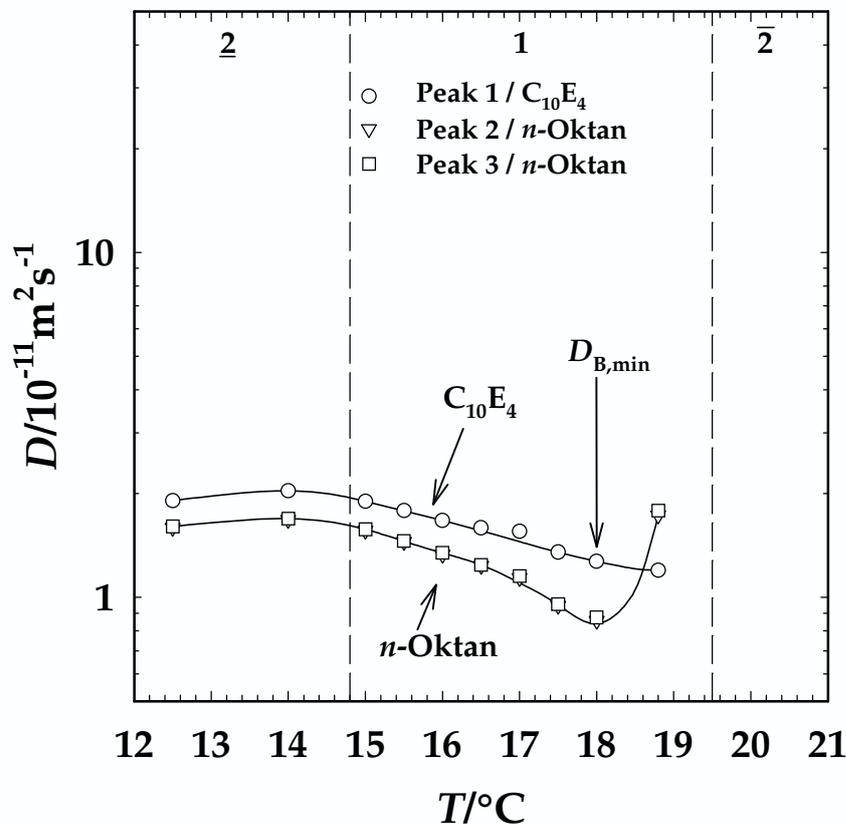


**Abb. 34:** Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von  $n$ -Oktan ( $D_B$ , weiße Quadrate, nach unten zeigenden Dreiecke) und  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  ( $D_C$ , weiße Kreise) im System  $\text{H}_2\text{O} - n$ -Oktan -  $\text{C}_{10}\text{E}_4$   $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.03$ . Die dargestellten Daten finden sich im Tabellenanhang in Tabelle 24.

Anschaulich legt dies ein Anwachsen der Mikroemulsionströpfchen mit steigender Temperatur bei Annäherung an die obere Phasengrenze nahe. Unterkühlt man die Probe unter die *emulsification failure boundary*, so findet man O/W-Tröpfchen mit konstanter Größe.

Verdoppelt man nun  $\phi_{B+C}$  auf  $\phi_{B+C}=0.06$ , so findet man, wie in Abbildung 35 dargestellt, im unteren und mittleren Temperaturbereich ein größtenteils analoges Verhalten zur Probe mit  $\phi_{B+C}=0.06$ ,  $D_B$  und  $D_C$  nehmen mit steigender Temperatur ab. Bei Annäherung an die obere Phasengrenze ist dann allerdings eine signifikante

Änderung des Verhaltens festzustellen. Etwa  $1.5\text{ °C}$  vor dem Übergang  $1 \rightarrow \bar{2}$  durchläuft  $D_B$  ein Minimum ( $D_{B,\min}$ ) und beginnt anschließend stark anzusteigen, während  $D_C$  weiterhin abnimmt.

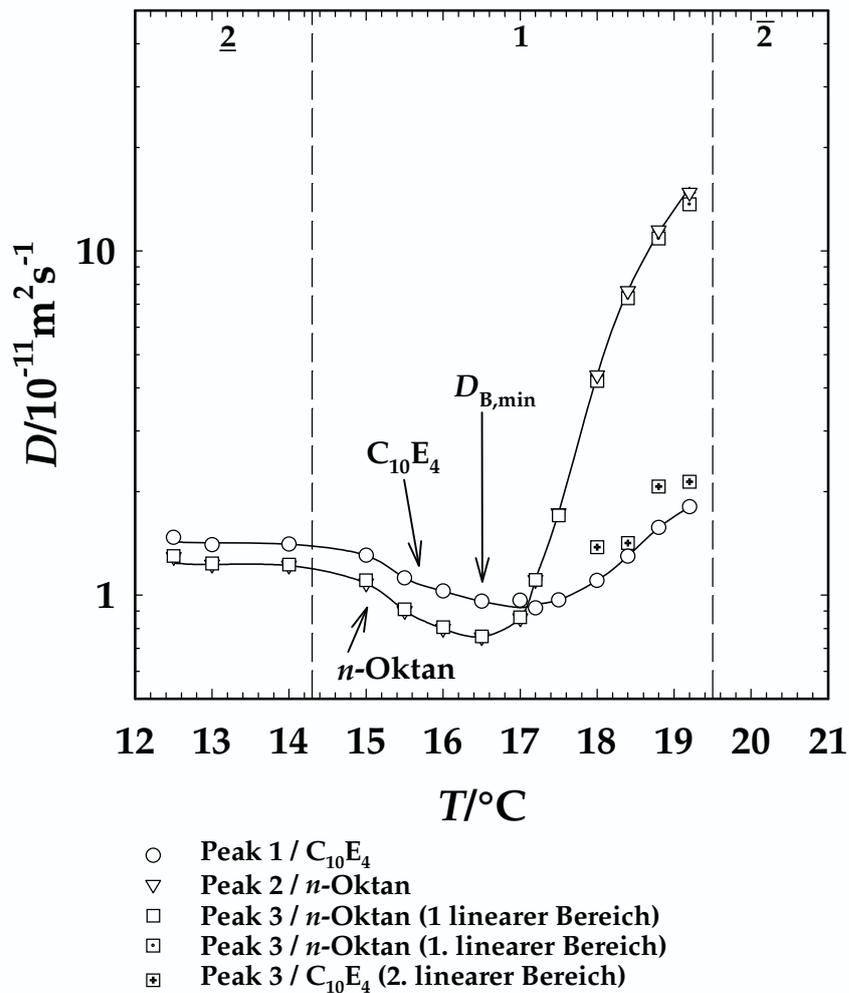


**Abb. 35:** Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von  $n$ -Oktan ( $D_B$ , weiße Quadrate, nach unten zeigenden Dreiecke) und  $C_{10}E_4$  ( $D_C$ , weiße Kreise) im System  $H_2O - n\text{-Oktan} - C_{10}E_4$   $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.06$ .  $D_{B,\min}$  markiert das Minimum des Öldiffusionskoeffizienten, kurz danach diffundiert das Öl schneller als das Tensid. Die dargestellten Daten finden sich im Tabellenanhang in Tabelle 25.

Demnach findet man auch hier bei tiefen und mittleren Temperaturen zunächst das Wachstum der diskreten O/W-Mikroemulsionströpfchen, welches bei höheren Temperaturen in die Bildung von stark elongierten Strukturen übergeht. In diesen kann sich das Öl etwas freier bewegen, woraus ein Ansteigen von  $D_B$  resultiert.

Eine abermalige Verdopplung des dispergierten Volumenbruchs auf  $\phi_{B+C}=0.12$  bewirkt eine Verstärkung der eben gemachten Beobachtungen. Abbildung 36 zeigt, dass man bei tiefen Temperaturen nahe der *emulsification failure boundary* noch Hinweise auf ein Anwachsen der diskreten Aggregate findet. Schon knapp  $2\text{ °C}$  über der *emulsification failure boundary* lässt sich ein Minimum in der Öldiffusion  $D_{B,\min}$  beobachten, wonach dann  $D_B$  zunimmt, während  $D_C$  erst merklich später und auch

weniger stark zu steigen beginnt. Kurz vor dem Erreichen der Phasengrenze  $1 \rightarrow \bar{2}$  ist die Diffusion des Öls gut zehnmal schneller als die des Tensids, d.h.  $D_C \cdot 10 \approx D_B$ . Dies belegt eine relative starke Ausprägung des Netzwerkcharakters. Damit kann bei diesem Volumenbruch der Übergang von diskreten O/W-Mikroemulsionströpfchen zu ölkontinuierlichen, netzwerkartigen Strukturen durch die Änderungen der Diffusionskoeffizienten verfolgt werden.

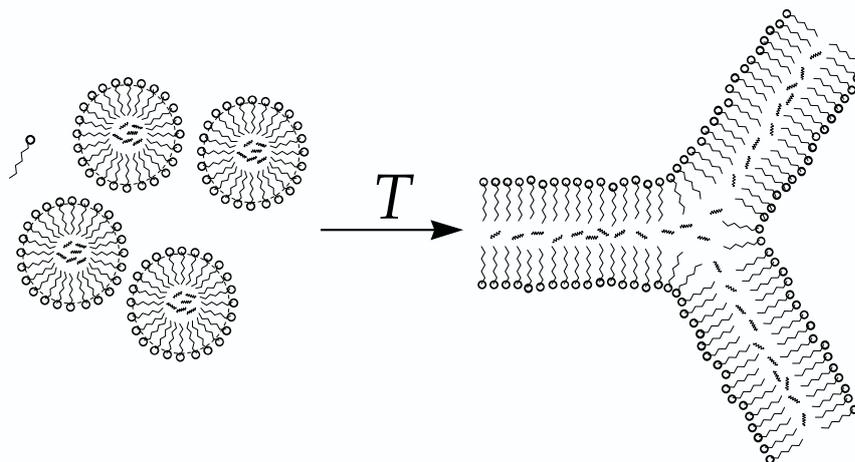


**Abb. 36:** Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von  $n$ -Okтан ( $D_B$ , weiße Quadrate, nach unten zeigenden Dreiecke) und  $C_{10}E_4$  ( $D_C$ , weiße Kreise und gekreuzte Quadrate) im System  $H_2O - n$ -Okтан -  $C_{10}E_4$   $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.12$ .  $D_{B,min}$  markiert das Minimum des Öldiffusionskoeffizienten, kurz danach diffundiert das Öl schneller als das Tensid. Die dargestellten Daten finden sich im Tabellenanhang in Tabelle 26.

Da das Öl erheblich schneller als das Tensid diffundiert, ist in diesem hohen Temperatur- und Konzentrationsbereich auch die Doppelauswertung des Alkankettensignals Peak 3 möglich. Die aus den beiden linearen Bereichen der Auftragung  $\ln(I_{2\tau}/I_0)$  gegen  $k$  (vgl. Abb. 32) ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung

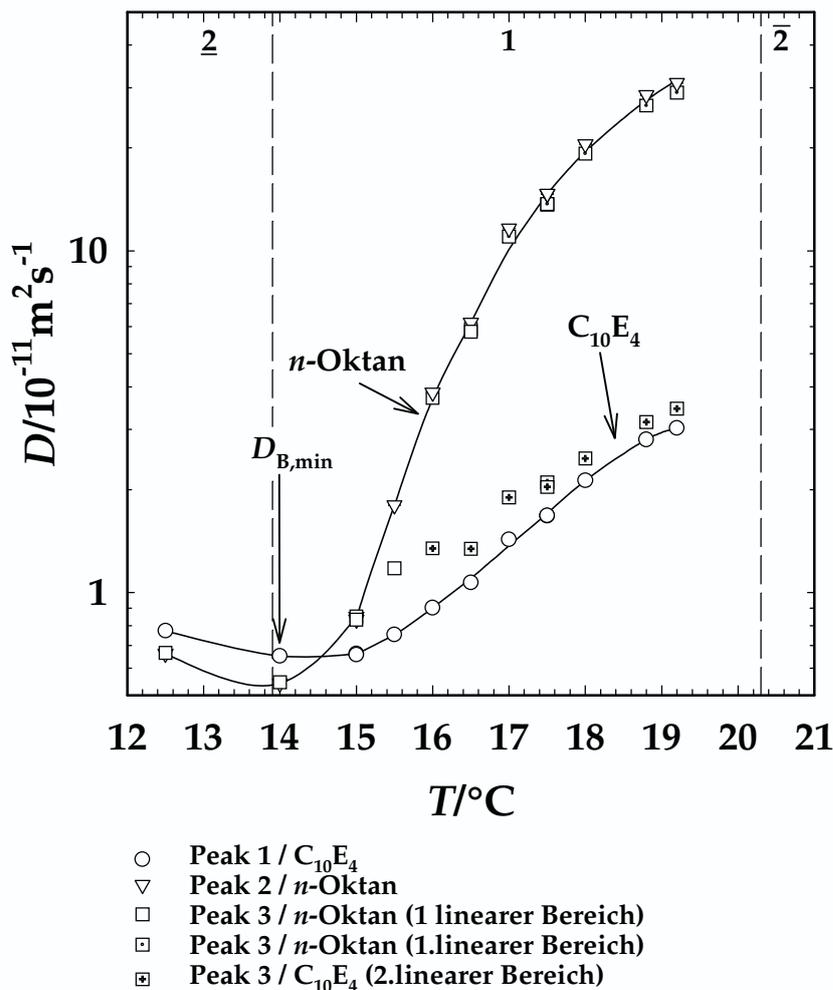
36 durch gepunktete ( $D_B$ ) und gekreuzte ( $D_C$ ) Quadrate dargestellt. Während die Übereinstimmung der Ergebnisse für  $D_B$  aus Peak 2 und 3 sehr gut ist, weichen die Werte für  $D_C$  aus Peak 1 und Peak 3 systematisch voneinander ab. Dies ist hauptsächlich dadurch bedingt, dass bei der Analyse von Peak 3 quasi von Hand der Bereich für die Regression gewählt wird.

Die Deutung des in Abbildung 36 dargestellt Verhaltens ist in Abbildung 37 schematisch dargestellt. Bei niedriger Temperatur liegen hauptsächlich kugelförmige, diskrete O/W-Mizellen vor. Daneben ist ein sehr kleiner Teil des Tensids monomer gelöst. Dieser Zustand wird vom linken Teil der Abbildung 37 wiedergegeben. Eine Erhöhung der Temperatur lässt die Mizellen zunächst größer werden, wobei sie sich ellipsoidal deformieren. Bei weiterer  $T$ -Erhöhung, d.h. vor dem Erreichen der Phasengrenze  $1 \rightarrow \bar{2}$  werden die Strukturen immer zylinderförmiger, bis dann die rechts dargestellte Netzwerkstruktur entsteht.



**Abb. 37:** Schematische Darstellung der temperaturbedingten Umwandlung von diskreten O/W-Mikroemulsionströpfchen in eine Netzwerkstruktur. Die Tensidmoleküle werden durch die hydrophilen Köpfe und ihre lipophilen Schwänze symbolisiert, das  $n$ -Oktan durch die Kettenmoleküle.

Die weitere Verdopplung auf  $\phi_{B+C}=0.24$  lässt den Bereich, in dem  $D_B$  und  $D_C$  ein vergleichbares Verhalten zeigen auf einen sehr kleinen Temperaturbereich knapp über der *emulsification failure boundary* zusammenschrumpfen (vgl. Abb. 38).

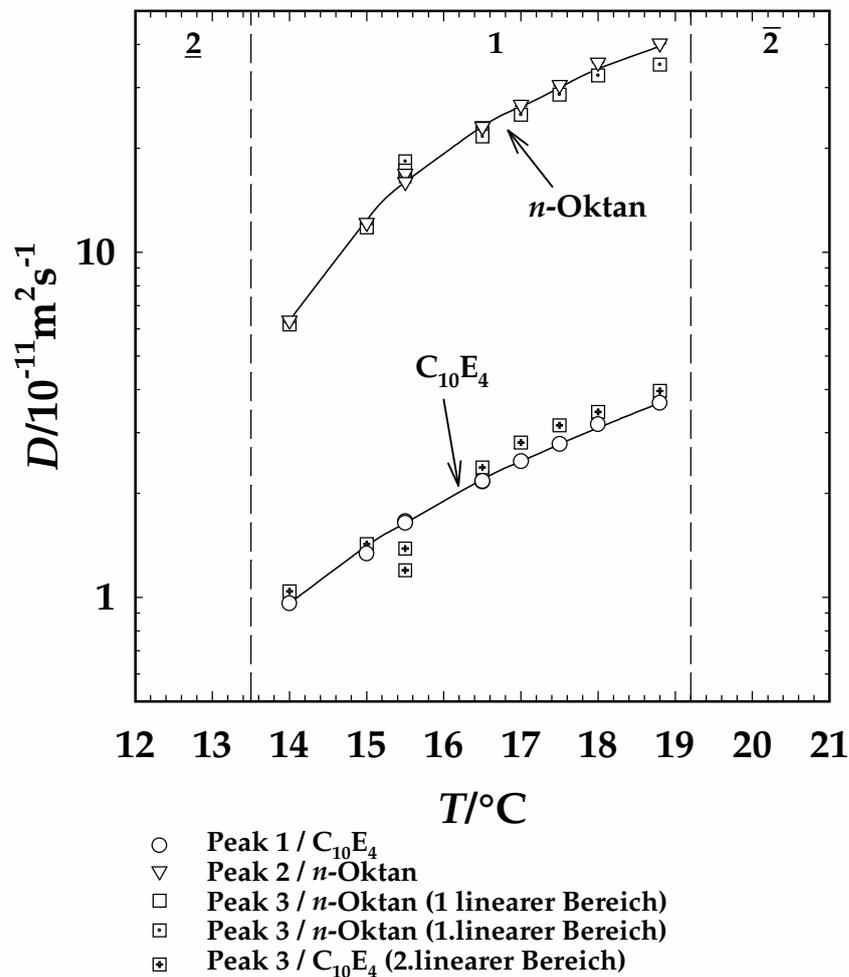


**Abb. 38:** Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von  $n$ -Oktan ( $D_B$ , weiße Quadrate, nach unten zeigenden Dreiecke) und  $C_{10}E_4$  ( $D_C$ , weiße Kreise und gekreuzte Quadrate) im System  $H_2O - n\text{-Oktan} - C_{10}E_4$   $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.24$ .  $D_{B,\min}$  markiert das Minimum des Öldiffusionskoeffizienten, kurz danach diffundiert das Öl schneller als das Tensid. Die dargestellten Daten finden sich im Tabellenanhang in Tabelle 27.

Schon unmittelbar nach der *emulsification failure boundary*-Temperatur durchläuft der Öldiffusionskoeffizient sein Minimum  $D_{B,\min}$ , um dann mit weiter steigender Temperatur stark zuzunehmen. Mit leichter Verzögerung nimmt dann auch  $D_C$  zu. Man findet auch hier, dass kurz vor dem Erreichen der oberen Phasengrenztemperatur  $D_B \gg D_C$  ist. Somit dehnt sich für diese Probe der Netzwerkbereich nahezu über den gesamten einphasigen Bereich aus.

Eine weitere Konzentrationserhöhung auf  $\phi_{B+C}=0.48$  bewirkt eine konsequente Fortsetzung der bisher beschriebenen Entwicklung. Wie Abbildung 39 zeigt, dehnt sich der Bereich, in dem das Öl schneller als das Tensid diffundiert, bei diesem

hohen Membranvolumenbruch über den gesamten einphasigen bis in den  $\underline{2}$ -Bereich aus.



**Abb. 39:** Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von  $n$ -Okтан ( $D_B$ , weiße Quadrate, nach unten zeigenden Dreiecke) und  $C_{10}E_4$  ( $D_C$ , weiße Kreise und gekreuzte Quadrate) im System  $H_2O - n$ -Okтан -  $C_{10}E_4$   $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.48$ . Bei dieser Konzentration kann kein  $D_{B,min}$  mehr gefunden werden, die Öldiffusion ist über den gesamten Temperaturbereich schneller als die des Tensids. Die dargestellten Daten finden sich im Tabellenanhang in Tabelle 28.

Demnach hat man es bei dieser Konzentration im gesamten Temperaturbereich mit netzwerkartigen Strukturen zu tun. Experimentell kann in diesem Fall innerhalb des einphasigen Bereiches kein Minimum im Öldiffusionskoeffizienten bestimmt werden. Man kann anhand von Abb. 39 aber näherungsweise abschätzen, dass dieser, zumindest theoretisch, bei ca. 11 °C und damit weit unterhalb der *emulsification failure boundary* im  $\underline{2}$ -Bereich liegen würde.

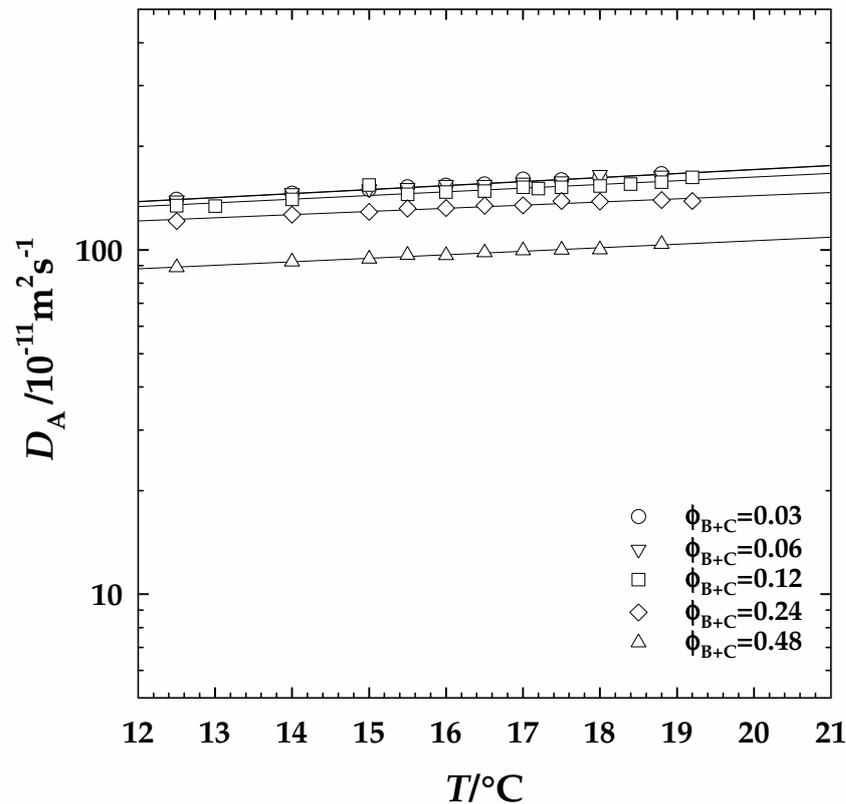
Anhand dieser fünf Messungen konnte gezeigt werden, wie bei konstantem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  der Übergang von diskreten O/W-Tröpfchen zu

Netzwerkstrukturen im System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  von Temperatur und Membranvolumenbruch  $\phi_{\text{B+C}}$  abhängen. Sieht man die zu  $D_{\text{B,min}}$  gehörige Temperatur  $T(D_{\text{B,min}})$  als Netzwerkbildungstemperatur an, so wird bei der verdünnten Probe  $\phi_{\text{B+C}}=0.03$  kein Kugel-Netzwerk-Übergang gefunden. Dagegen reicht bei hinreichend hohem  $\phi_{\text{B+C}}$  die Erhöhung der Temperatur aus, um den Übergang zu induzieren. Somit verschiebt ein steigendes  $\phi_{\text{B+C}}$  den Kugel-Netzwerk-Übergang zu tieferen Temperaturen. Darüber hinaus ist zu bemerken, dass an dieser Stelle auf eine umfangreiche Diskussion der  $D_{\text{B}}/D_{\text{B}^0}$ -Werte verzichtet wird. Wie den Tabellen 29 bis 33 im Anhang zu entnehmen ist, findet man sehr kleine Werte,  $D_{\text{B}}/D_{\text{B}^0} \leq 0.1$ , deren Verlauf als Funktion der Temperatur, wegen der schwachen  $T$ -Abhängigkeit von  $D_{\text{B}^0}$  (vgl. Abb.31), dem eben gezeigten völlig analog ist und keine neuen Erkenntnisse liefert.

### Diffusion von Wasser

Bei den bisherigen Betrachtungen wurden immer nur die Öl- und Tensiddiffusionskoeffizienten  $D_{\text{B}}$  und  $D_{\text{C}}$  dargestellt und diskutiert, die Diffusion des Wassers aber vernachlässigt. Abbildung 40 stellt die Variation von  $D_{\text{A}}$  als Funktion der Temperatur für die fünf oben gezeigten Proben dar. Darin steigen die absoluten Werte für  $D_{\text{A}}$  zwar leicht mit der Temperatur an, es werden ansonsten keine signifikanten Veränderungen des Diffusionskoeffizienten beobachtet, die den Kugel-Netzwerk-Übergang charakterisieren könnten.

Wie in Abbildung 40 zu sehen ist, nehmen die Absolutwerte für  $D_{\text{A}}$  mit  $\phi_{\text{B+C}}$  etwas ab. Im Vergleich zur verdünnten Probe mit  $\phi_{\text{B+C}}=0.03$  findet man bei der hochkonzentrierten Probe mit  $\phi_{\text{B+C}}=0.48$  einen um einen Faktor zwei kleineren Wert für  $D_{\text{A}}$ .

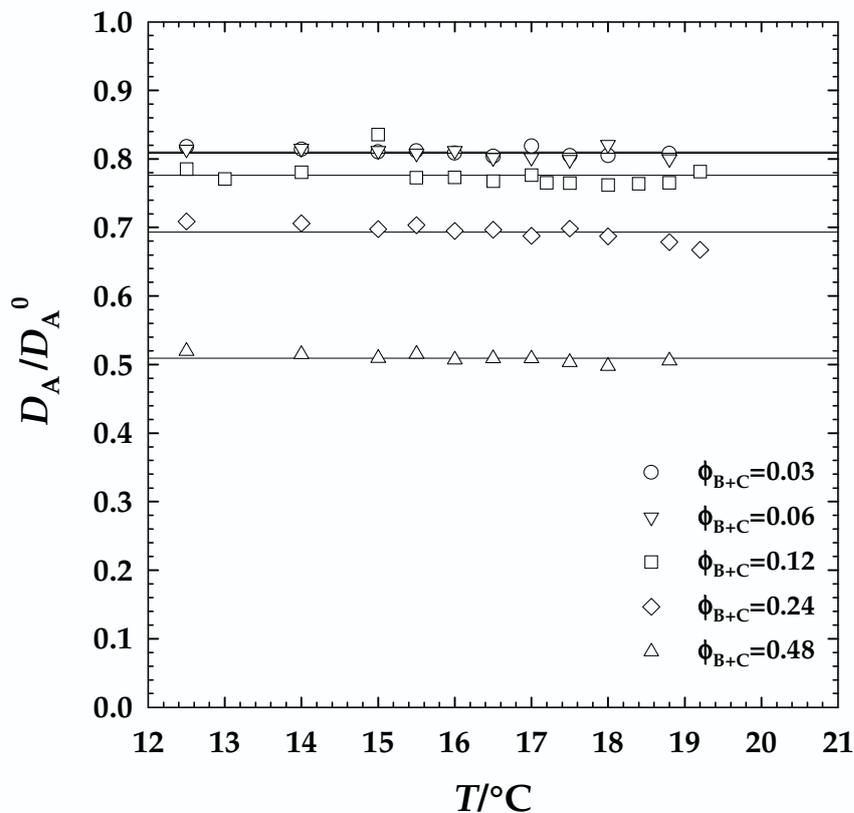


**Abb. 40:** Temperaturabhängigkeit der Wasserdiffusionskoeffizienten  $D_A$  für verschiedene Membranvolumenbrüche  $\phi_{B+C}$  bei konstantem  $\omega_b=0.45$ . Mit steigender Temperatur nimmt  $D_A$  nur unwesentlich zu (vgl. Tabellenhang 24-28).

Vergleicht man die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Spezies untereinander, so ist in allen betrachteten Fällen  $D_A^0 \approx D_A \gg D_B, D_C$ . Bei der Betrachtung des Temperaturganges von  $D_A$  (vgl. Abb. 40) und  $D_A^0$  (vgl. Abb. 31) erkennt man, dass das Verhältnis  $D_A/D_A^0$  für den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich temperaturunabhängig ist, wie Abbildung 41 verdeutlicht. Für die stark verdünnten Proben mit kleinem  $\phi_{B+C}$  ergibt sich ein  $D_A/D_A^0$ -Wert von etwas über 0.8. Mit steigendem Volumenbruch  $\phi_{B+C}$  sinkt  $D_A/D_A^0$  deutlich ab und erreicht erwartungsgemäß einen Wert von  $D_A/D_A^0=0.5$ .

Diese Befunde aus der Untersuchung der Wasserdiffusion sind insofern verwunderlich, als man annimmt, dass ein verzweigtes Netzwerk die Diffusion des Wassers zumindest teilweise behindern sollte, ebenso wie es die freiere Diffusion des Öls fördert. Eine solche Einschränkung der Wasserdiffusion wird aber nicht beobachtet. Dies kann man damit erklären, dass das Wasser immer eine kontinuierliche Struktur aufweist, während sich für die dispergierte Phase aus Öl und Tensid ein

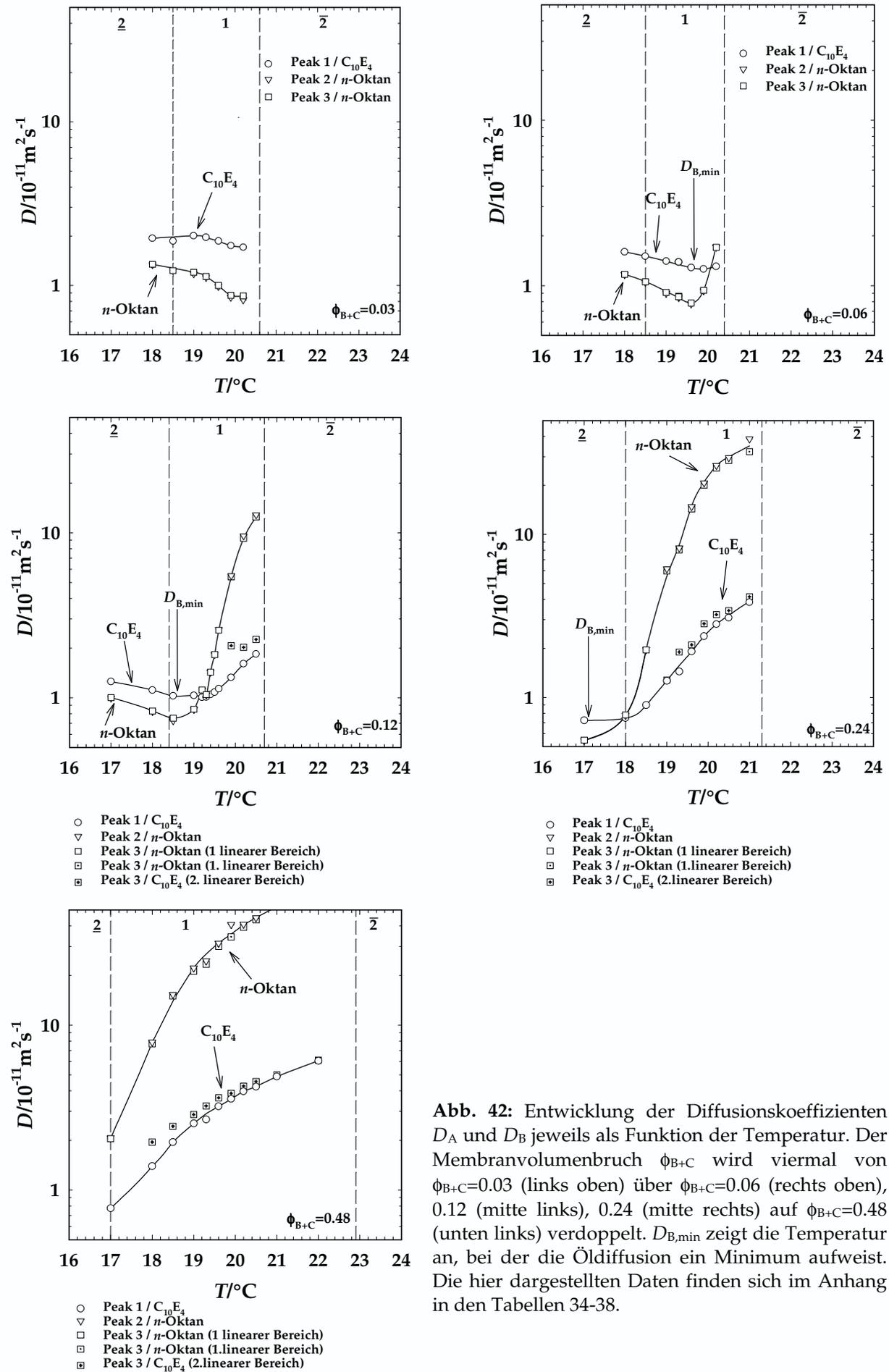
Übergang von diskreten Aggregaten zu einer ölkontinuierlichen Netzwerkstruktur ergibt.



**Abb. 41:** Relativer Selbstdiffusionskoeffizient des Wassers  $D_A/D_A^0$  als Funktion der Temperatur. Es ist praktisch keine Abhängigkeit von  $T$  zu beobachten, für alle  $\phi_{B+C}$  wird ein zur  $T$ -Achse paralleler Verlauf beobachtet, der mit steigendem  $\phi_{B+C}$  zu kleineren Werten von  $D_A/D_A^0$  verschoben wird (vgl. Tabellenhang 24-28).

### Einfluss des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisses $\omega_b$

Neben der ausführlich diskutierten Messreihe mit einem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b=0.45$  wurde eine weitere Messreihe mit einem erhöhten Ölanteil in der Membran, d.h.  $\omega_b=0.33$  mit Hilfe der PFGSE-NMR untersucht. Im Wesentlichen wurden hier völlig analoge Beobachtungen wie bei der Messreihe mit  $\omega_b=0.45$  gemacht, weshalb hier nicht sehr ausführlich auf die Resultate eingegangen werden soll. Die erhaltenen Daten finden sich zum Vergleich im Tabellenanhang in den Tabellen 34 bis 38 und sind in den folgenden Abbildungen zur Übersicht gezeigt.



**Abb. 42:** Entwicklung der Diffusionskoeffizienten  $D_A$  und  $D_B$  jeweils als Funktion der Temperatur. Der Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  wird viermal von  $\phi_{B+C}=0.03$  (links oben) über  $\phi_{B+C}=0.06$  (rechts oben),  $0.12$  (mitte links),  $0.24$  (mitte rechts) auf  $\phi_{B+C}=0.48$  (unten links) verdoppelt.  $D_{B,min}$  zeigt die Temperatur an, bei der die Öldiffusion ein Minimum aufweist. Die hier dargestellten Daten finden sich im Anhang in den Tabellen 34-38.

Ebenso wie bei  $\omega_b=0.45$  findet man für kleine Membranvolumenbrüche mit steigender Temperatur nur eine simultane Abnahme von  $D_B$  und  $D_C$  als Hinweis auf das Entstehen von elongierten, ellipsoidalen Mizellen. Mit steigendem  $\phi_{B+C}$  zeigt sich zunächst bei höheren Temperaturen ein Minimum im Öldiffusionskoeffizienten  $D_{B,\min}$ , gefolgt von einer starken Beschleunigung der Öldiffusion. Das schrittweise Erhöhen von  $\phi_{B+C}$  lässt dieses Minimum zu immer tieferen Temperaturen wandern, so dass die Netzwerkbildung deutlich früher einsetzt. Beim höchsten  $\phi_{B+C}=0.48$  kann man innerhalb des einphasigen Bereichs kein  $D_{B,\min}$  mehr finden, da das Öl die ganze Zeit schneller als das Tensid diffundiert.

Einzig der Temperaturbereich, in dem die Messungen durchgeführt wurden hat sich um einige Grad nach oben verschoben. Dies ergibt sich relativ anschaulich aus dem schematischen Phasendiagramm in Abb. 9. Eine Absenkung von  $\omega_b$  bedeutet gleichzeitig eine Vergrößerung Öl/(Öl+Wasser)-Verhältnisses  $\phi$ , so dass der einphasige Mikroemulsionsbereich zu höheren Temperaturen verschoben und etwas schmaler in seiner Ausdehnung wird.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen experimentellen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung zu sehr systematischen Untersuchungen von *Nydén et al.* [173,174,175] an ionischen Mikroemulsionssystemen. Dort wurden vergleichbare Trends bezüglich der Öl- und Tensiddiffusion beschrieben. Als Steuerungsparameter wurde dort allerdings nur der Ölgehalt der Proben variiert, eine Betrachtung des Temperatureinflusses ist dort nicht zu finden.

### 3.2.4 Viskositätsmessungen

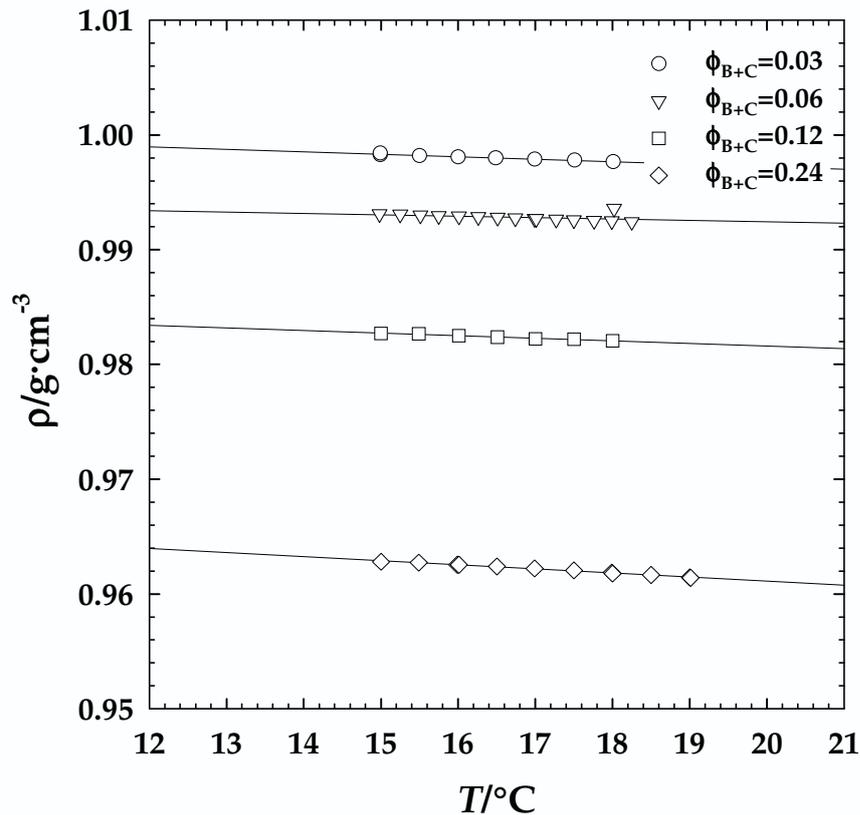
Da die NMR-Experimente nicht im Institut in Köln durchgeführt werden können, wurde nach einer alternativen Methode gesucht, mit der der Übergang von diskreten O/W-Mizellen zu Netzwerkstrukturen untersucht werden konnte. Eine solche Methode ist, wie in der Literatur [94,108-113,116] gezeigt, die Messung der makroskopischen Viskosität. Dort findet man allerdings manchmal abenteuerlichen Interpretationen, da fundierte, unterstützende Experimente, wie z.B. NMR fehlen [99]. Recht vielversprechend sind Untersuchungen von *Schneider et al.* [108], wo der plötzliche Anstieg in der Viskosität als Einsetzen der Netzwerkbildung von *wormlike*

*micelles* interpretiert wird. Dabei stützt sich ihre Interpretation auf zusätzliche DSC-Messungen (*Differential Scanning Calorimetry*) [176]. Eine Übertragung der dort für ölfreie binäre Systeme verwendeten Analyse auf die hier zu untersuchenden ternären Systeme wie H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> sollte prinzipiell möglich sein.

Zu diesem Zweck wurden die zwei Probenreihen untersucht, die schon vorher in Lund mit Hilfe der PFGSE-NMR vermessen worden sind. Da zur Untersuchung der Kinetik auch Temperatursprungexperimente an diesen Proben durchgeführt werden sollten, wurde statt reinem Wasser eine 0.1 N NaCl-Lösung verwendet.

#### 3.2.4.1 Dichtemessungen

Vor den eigentlichen Messungen der Viskosität muss zunächst die Dichte  $\rho$  der Proben gemessen werden, da sie ein wesentlicher Parameter in der Umrechnung der Kugelfallzeit in die Viskosität ist (vgl. Gl. (77)). Dichtemessungen sind folglich reine Hilfsmessungen und werden hier nicht ausführlich diskutiert (vgl. Abschnitt 7.3.1). Die folgende Abbildung 43 zeigt die temperaturabhängig gemessenen Viskositäten bei konstantem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b=0.45$  für verschiedene  $\phi_{B+C}$ . Erwartungsgemäß senkt ein erhöhter Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  die Dichte ab, da die relativ dichte Komponente Wasser durch *n*-Oktan und C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> ausgetauscht wird, die deutlich niedrigere Dichten haben. Als Funktion der Temperatur ist nur eine unerhebliche und ebenfalls erwartete Dichteabnahme zu verzeichnen. Diese ist im betrachteten Temperaturbereich so geringfügig, dass bei der Berechnung der Viskosität der Mittelwert für  $\rho$  verwendet wird.

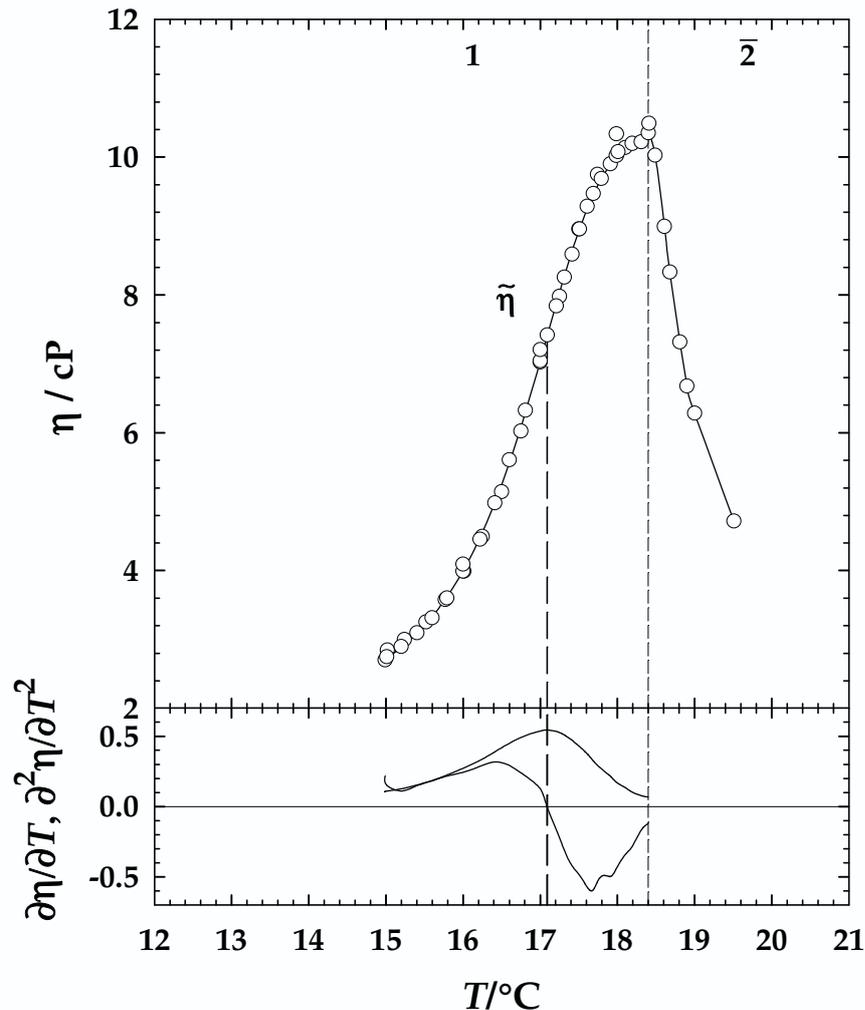


**Abb. 43:** Temperaturabhängigkeit der Dichten  $\rho$  der Mikroemulsionsproben im System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$ . Die Daten finden sich im Anhang in Tabelle 39.

Ein grundsätzlich ähnliches Verhalten findet man auch für das andere Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b=0.33$ , wie ein Vergleich der im Anhang befindlichen Tabellen 39 und 40 zeigt.

### 3.2.4.2 Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Die Messungen der Viskosität wurden wie im experimentellen Teil in Abschnitt 7.3.2 beschrieben durchgeführt, wobei ein Temperaturprogramm mehrfach durchlaufen wurde. Um Veränderungen der Probe innerhalb des Viskosimeters ausschließen zu können, wurde die Messtemperatur am Ende des Messprogrammes über die obere Phasengrenze hinaus erhöht und damit die Phasengrenze überprüft. Eine typische Viskositätskurve als Funktion der Temperatur ist in der nachstehenden Abbildung 44 für eine Probe der Zusammensetzung  $\omega_b=0.45$  und  $\phi_{B+C}=0.12$  gezeigt.



**Abb. 44:** oben: Temperaturabhängigkeit der Viskosität  $\eta$  einer Mikroemulsionsprobe  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.12$ . Die Viskosität hat bis zum Erreichen der oberen Phasengrenze einen sigmoidalen Verlauf (nach Gl. (26)), nach dem Entmischen der Probe fällt die Viskosität willkürlich steil ab. Unten: Der Wendepunkt der Viskositätskurve  $\tilde{\eta}$  kann durch Differentiation der sigmoidalen Kurve recht genau aus der Lage des Maximums bzw. des Nulldurchgangs ermittelt werden.

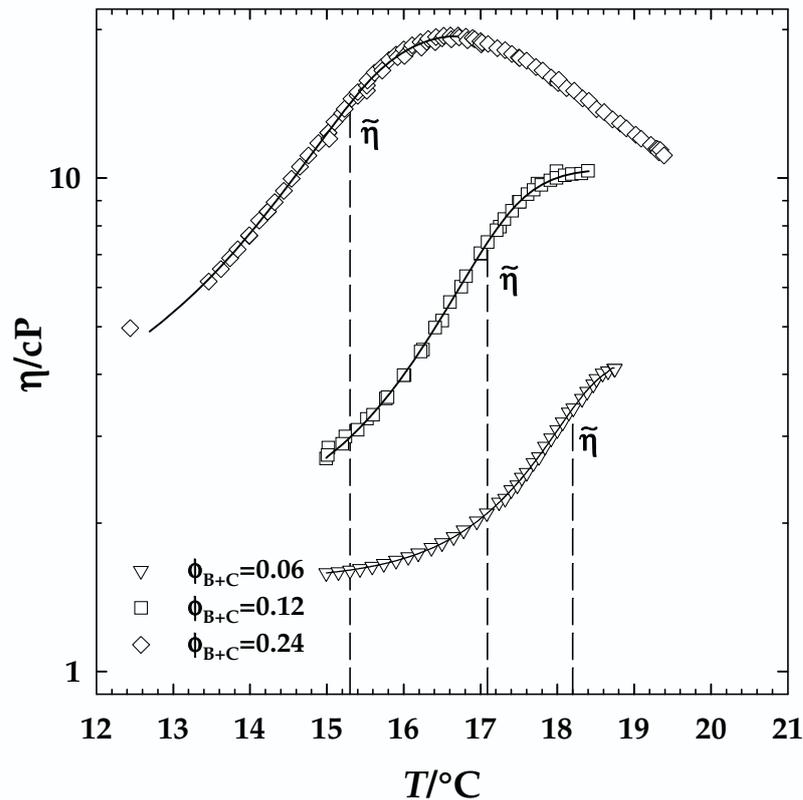
Der temperaturabhängige Verlauf der Viskosität in Abbildung 44 lässt sich in drei unterschiedliche Bereiche einteilen, deren relative Anteile und Lagen sich, wie später diskutiert wird, je nach Membranzvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  verschieben. Bei niedrigen Temperaturen weist die Probe eine niedrige Viskosität  $\eta$  auf, die mit steigender Temperatur immer stärker ansteigt. Der Wendepunkt  $\tilde{\eta}$  markiert das Ende dieses ersten Bereiches. Mit weiter steigender Temperatur nimmt die Viskosität der Probe nicht mehr so stark zu und strebt einem Maximum zu. Dieses wird bei dieser Probe allerdings nicht mehr durchlaufen, da zuvor die Phasengrenze  $\bar{2} \rightarrow 1$  erreicht wird. Hier entmischt sich die Probe, der zweite Bereich ist zu Ende. Danach verändert sich

die Viskosität sehr stark. Im hier gezeigten Beispiel nimmt sie rapide ab, dies ist Bereich 3. Für die Diskussion des Übergangs diskreter O/W-Tröpfchen zu Netzwerkstrukturen spielt die Analyse des Bereichs 3 nach der Entmischung jedoch keine Rolle.

Der Verlauf der  $\eta(T)$ -Kurven lässt die folgenden Rückschlüsse auf den Gang der strukturellen Umwandlung zu: Der beobachtete Anstieg von  $\eta$  im Bereich 1 kann, auch durch Vergleich mit den NMR-Resultaten, dem Entstehen elongierter, nicht sphärischer Mizellen zugeschrieben werden. Die in der Messspritze fallende Kugel wird durch die großen elongierten Mizellen stärker behindert als durch kleine Kugelmizellen, was demnach die Viskosität erhöht und somit langsamere Fallzeiten bewirkt. Bei weiterem Wachstum der Mizellen, d.h. unendlich langen, unverzweigten Zylindermizellen würde man ein Divergieren der Messwerte vermuten. Stattdessen beobachtet man jedoch nach dem Durchlaufen des Wendepunktes bei  $T(\bar{\eta})$  ein Abflachen der Steigung. Dies spricht dafür, dass hier ein anderer Prozess einsetzt, der die Probe wieder dünnflüssiger werden lässt. Dieser Prozess kann durch den Vergleich mit den NMR-Daten mit der Bildung verzweigter Netzwerke identifiziert werden. Die Netzwerkstruktur ist folglich leichter zu deformieren als die elongierten O/W-Tröpfchen. Des Weiteren hat man es hier mit einem sehr dynamischen, nicht starren Netzwerk zu tun, was die geringere Viskosität des Netzwerkes gegenüber den elongierten O/W-Tröpfchen noch plausibler erscheinen lässt.

Messungen an höher konzentrierten Proben, die einen ausgeprägteren Netzwerkbereich besitzen, zeigen, dass schließlich ein Maximum der Viskosität durchlaufen wird. Hierbei addieren sich der Einfluss des Teilchenwachstums und der Netzwerkbildung zu null. Bei höheren Temperaturen ist dann die Netzwerkbildung entscheidend, so dass die Viskosität wieder abnimmt.

Der Einfluss des Volumenbruchs  $\phi_{B+C}$  auf die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist in Abbildung 45 dargestellt. Wie dort zu sehen ist, wird für verdünnte Proben, z.B. mit  $\phi_{B+C}=0.03$ , nur eine stetige Zunahme von  $\eta$ , für  $\phi_{B+C}=0.06$  ein Wendepunkt knapp vor der oberen Phasengrenztemperatur und für  $\phi_{B+C}=0.24$  neben dem Wendepunkt auch ein Maximum in  $\eta$  gefunden.



**Abb. 45:** Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Viskosität für drei Proben mit unterschiedlichem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  bei konstantem  $\omega_b=0.45$  am System  $H_2O/NaCl - n\text{-Oktan} - C_{10}E_4$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Phasengrenzen hier nicht eingezeichnet, sie befinden sich aber in etwa in der Nähe des Anfangs bzw. des Endes der jeweiligen Messpunktreihe. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Anpassung nach (26).

Insgesamt ist also festzuhalten, dass das Auftreten des Wendepunkts in den Viskositätskurven der Indikator für die Entstehung des Netzwerks ist. Um den Wendepunkt der Viskosität, d.h. die Netzwerkbildungstemperatur  $T(\tilde{\eta})$  zu bestimmen, wurde der folgende Ansatz gewählt. Die temperaturabhängig gemessene Viskosität lässt sich am geeignetsten durch eine sigmoidale Funktion der Form

$$\eta(T) = \eta_0 + \frac{A}{\left(1 + \exp\left(-\frac{T - T_0}{b}\right)\right)^c} \quad (26)$$

anpassen. Hier sind  $\eta_0$  der Anfangswert,  $A$  die Amplitude der Viskositätsänderung,  $b$  ein Maß für die Steilheit des Anstiegs und  $c$  beeinflusst die Symmetrie der Kurve. Für den Fall, dass  $c=1$  ist, würde  $T_0$  exakt den Wendepunkt der Kurve beschreiben. Da aber immer  $c \neq 1$  gefunden wird, muss der Wendepunkt der Sigmoidalen auf andere Weise bestimmt werden. Dazu wurde mit Hilfe des Software-Pakets MICROCAL ORIGIN 5 die Steigung der sigmoidalen Kurven in jedem Punkt berechnet und der

Wendepunkt durch eine zweifache Differentiation mit der Bedingung  $(\partial^2\eta/\partial T^2)=0$  ermittelt. Auf diese Weise kann man die Netzwerkbildungstemperatur  $T(\eta)$  recht genau bestimmen.

Der oben gezeigte Verlauf der Viskositätskurven steht in sehr guter Übereinstimmung mit der in [99] und [117] vertretenen Sichtweise zur Bildung von Mikroemulsionsnetzwerken. Der anfängliche Anstieg der Viskosität wird auch dort als ein Mizellwachstum mit Bildung von Zylindermizellen beschrieben. Diese bilden dann Verbindungen aus, die sehr leicht verschiebbar sind und somit die Viskosität wieder absinken lassen. Ein solcher Kurvenverlauf wurde alternativ von *Schlicht et al.* [116], die die strukturelle Transformation von W/O-Mizellen untersucht haben, über Perkulationsmechanismen diskutiert. Ein Minimum in der Viskosität wie bei ölfreien, wurmartigen Mizellen ist nicht zu beobachten [108,177]

Ähnlich wie bei der Untersuchung mit NMR-Selbstdiffusion wurden zwei unterschiedliche Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisse  $\omega_b$  untersucht, mit  $\omega_b=0.33$  wurden vergleichbare Ergebnisse wie die oben ausführlich beschriebenen erzielt.

### 3.3 Kinetik

Nachdem es in den vorangegangenen Abschnitten gelungen ist, den Kugel-Netzwerk-Übergang durch systematische Untersuchungen des Phasenverhaltens und vor allem der Mikrostruktur zu lokalisieren, wird im Folgenden die Dynamik der Netzwerkstrukturen studiert. Diese Studien sind insofern interessant, da bei der Untersuchung der Dynamik der  $L_3$ -Phase am System  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  unerwartet extreme Abhängigkeiten der Kinetik von der Zusammensetzung gefunden werden (vgl. Kapitel 4.3).

Ähnlich wie bei den Temperatursprungexperimenten an der  $L_3$ -Phase muss zunächst untersucht werden, wie die Relaxationsprozesse an der sich bildenden Netzwerkstruktur verfolgt werden können. Da sich die Streulichtintensität der Netzwerkstrukturen sogar stärker als in der  $L_3$ -Phase als Funktion der Temperatur ändert, können die Experimente in der üblichen Temperatursprunganlage durchge-

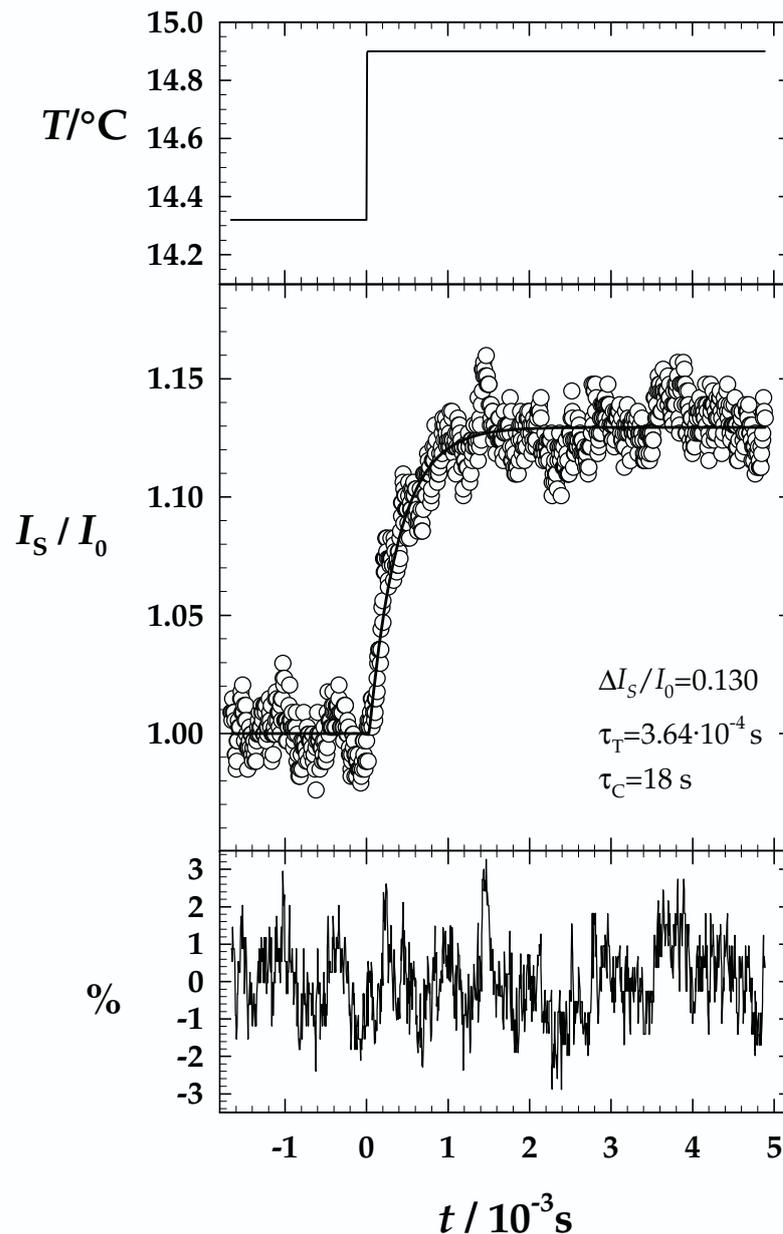
führt werden. Hierbei ist, wie bereits vorher erwähnt, der Übergang von reinem Wasser zu einer 0.1 N NaCl-Lösung erforderlich.

Die Analyse der erhaltenen Relaxationskurven erfolgt hier mit einer einfachen Anpassung zweier Exponentialfunktionen analog zu (43). Somit wird der Verlauf der Lichtstreuintensität während der gesamten Dauer eines Temperatursprungexperiments durch

$$\frac{I_s(t)}{I_0} = 1 + \frac{\Delta I_s}{I_0 \left(1 - \frac{\tau_T}{\tau_c}\right)} \left( \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right) \right) \quad (27)$$

beschrieben. Die erste Exponentialfunktion (vgl. Abschnitte 4.3.2 und 7.4.1.2.3) beschreibt die Rückkehr der Apparatur nach dem Temperatursprungexperiment zur Ausgangstemperatur. Die Zeitkonstante  $\tau_c^{-1}$  wird als Abkühlkonstante bezeichnet und entspricht einer Abkühlzeit von  $\tau_c=18$  s. Zur Beschreibung der topologischen Relaxation der Mikrostruktur genügt demnach ein einfacher Exponentialterm mit der topologischen Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$ . Wie die Auswertung aller Temperatursprungexperimente gezeigt hat, ist auch eine Korrektur der Amplitudenhöhe nicht erforderlich, da für alle betrachteten Proben  $\tau_T^{-1} \gg \tau_c^{-1}$ .

Die Anwendbarkeit von (27) in der beschriebenen Form wird an der exemplarischen Auswertung eines typischen Temperatursprungexperiments gezeigt.

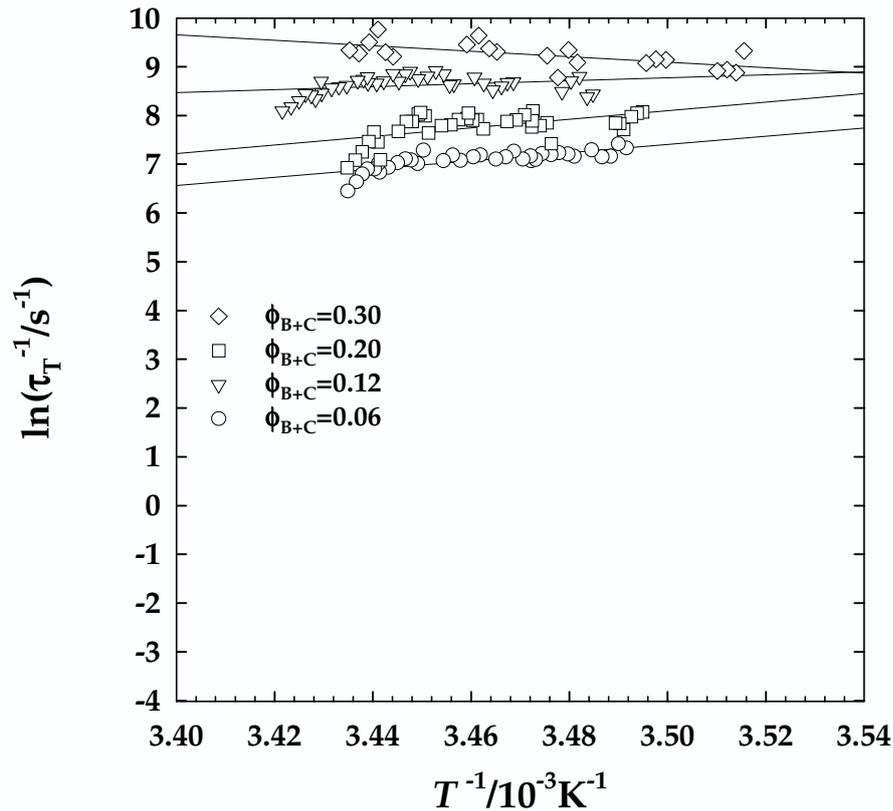


**Abb. 46:** (oben): Temperaturprofil eines Temperatursprungexperiments. Der  $T$ -Sprung wird durch Entladung des Kondensators durch das Probenvolumen ausgelöst, die Temperatur steigt mit  $\tau_h = 2.2 \mu\text{s}$  extrem schnell an und sinkt mit  $\tau_c = 18 \text{ s}$  wieder ab. (mitte): Typische Auswertung eines Temperatursprungexperiments von  $T_0 = 14.32 \text{ }^\circ\text{C}$  auf eine Endtemperatur von  $T_{\text{end}} = 14.90 \text{ }^\circ\text{C}$  für eine Probe des System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\phi_{\text{B+C}} = 0.12$ ,  $\omega_b = 0.45$ . Mit bekanntem  $\tau_c = 18 \text{ s}$  kann die Relaxationszeit  $\tau_T = 3.64 \cdot 10^{-4} \text{ s}$  durch Anpassung nach (27) ermittelt werden (durchgezogene Linie). Messpunkte für  $q = 2.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . (unten): Auf dem Residuenplot erkennt man geringe Abweichungen zwischen angepasster Kurve und Messpunkten, bedingt durch das Signal-Rausch-Verhältnis.

Der obere Teil von Abbildung 46 zeigt den Verlauf der Temperatur in der Messzelle während eines Temperatursprungexperiments. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wird durch eine Hochspannungskondensatorentladung die Temperatur in der Probe des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\phi_{\text{B+C}} = 0.12$  und  $\omega_b = 0.45$  schlagartig mit

einer Aufheizzeit von  $\tau_h=2.2 \mu\text{s}$  in der Nähe der Netzwerkbildungstemperatur von  $T_0=14.32 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $T_{\text{end}}=14.90 \text{ }^\circ\text{C}$  erhöht. Im mittleren Teil der Abbildung erkennt man, wie die Lichtstreuintensität zu diesem Zeitpunkt exponentiell zu steigen beginnt. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung der Messpunkte nach (27) dar, die eine Relaxationszeit von  $\tau_T=3.64 \cdot 10^{-4} \text{ s}$  liefert. Die hohe Güte der Anpassung verdeutlicht die geringen Abweichungen, die im Residuenplot im unteren Teil der Abbildung zu erkennen sind. Auf eine weiterführende, ausführliche Beschreibung und Diskussion des in Abb. 46 gezeigten Verhaltens wird an dieser Stelle verzichtet, weil die wesentlichen Aussagen aus Abschnitt 4.3.2 auch hier gelten.

In der folgenden Abbildung 47 sind die wesentlichen Ergebnisse der Temperatursprungexperimente an den netzwerkbildenden Mikroemulsionsproben des System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$  in Form einer  $\ln \tau_T^{-1}$  gegen  $T^{-1}$  Auftragung zusammengefasst. Diese Art der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeitkonstante ist einer *Arrhenius*-Auftragung vergleichbar. Es wurden insgesamt vier unterschiedliche Membranzvolumenbrüche  $\phi_{B+C}$  jeweils über einen großen Teil ihres Einphasenbereichs temperaturabhängig untersucht. Die im Folgenden gezeigten topologischen Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  stellen jeweils den Mittelwert aus mindestens drei Einzelmessungen dar. Es wurden dabei Proben mit einem Volumenbruch angesetzt, bei denen, basierend aus den vorhergegangenen Untersuchungen, ein temperaturabhängiger Kugel-Netzwerk-Übergang zu beobachten ist. Die Skalierung der  $y$ -Achse ist bewusst groß gewählt, um dem Leser einen Vergleich mit den Ergebnissen der Kinetik der  $L_3$ -Phase zu ermöglichen (vgl. Abb. 95).



**Abb. 47:** Auftragung zur Beschreibung der Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  von der Sprungendtemperatur  $T_{\text{end}}$  am System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit einem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b=0.45$ . Die abgebildeten Daten finden sich im Anhang in den Tabellen 41 bis 44 und beziehen sich auf  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

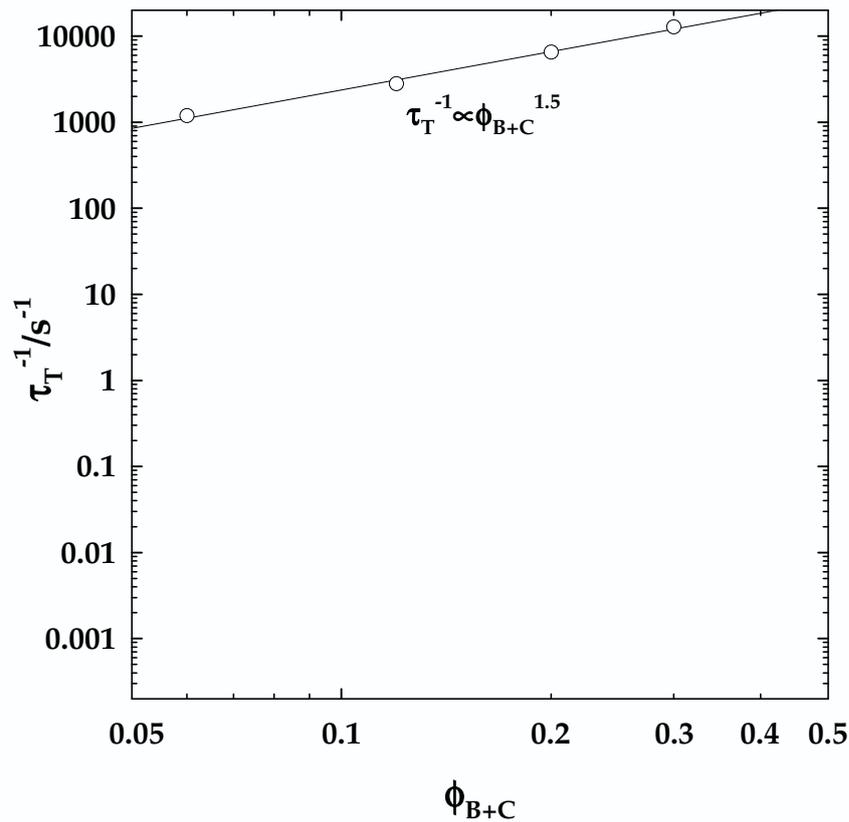
Der Vergleich von Abbildungen 47 und 95 zeigt, dass man es hier, im Gegensatz zur  $L_3$ -Phase, mit nur sehr schwach ausgeprägten Abhängigkeiten zu tun hat. Betrachtet man zunächst die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$ , so erkennt man bei den verdünnten Proben, dass die Erhöhung der Temperatur kleinere Relaxationszeitkonstanten zur Folge hat, der beobachtete Prozess also systematisch langsamer abläuft. Besonders kurz vor dem Erreichen der oberen Phasengrenze, d.h. bei kleinen Werten von  $T^{-1}$ , kann man eine merkliche Verlangsamung des Prozesses erkennen. Eine solche Verlangsamung wird häufig bei der Annäherung an Phasengrenzen beobachtet, wenn man sich in der Nähe eines kritischen Punktes befindet [74]. Für einen relativ hohen Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  findet man dagegen, dass  $\tau_T^{-1}$  stetig mit steigender Temperatur wächst, insgesamt also eine Beschleunigung des Prozesses stattfindet. Insgesamt ist dieses Verhalten damit deutlich verschieden von dem, welches man an der  $L_3$ -Phase finden

konnte, wo sich der beobachtete Prozess mit zunehmender Temperatur beschleunigte, und zwar weitestgehend unabhängig von  $\phi_{B+C}$ .

Außerdem kann man aus Abbildung 47 sowohl direkt als auch im Vergleich mit Abbildung 95 entnehmen, dass hier  $\phi_{B+C}$  keinen sehr ausgeprägten Einfluss auf  $\tau_T^{-1}$  hat. Während bei den  $L_3$ -Phasen relativ kleine Veränderungen in  $\phi_{B+C}$ , wie z.B. eine Verdoppelung des Volumenbruchs  $\phi_{B+C}$ ,  $\tau_T^{-1}$  über gut sieben zeitliche Größenordnungen ansteigen lassen, findet sich im Falle der Mikroemulsionsnetzwerke trotz einer Verfünffachung von  $\phi_{B+C}$  von  $\phi_{B+C}=0.06$  auf  $\phi_{B+C}=0.30$  nur ein Anstieg von  $\tau_T^{-1}$  über etwas mehr als eine zeitliche Größenordnung. Für den Vergleich der Relaxationszeitkonstanten der unterschiedlichen Volumenbrüche untereinander muss prinzipiell eine Referenztemperatur als Bezugspunkt ausgewählt werden. Dazu bestehen zwei grundsätzliche Möglichkeiten. Man kann die gleiche Absoluttemperatur nehmen, z.B. wie in Abbildung 48  $T=16.0$  °C, oder man wählt eine charakteristische Temperatur aus, wie z.B. die Netzwerkbildungstemperatur aus den Viskositätsmessungen  $T(\eta)$ . In Anbetracht der sehr gering ausgeprägten Temperaturabhängigkeit von  $\tau_T^{-1}$  bei den untersuchten Proben ist die Wahl der Referenztemperatur aber von eher untergeordneter Bedeutung und ein Vergleich bei  $T=16.0$  °C wie in der folgenden Abbildung 48 erscheint als angemessen. Wie in der Abbildung zu erkennen, findet man in der doppellogarithmischen Auftragung von  $\tau_T^{-1}$  gegen  $\phi_{B+C}$  einen linearen Zusammenhang der Form

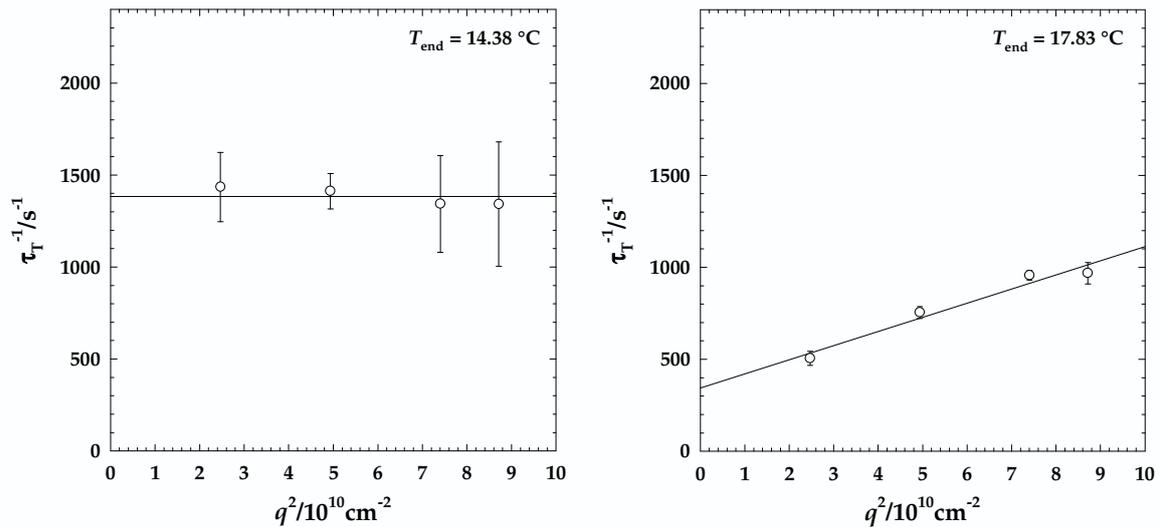
$$\tau_T^{-1} \propto \phi_{B+C}^{1.5}. \quad (28)$$

Wie schon oben erwähnt, ist für Netzwerkstrukturen die Dynamik wesentlich schwächer ausgeprägt als in der  $L_3$ -Schwammphase, wie sich aus dem Vergleich von (28) mit (48) ergibt.



**Abb. 48:** Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  vom Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  für netzwerkbildende Mikroemulsionen am System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$ . Der Vergleich zeigt Daten für  $T_{\text{end}} \approx 16 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Die gezeigten Daten finden sich im Anhang in Tabelle 45.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu den  $L_3$ -Phasen liegt in der  $q$ -Abhängigkeit der winkelabhängig gemessenen Relaxationszeitkonstanten. Während sich bei den  $L_3$ -Phasen nur bei sehr hohen  $\phi_{B+C}$  eine  $q^2$ -Abhängigkeit gezeigt hat, findet man hier bei allen untersuchten Proben, d.h. tendenziell unabhängig von  $\phi_{B+C}$ , dass bei niedrigen Temperaturen  $\tau_T^{-1}$  zunächst von  $q$  unabhängig ist. Bei Annäherung an die obere Phasengrenze beginnt sich dann allerdings eine  $q^2$ -Abhängigkeit auszuprägen. Dies veranschaulicht Abbildung 49 anhand einer Probe der Zusammensetzung  $\phi_{B+C}=0.06$  und  $\omega_b=0.45$ .



**Abb. 49:** Entwicklung der  $q^2$ -Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  bei Temperaturerhöhung von  $14.38 \text{ }^\circ C$  auf  $17.38 \text{ }^\circ C$  für  $H_2O/NaCl - n\text{-Oktan} - C_{10}E_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.06$ . Die Daten finden sich im Tabellenanhang in Tab. 46.

Wie der linke Teil von Abb. 49 zeigt, findet man für eine relativ niedrige Temperatur von  $T_{end}=14.38 \text{ }^\circ C$  in der Nähe der *emulsification failure boundary* unabhängig vom Beobachtungswinkel und damit unabhängig vom Streuvektor  $q$  identische Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$ . Kurz vor der oberen Phasengrenze  $1 \rightarrow \bar{2}$  zeigt sich ein deutlicher Gang mit  $q^2$ . Des Weiteren sind die Relaxationszeitkonstanten zu etwas kleineren Werten verschoben, was einer Verlangsamung des Prozesses bei höheren Temperaturen entspricht. Eine gewisse Abweichung von diesem Verhalten findet man für große  $\phi_{B+C}$ . So stellt man für  $\phi_{B+C}=0.30$  über den gesamten Temperaturbereich eine  $q$ -Unabhängigkeit der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  fest.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei der Untersuchung der Kinetik des Kugel-Netzwerk-Übergang nur ein Relaxationsprozess beobachtet werden konnte. Die topologische Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  zeigte dabei insgesamt nur eine schwach ausgeprägte Abhängigkeit sowohl vom Volumenbruch  $\phi_{B+C}$  als auch von der Temperatur  $T_{end}$ .

### 3.4 Polymerisation in Mikroemulsionsnetzwerken

Die Mikroemulsionspolymerisation bietet die prinzipielle Möglichkeit, die in der Mikroemulsion vorliegende Mikrostruktur zu fixieren. Der grundsätzliche Weg führt dabei über die Steuerung der Struktur durch die Probenzusammensetzung und

die Kontrolle der Temperatur. Bei konventionellen Mikroemulsionspolymerisationen werden die für Mikroemulsionen üblicherweise verwendeten *n*-Alkane bislang vollständig durch polymerisierbare Öle, wie z.B. Hexylmethacrylat (HMA) substituiert [20]. Wie bereits einleitend diskutiert, wird in dieser Arbeit ein anderer Weg beschritten. Durch die Verwendung einer Mischung von *n*-Alkan und polymerisierbarem Öl wird das Phasenverhalten des Systems während der Polymerisation nicht allzu sehr verändert, so dass die Mikroemulsionsnetzwerkstruktur durch eine Polymerisationsreaktion, zumindest teilweise, zu fixieren sein sollte.

### 3.4.1 Phasenverhalten

Das grundsätzliche Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit polymerisierbaren Ölen ist bereits im einleitenden Kapitel 2 diskutiert, eine ausführliche Darstellung findet sich bei *Lade* [20]. Dort wurde weiterhin am Beispiel von O/W-Mizellen gezeigt, dass man die in der Mikroemulsion vorhandene Mikrostruktur als *template* für die Polymere verwenden kann. Allerdings waren die dort erhaltenen Polymerpartikel um einen Faktor 5 bis 10 größer als die Ausgangsmikroemulsion. Darüber hinaus wurden in der Arbeit von *Lade* keine anderen Strukturen polymerisiert. In dieser Arbeit soll daher versucht werden, die Netzwerkstruktur zu polymerisieren. Dem Leser wird bei der Betrachtung der nachfolgenden Experimente auffallen, dass hier versucht wurde, die Polymerisationsversuche in möglichst enger Anlehnung an die vorangegangenen Netzwerkuntersuchungen durchzuführen, so dass auf eine ausführliche, separate Untersuchung des Phasenverhaltens verzichtet wurde.

Wie oben bereits kurz beschrieben, ist die Grundidee bei den geplanten Netzwerkpolymerisationen, ein Gemisch aus einem "normalen" Öl, hier *n*-Oktan, und einen polymerisierbaren Öl, hier Hexylmethacrylat, zu verwenden. Bei der ausschließlichen Verwendung polymerisierbarer Öle verarmt nämlich die Mikroemulsion während der Polymerisationsreaktion stark an Monomer, wodurch das Phasenverhalten kollabiert. Dadurch geht die Möglichkeit zur Vorprägung der entstehenden Polymerstruktur während der Polymerisationsreaktion verloren. Verwendet man allerdings eine Ölmischung mit einem kleinen Anteil des polymerisierbaren Öls von ca. 10% in der Ölmischung, d.h.  $\beta=0.1$ , kann die Mikrostruktur der Ausgangs-

mikroemulsion während der Polymerisationsreaktion aufrecht erhalten werden, da der Anteil von polymerisierbarer Materie in der Gesamtmischung recht klein ist.

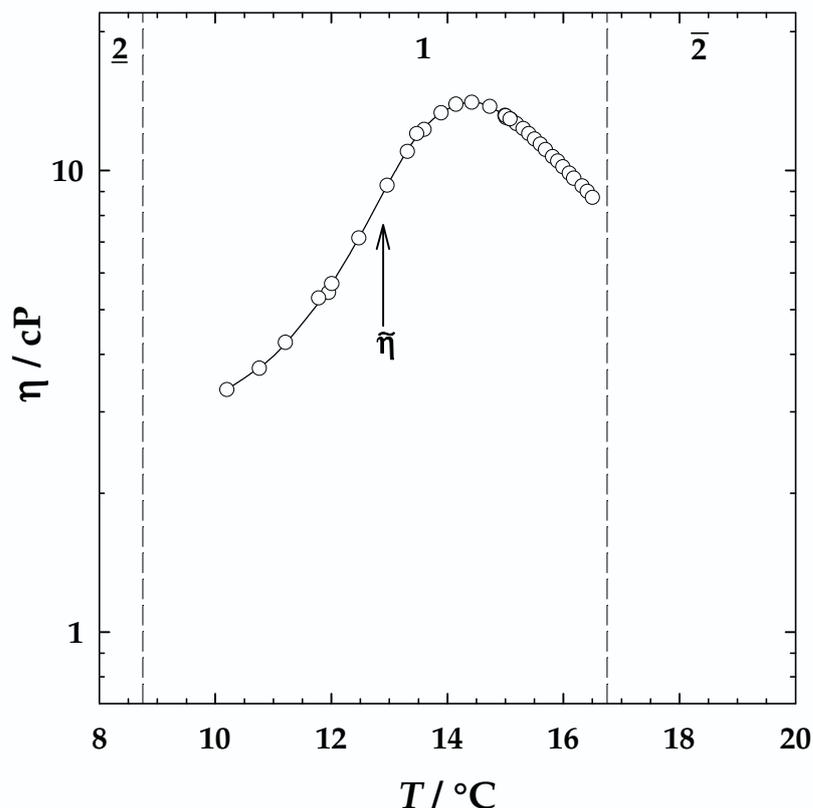
Bedingt durch diesen kleinen Anteil an Monomer in der Ölmischung ändert sich auch das Phasenverhalten der Ausgangsmikroemulsion nur leicht. Hexylmethacrylat ist im Vergleich zu *n*-Oktan ein weniger hydrophobes Öl, so dass ein HMA-Gehalt in der Ölmischung von  $\beta=0.1$  das Phasenverhalten der  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan/HMA} - \text{C}_i\text{E}_j$ -Systeme um gut 6 °C nach unten verschiebt [30].

### 3.4.2 Mikrostruktur

Da die grundsätzlichen Untersuchungsmöglichkeiten zur Mikrostruktur bereits ausführlich in dieser Arbeit dargestellt worden sind (vgl. Abschnitte 2.2 und 2.5), und die strukturellen Eigenschaften von Mikroemulsionen mit polymerisierbaren Ölen sich qualitativ nicht von denen mit Alkanen unterscheiden und in der Literatur beschrieben [20,30,178] sind, werden hier nur die für die Bestimmung des Netzwerkbereiches, in dem die Polymerisation durchgeführt werden soll, relevanten Mikrostrukturuntersuchungen dargestellt.

#### Netzwerkbildung mit polymerisierbaren Ölen

Da als Ziel die Netzwerkpolymerisation angestrebt wurde, war zunächst zu untersuchen, ob die verwendeten Systeme aus  $\text{H}_2\text{O}$ , Hexylmethacrylat bzw. Mischungen aus Hexylmethacrylat und *n*-Oktan mit den verwendeten Tenside überhaupt Netzwerkstrukturen auszubilden vermögen. Zu diesem Zweck wurden zunächst Viskositätsmessungen an einer Probe des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan/HMA} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit der Zusammensetzung  $\phi_{\text{B+C}}=0.25$ ,  $\omega_{\text{b}}=0.44$  und einem  $\text{HMA}/(\text{HMA}+n\text{-Oktan})$ -Verhältnis  $\beta=0.10$  durchgeführt. Dabei wurde die Zusammensetzung entsprechend der Befunde zum Kugel-Netzwerk-Übergang im System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  gewählt (vgl. Abb. 38, 45). Dementsprechend ähneln sich die Viskositätskurven von  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  und  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan/HMA} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  sehr, wobei die zweitgenannte, bedingt durch den weniger hydrophoben Charakter des Hexylmethacrylats, bei deutlich tieferen Temperaturen liegt. Die Variation der Viskosität als Funktion der Temperatur für das hexylmethacrylathaltige Mikroemulsionssystem ist in Abbildung 50 zu sehen.



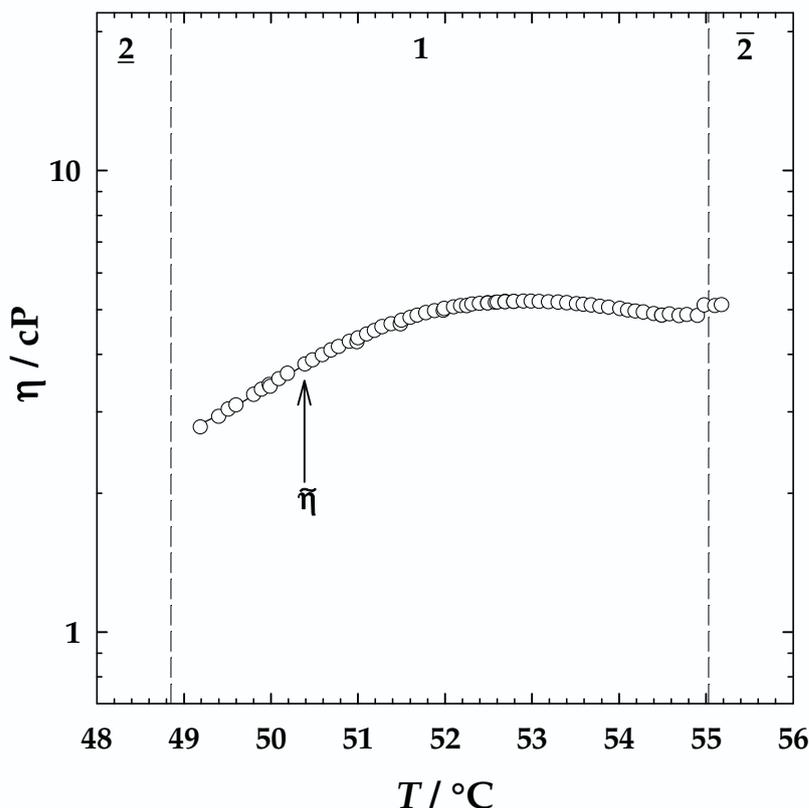
**Abb. 50:** Viskositätsmessung am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan}/\text{HMA} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\phi_{\text{B+C}}=0.25$ ,  $\omega_{\text{b}}=0.44$ ,  $\beta=0.10$ . Der Wendepunkt der Viskosität liegt bei  $T(\bar{\eta})=12.9\text{ }^\circ\text{C}$ .

Mit steigender Temperatur beobachtet man hier einen deutlichen Anstieg in der Viskosität, wobei bei  $T(\bar{\eta})=12.9\text{ }^\circ\text{C}$  ein Wendepunkt durchlaufen wird. Dieser charakterisiert, wie in Abschnitt 3.2.4 gezeigt wurde, den Beginn der Netzwerkbildung. Anschließend durchläuft die Viskosität ein Maximum um, dann gegen die obere Phasengrenze hin wieder etwas abzunehmen. Damit beeinträchtigt die Teilsubstitution von  $n$ -Oktan durch Hexylmethacrylat die Netzwerkbildung nicht, wodurch in einer solchen Probe ein Polymernetzwerk durch  $\gamma$ -strahleninduzierte Polymerisation erzeugt werden kann.

Dabei traten häufiger Probleme bei der Analyse der Mikrostruktur nach der Polymerisation auf. Im Elektronenmikroskop wurden beispielsweise große, runde Polymerpartikel gefunden, außerdem schwammen am Ende der Bestrahlungszeit einige Polymerteilchen oben auf der nach wie vor einphasigen Mikroemulsion auf. Hier treten wahrscheinlich zwei nachteilige Effekte auf, die bei der relativ schnell ablaufenden, thermisch initiierten Polymerisationsreaktion keine Rolle spielen. Durch die lange Verweilzeit während der Polymerisationsreaktion in der  $\gamma$ -Quelle

quellen einerseits die bereits entstandenen Polymerpartikel durch das in der Mikroemulsion vorliegende *n*-Oktan stark auf [137]. Weiterhin wirkt sich die dauernde  $\gamma$ -Bestrahlung auch ungünstig auf die entstandenen Polymere aus. Sie bewirkt die Spaltung und Neuvernetzung der Polymerketten, und damit zu einer verstärkten Verkläuelung [179].

Für die geplanten Polymerisationsreaktionen mit thermischer Initiierung ist dieser Temperaturbereich allerdings deutlich zu niedrig, da für einen ausreichenden Zerfall des Starters  $K_2S_2O_8$  wesentlich höhere Temperaturen im Bereich um 50 °C benötigt (vgl. Abschnitt 7.5) werden. Durch die Verwendung des hydrophileren Tensids  $C_{10}E_6$  anstelle von  $C_{10}E_4$  kann man das Phasenverhalten des Systems und damit den Netzwerkbereich in den gewünschten Temperaturbereich verschieben. Durch Viskositätsmessungen am System  $H_2O - n\text{-Oktan} - C_{10}E_6$  mit  $\phi_{B+C}=0.24$ ,  $\omega_b=0.46$  (vgl. Abb. 51) wird wiederum überprüft, ob das Tensid im fraglichen Temperatur- und Konzentrationsbereich netzwerkartige Strukturen ausbildet. Eine direkte Viskositätsmessung am System  $H_2O - n\text{-Oktan}/HMA - C_{10}E_6$  scheitert an zwei Umständen. Kleine eisenhaltige Abriebpartikel der Fallkugel des Viskosimeters genügen bereits, um eine Polymerisationsreaktion zu starten. Außerdem ist Hexylmethacrylat bei diesen Temperaturen relativ flüchtig und entweicht aus der nicht luftdichten Messspritze.



**Abb. 51:** Viskositätsmessung am System  $\text{H}_2\text{O}$ –  $n$ -Oktan –  $\text{C}_{10}\text{E}_6$  mit  $\phi_{\text{B+C}}=0.24$ ,  $\omega_{\text{b}}=0.46$ . Der Wendepunkt der Viskosität liegt bei  $T(\tilde{\eta})=50.4$  °C.

Wie in Abbildung 51 zu sehen ist, variiert auch hier die Viskosität in der für den Kugel-Netzwerk-Übergang typischen Art und Weise. Der Viskositätsanstieg durchläuft bei  $T(\tilde{\eta})=50.4$  °C einen Wendepunkt, der die einsetzende Netzwerkbildung anzeigt, und fällt nach einem Maximum in der Viskosität wieder langsam ab. Demnach ist auch das Tensid  $\text{C}_{10}\text{E}_6$  in der Lage, Mikroemulsionsnetzwerke zu bilden.

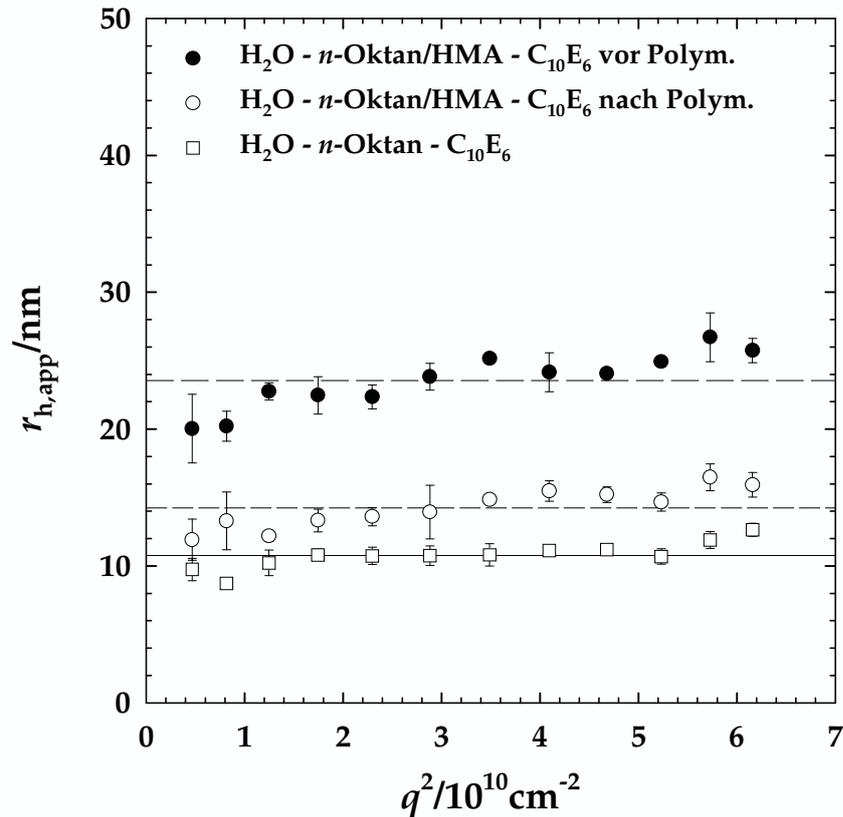
Eine kombinierte Betrachtung der beiden eben gezeigten Messungen an den Systemen  $\text{H}_2\text{O}$  –  $n$ -Oktan/HMA –  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  –  $n$ -Oktan –  $\text{C}_{10}\text{E}_6$  legt den Schluss nahe, dass auch im System  $\text{H}_2\text{O}$  –  $n$ -Oktan/HMA –  $\text{C}_{10}\text{E}_6$  selbstorganisierte Mikroemulsionsnetzwerke zu finden sein werden.

### Dynamische Lichtstremessungen

Wie oben gezeigt, kann zur Untersuchung der Mikrostruktur auch die dynamischen Lichtstreuung verwendet werden. Hierbei sollte man sich allerdings bewusst sein, dass bei der in Kapitel 7.3.4 beschriebenen Auswertung einige systematische Schwächen zu finden sind, die, je nach untersuchter Mikrostruktur, die gefundenen

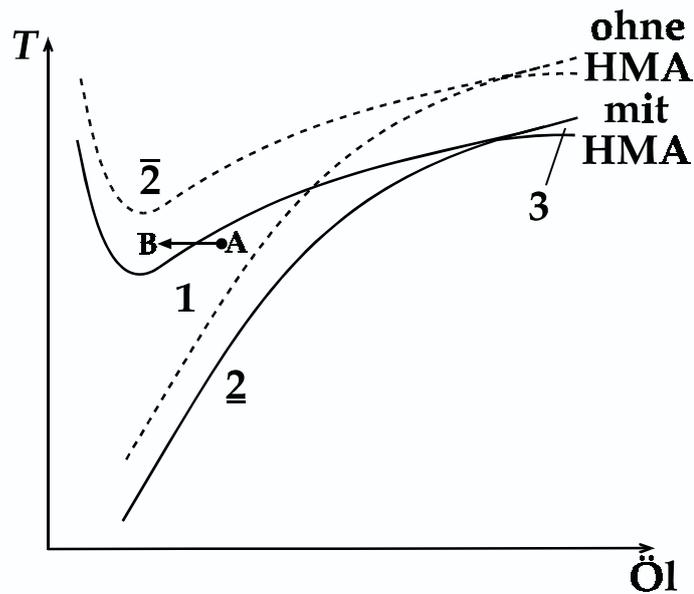
Ergebnisse relativieren. Wie in diesem Kapitel beschrieben, treten diese Schwächen vor allem auf, wenn die betrachteten Strukturen keine isotropen Kugeln sind. Genau dies ist aber bei den Netzwerkstrukturen der Fall. Aus diesem Grund dürfen die im Folgenden betrachteten Zahlenwerte der apparenten hydrodynamischen Radien in ihrem absoluten Betrag nicht überinterpretiert werden. Sie können aber dazu dienen, die bei der Polymerisation ablaufenden Reaktionen zu beschreiben und grob zu quantifizieren.

Im Anschluss wird die Situation vor und nach der Polymerisation einer Netzwerkprobe mittels der DLS untersucht. Dazu wurden am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan}/\text{HMA} - \text{C}_{10}\text{E}_6$  mit der Zusammensetzung  $\phi_{\text{B+C}}=0.25$ ,  $\omega_{\text{b}}=0.43$  und  $\beta=0.10$  mehrere thermisch initiierte Mikroemulsionspolymerisationen im Temperaturbereich der Netzwerkstruktur, also nahe der oberen Phasengrenztemperatur  $1 \rightarrow \bar{2}$  durchgeführt. An diesen Proben wurden jeweils vor und nach der Polymerisation DLS-Messungen durchgeführt, die Ergebnisse hierzu sind in Abb. 52 zusammenfassend dargestellt. Vor der Polymerisation ergibt sich ein durchschnittlicher apparter Radius von etwa  $r_{\text{h,app}}=(24 \pm 2)$  nm. Bei der Messung an der Mikroemulsion nach der Polymerisation findet man einen deutlich geringeren Radius von  $r_{\text{h,app}}=(14 \pm 2)$  nm. Diese Verringerung von  $r_{\text{h,app}}$  ist auf die Umwandlung von Hexylmethacrylat zu Polyacrylpartikeln während des Polymerisationsprozesses zurückzuführen, welche als oktangequollenes Polymer nach einiger Zeit oben aufschwimmen. Damit entspricht die mit der DLS untersuchte Mikroemulsion nach der Polymerisation nahezu dem System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_6$ .



**Abb. 52:** Exemplarisches Ergebnis dynamischer Lichtstreuungsmessungen vor (schwarze Kreise) und nach der Polymerisationsreaktion (weiße Kreise) am System H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan/HMA – C<sub>10</sub>E<sub>6</sub> und Vergleich mit den apparenten Radien des Systems H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>6</sub> (weiße Quadrate). Die Daten beziehen sich auf Proben mit vergleichbarer Zusammensetzung  $\omega_b \approx 0.44$ ,  $\phi_{B+C} \approx 0.24$  und  $\beta \approx 0.10$  und Temperatur  $T_{DLS} = 50.2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Wie in Abbildung 52 zu sehen, entsprechen die für die H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan/HMA – C<sub>10</sub>E<sub>6</sub>-Mikroemulsion nach der Polymerisation ermittelten apparenten Radien mit  $r_{h,app} = (14 \pm 2) \text{ nm}$  in etwa dem es des Vergleichssystems H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>, wo  $r_{h,app} = (11 \pm 1) \text{ nm}$  gefunden wurde. Die Variation des apparenten hydrodynamischen Radius während der Polymerisationsreaktion wird im Folgenden im Zusammenhang mit der Variation des Phasenverhaltens anhand der nachfolgenden schematischen Abbildung 53 diskutiert.

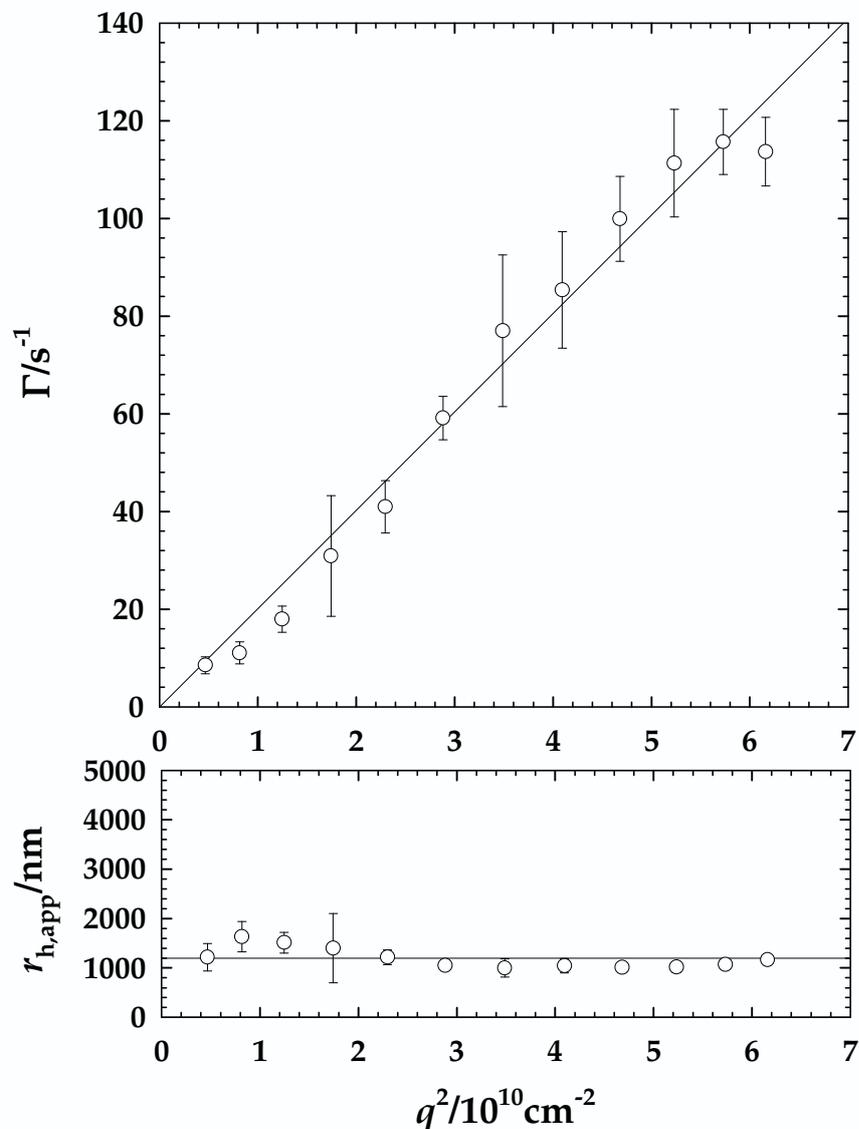


**Abb. 53:** Schematische Darstellung zur Verschiebung des Phasenverhaltens während der Polymerisationsreaktion. Vor der Polymerisation liegt die hexylmethacrylathaltige Ausgangsmikroemulsion (A) knapp unter der Phasengrenze  $1 \rightarrow \bar{2}$  (durchgezogene Linie). Nach der Polymerisation (B) liegt die hexylmethacrylatfreie Mikroemulsion bei kleinerem Ölgehalt und aufgrund der Verschiebung des Phasenverhaltens zu höheren Temperaturen etwas mehr von der Phasengrenze  $1 \rightarrow \bar{2}$  entfernt (gestrichelte Linie).

Die Ausgangsmikroemulsion  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan}/\text{HMA} - \text{C}_{10}\text{E}_6$ , deren Phasenverhalten durch die durchgezogenen Linien dargestellt ist, wird knapp unter die Phasengrenze  $1 \rightarrow \bar{2}$  temperiert (A). Während des isotherm ablaufenden Polymerisationsprozesses verarmt die Mikroemulsion an Hexylmethacrylat, so dass am Ende der Polymerisation (B) das System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_6 + \text{Polymer}$  vorliegt. Dessen Phasenverhalten, das ungefähr dem des reinen Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_6$  entspricht, ist zu höheren Temperaturen verschoben und durch gestrichelte Linien dargestellt. Im Zustand (B) liegt die Probe folglich etwas weiter von der Phasengrenze  $1 \rightarrow \bar{2}$  entfernt, was den kleineren Radius nach der Polymerisation erklärt. Der im Vergleich zum reinen  $n\text{-Oktan}$ -System etwas größere Radius wird deutlich, wenn man den Abstand der Punkte A und B zur gestrichelt gezeichneten Phasengrenze des Systems ohne Hexylmethacrylat betrachtet. Da die polymerisierte Probe B weniger Oktan enthält, liegt sie näher an der Phasengrenze  $1 \rightarrow \bar{2}$ , so dass der Radius im Vergleich zum nichtpolymerisierten System etwas größer ist.

Die durch die Polymerisationsreaktion erhaltenen Polymerpartikel können nur charakterisiert werden, indem sie vor dem Schwellen durch  $n\text{-Oktan}$  aus der frisch

polymerisierten, homogenen Probenlösung entnommen, auf 1% verdünnt und bei  $T=20\text{ °C}$  mit DLS untersucht werden. Abbildung 54 zeigt ein typisches Ergebnis einer solchen Messung am Beispiel einer Probe mit der Ausgangszusammensetzung  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan/HMA} - \text{C}_{10}\text{E}_6$ ,  $\omega_b=0.44$ ,  $\phi_{B+C}=0.24$  und  $\beta=0.10$ .



**Abb. 54:** Exemplarische Auswertung zur Bestimmung der Größenordnung der Polymerteilchengröße aus einer auf 1% verdünnten polymerisierten Probe (Ausgangsparameter:  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan/HMA} - \text{C}_{10}\text{E}_6$ ,  $\omega_b=0.44$ ,  $\phi_{B+C}=0.24$  und  $\beta=0.10$ ), gemessen bei  $T_{\text{DLS}}=20.1\text{ °C}$ . Oben:  $q^2$ -Abhängigkeit der Abfallzeit  $\Gamma$  entsprechend (23). Unten: Ohne nennenswerte Abhängigkeit vom Streuvektor ergibt sich ein mittlerer apparenter hydrodynamischer Radius  $r_{h,\text{app}}=(1200\pm 300)\text{ nm}$ .

Bei diesen Untersuchungen wird ein sehr großer apparenter hydrodynamischer Radius von  $r_{h,\text{app}}=(1200\pm 300)\text{ nm}$  erhalten. Auch hier ist darauf hinzuweisen, dass der Zahlenwert von  $r_{h,\text{app}}$  mit Vorsicht zu genießen ist, weil hier, wie später durch TEM-

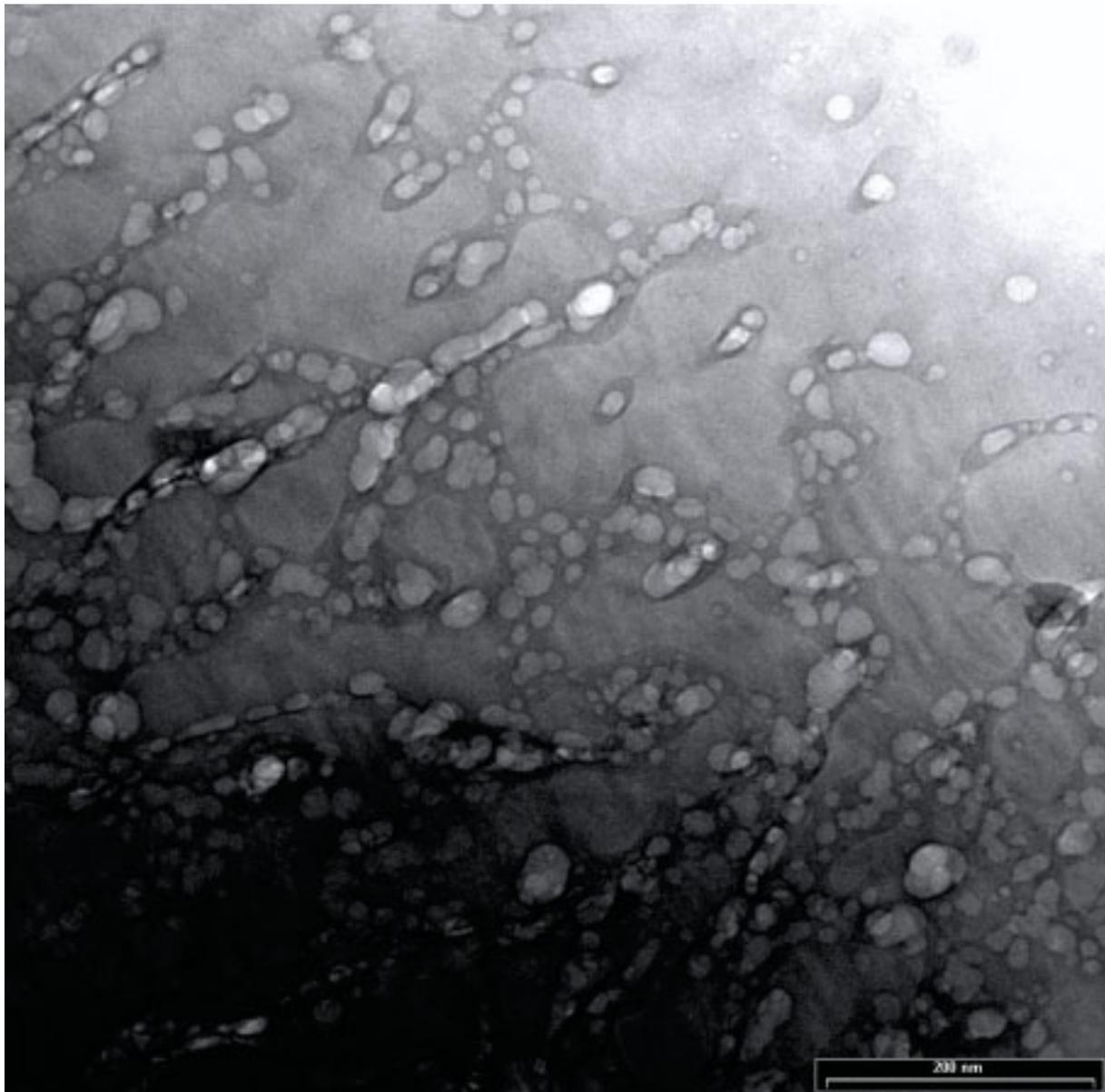
Bilder gezeigt wird, keine kugelförmigen Objekte vorliegen. Die sich anschließende elektronenmikroskopische Untersuchung bietet den Vorteil, dass hier modellfrei die Mikrostrukturen abgebildet werden können.

### **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Netzwerkstrukturen**

Zur direkten Bestimmung der Mikrostruktur wurden am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan/HMA} - \text{C}_{10}\text{E}_6$  eine Reihe elektronenmikroskopischer Aufnahmen gemacht. Die verwendeten Präparationen erlaubten es, die in einer Mikroemulsion bei einer bestimmten Temperatur vorliegende, dynamische Mikrostruktur durch extrem schnelles, nahezu instantanes Abkühlen einzufrieren. Da hier sowohl die Struktur der Ausgangsmikroemulsion als auch die Struktur der polymerisierten Proben von Interesse war, wurde jeweils eine Präparation vor einer thermisch initiierten Mikroemulsionsnetzwerkpolymerisation und eine unmittelbar nach dem Ablauf der Reaktion durchgeführt. Dabei wurden mit der von *Belkoura* und *Burauer* [46] entwickelten Gefrierbruchdirektabbildung (FFDI) und der von *Jahn* und *Strey* [44] entwickelten Gefrierbruchelektronenmikroskopie (FFEM) zwei verschiedene Präparationen jeweils vor und nach der Polymerisation durchgeführt. Um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen, werden im Anschluss nur zwei exemplarische Aufnahmen gezeigt, um die jeweiligen Stärken der unterschiedlichen Techniken FFDI und FFEM zu demonstrieren sowie einen vorher/nachher-Vergleich zu ermöglichen.

Die Untersuchung der Ausgangsmikroemulsionen, ob nun mit oder ohne Hexylmethacrylat, sind im bisherigen Verlauf der Arbeit sehr ausführlich beschrieben worden und haben eindeutige Indizien für das Vorhandensein von netzwerkartigen Strukturen geliefert. Zur Vervollständigung des Gesamtbildes dienen nun noch die Aufnahmen aus dem Elektronenmikroskop. Abbildung 55 gibt die Mikrostruktur in einer Probe des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan/HMA} - \text{C}_{10}\text{E}_6$  mit der Zusammensetzung  $\omega_b=0.43$ ,  $\phi_{B+C}=0.25$  und  $\beta=0.11$  bei einer Präparationstemperatur von  $T_{\text{präp}}=48.0\text{ }^\circ\text{C}$  vor der Polymerisation wieder. Es handelt sich um eine Gefrierbruchdirektabbildungsaufnahme (FFDI), die die charakteristischen Merkmale dieser Abbildungstechnik, wie z.B. den Grundhelligkeitsverlauf, der sich über das gesamte Bild von links unten nach rechts oben erstreckt und durch die Transmission durch die unterschied-

lich dicken Probenbereiche gegeben ist. Die eingefrorene Mikrostruktur aus Öl und Tensid der Mikroemulsionsprobe ist an den, im Vergleich zum Untergrund, etwas dunkleren Bereichen erkennbar. Sie zeigt erwartungsgemäß keine kugelförmigen Mizellen, sondern eine netzwerkartige Form. In den dunkleren und damit dickeren Bereichen der Probe findet man deutlich mehr und auch stark verzweigte Strukturelemente als im ausgedünnten, hellen Bereich.

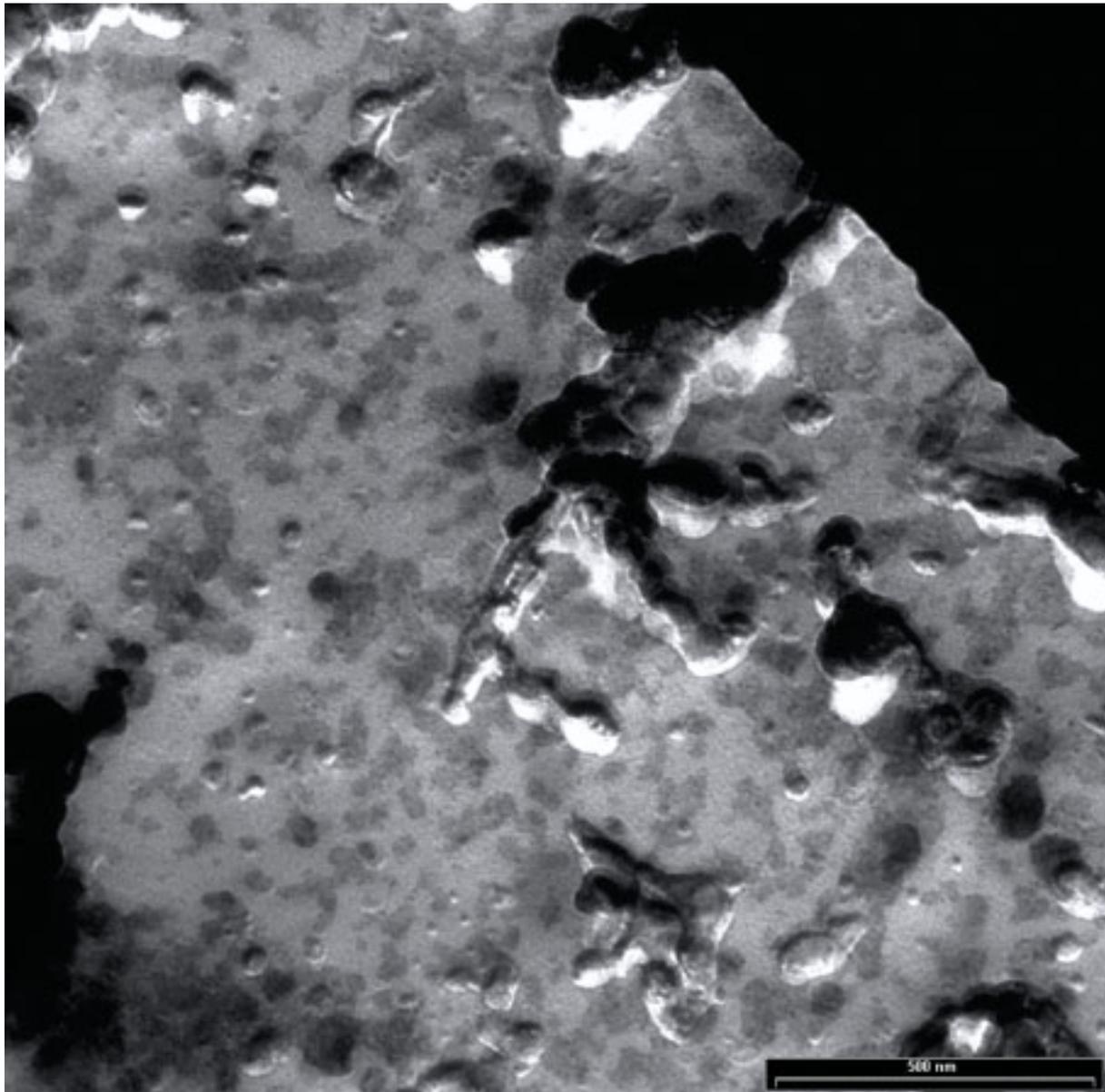


**Abb. 55:** Gefrierbruchdirektabbildung (FFDI) einer Mikroemulsionsprobe des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan}/\text{HMA} - \text{C}_{10}\text{E}_6$  vor der thermisch initiierten Polymerisation mit einem Membranvolumenbruch  $\phi_{\text{B+C}}=0.25$ , Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis=0.43, HMA/(HMA+n-Oktan)-Verhältnis  $\beta=0.11$  und einer Präparationstemperatur  $T_{\text{präp}}=48.0\text{ °C}$  (Bild-Nr. 00066113). Die dunklen Strukturen zeigen die Netzwerkgestalt der Öl-Tensid-Strukturen. Die darin enthaltenen hellen Blasen sind auf starke Unterdruckphänomene bei Einfrieren zurückzuführen [46].

Die in den Netzwerkstrukturen erkennbaren hellen Blasen dürfen auf keinen Fall als echte Mikrostruktur interpretiert werden. Es handelt sich hier vielmehr um ein generelles Präparationsartefakt, das hauptsächlich durch Prozesse während des Einfriervorganges bedingt ist. Als Hauptursache hierfür sind die unterschiedlichen Wärmekapazitäten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Mikroemulsionskomponenten zu nennen. Dadurch entsteht während des Einfrierprozesses ein enormer Unterdruck zwischen der Wassermatrix und der dispergierten Phase, der die Blasenstrukturen in den Öldomänen entstehen lässt. Eine weiterführende Diskussion hierzu findet sich bei *Burauer* [46].

Nach der Herstellung der Präparate zur Untersuchung der Situation vor der Polymerisation wird diese durch die Zugabe einer kleinen Menge  $K_2S_2O_8$  (etwa 5% bezogen auf den Gewichtsanteil des Hexylmethacrylats) und Umschütteln der Probe gestartet. Nach etwa 2-4 Stunden im Wasserbad bei  $T=50\text{ °C}$  ist die Reaktion vollständig abgelaufen und die Präparate zur Mikrostrukturuntersuchung nach der Polymerisation werden hergestellt. Abbildung 56 zeigt die Mikrostruktur nach der Polymerisation anhand einer FFEM-Aufnahme.

Bei dieser Untersuchungsmethode betrachtet man, im Gegensatz zur FFDI, bei der man den dünnen vitrifizierten Probenfilm durchleuchtet, ein Oberflächenreplik. Die Mikrostruktur wird bei dieser Methode durch die Bedampfung des gebrochenen Probenfilms mit Kohlenstoff und Tantal/Wolfram indirekt abgebildet. Die durch die Struktur der Mikroemulsion im Replik eingepprägten Erhebungen und Vertiefungen ergeben bei der Bedampfung verschiedene Grauschattierungen und vermitteln so einen dreidimensionalen Eindruck. Unter sehr günstigen experimentellen Bedingungen kann man aufgrund der unterschiedlichen Mikrotexur auch Wasser- und Öldomänen unterscheiden [44].



**Abb. 56:** Gefrierbruchabbildung (FFEM) einer Mikroemulsionsprobe des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan/HMA} - \text{C}_{10}\text{E}_6$  nach der thermisch initiierten Polymerisation mit einem Membranvolumenbruch  $\phi_{\text{B+C}}=0.25$ , Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis=0.43, HMA/(HMA+n-Oktan)-Verhältnis  $\beta=0.11$  und einer Präparationstemperatur  $T_{\text{präp}}=48.0\text{ °C}$  (Bild-Nr. 00065610).

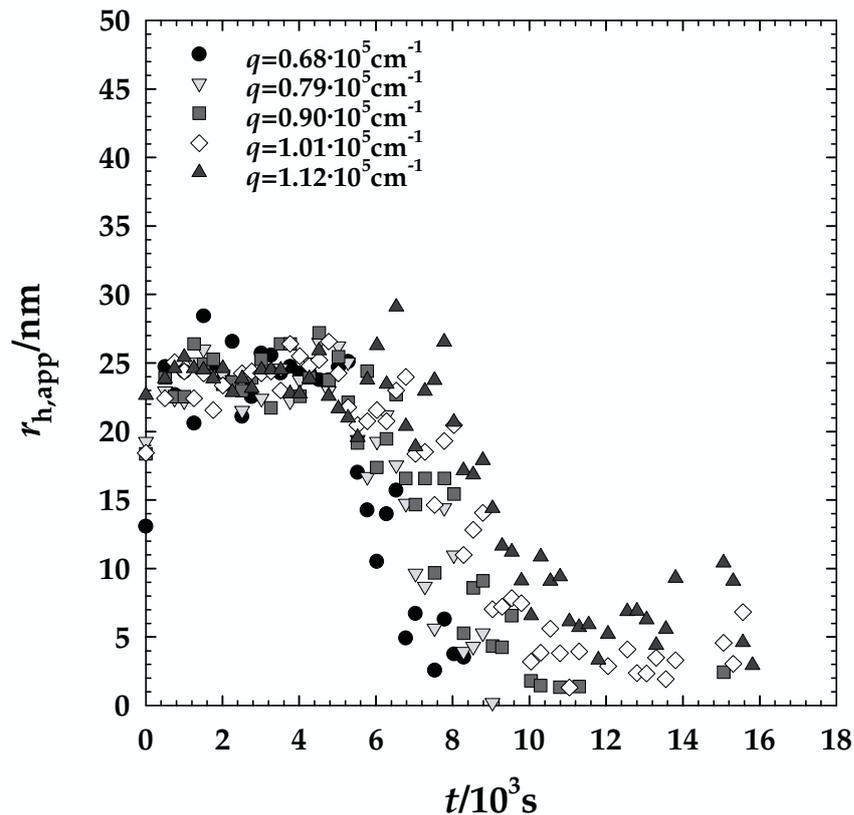
Dass die Netzwerkpolymerisation grundsätzlich gelungen ist, kann man gut in Abbildung 56 erkennen. Es sind längliche und verzweigte Strukturen erkennbar, die man als Abdrücke von polymeren Netzwerkstrukturen interpretieren kann. Die genauere Betrachtung zeigt, dass hier im wesentlichen kugelförmige Polymerpartikel ein Netzwerk aufbauen. Polymere Nadeln oder Netzwerke sind naturgemäß hier nicht zu finden, da bei Verwendung von Hexylmethacrylat kaum chemische Vernetzung stattfindet und deshalb diskrete kugelförmige Objekte entstehen [140,147]. Das Mikroemulsionsnetzwerk bewirkt aber offensichtlich, dass die Polymere sich nur

innerhalb des Netzwerkes bilden und somit durch die Zusammenlagerung der Polymerpartikel ein "Polymer-Netzwerk" entsteht. Besonders im Vergleich zu anderen Arbeiten, wo praktisch nur gleichmäßig verteilte, dispergierte Polymerkügelchen gefunden wurden [20], ist dies ein Schritt zur gezielten Steuerung der Polymerstruktur durch die Mikroemulsionsschablone (*template*). Zukünftige Arbeiten könnten untersuchen, inwieweit die Verwendung von *cross-linker*-Molekülen, z.B. Diacrylaten, die Bildung von netzwerkstrukturierten Polymeren begünstigt.

### 3.4.3 Umsatzverlauf während der Polymerisation

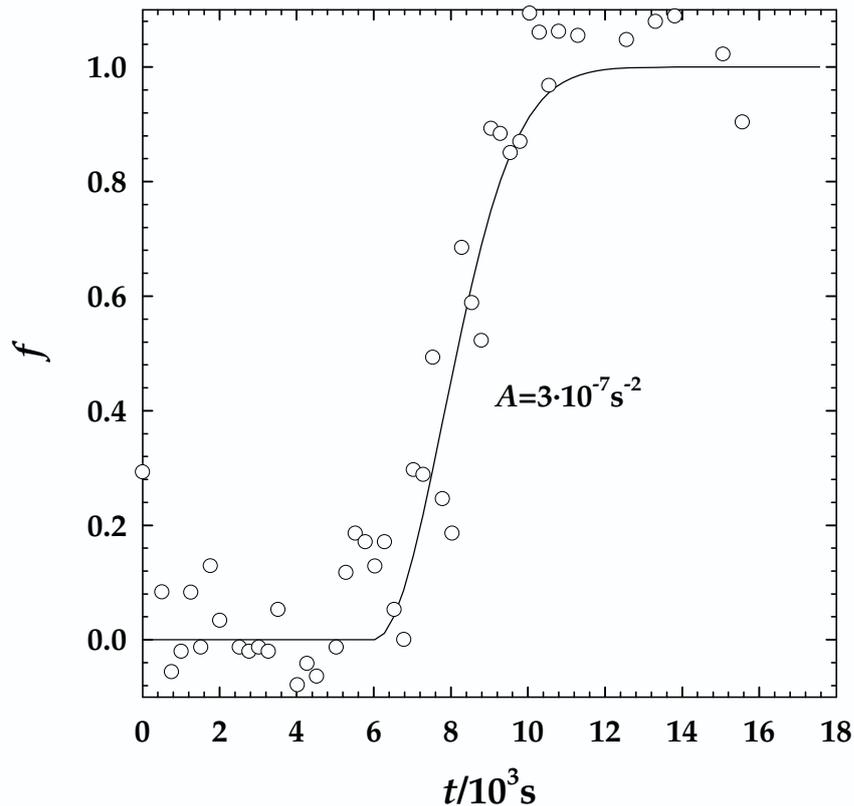
Im einleitenden Kapitel 2 sind einige der in der Literatur vorhandenen Untersuchungen zur Kinetik der Mikroemulsionspolymerisation kurz dargestellt worden. Wie dort gezeigt, sind die bisherigen Messungen der Kinetik mit einem enormen Aufwand verbunden. SANS-Messungen sind extrem teuer und zeitaufwendig [178], ebenso kalorimetrische Untersuchungen [20], die ein sehr großes Probenvolumen benötigen. Dies hat die Suche nach einer alternativen Möglichkeit motiviert, die Polymerisationskinetik mit möglichst einfachen Mitteln und ohne großen zeitlichen und finanziellen Aufwand zu verfolgen.

Als geeignete Methode erscheint hier die online-Messungen der dynamischen Lichtstreuung während der Polymerisationsreaktion. Dabei markiert der Radius vor der Polymerisation den Anfangszustand, in dem die Mikroemulsion mit unpolymersiertem Hexylmethacrylat beladen ist. Der Radius nach der Polymerisation gibt den Endzustand wieder, in dem sämtliches Hexylmethacrylat polymerisiert ist. Messungen der Teilchenradien während der Polymerisation liefern dann Radien, die zwischen diesen beiden Werten liegen, und erlauben dadurch Rückschlüsse auf den jeweiligen Umsatz. Abbildung 57 zeigt die Variation des apparenten hydrodynamischen Radius  $r_{h,app}$  als Funktion der Zeit für eine Probe des Systems H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan/HMA – C<sub>10</sub>E<sub>6</sub> mit der Zusammensetzung  $\omega_b=0.44$ ,  $\phi_{B+C}=0.25$ ,  $\beta=0.10$  bei einer Polymerisationstemperatur  $T_{poly}=50.46$  °C. Da die Messdauer mit 10 s relativ kurz gehalten wurde, um unter verschiedenen Winkeln messen zu können streuen die erhaltenen Werte recht stark.



**Abb. 57:** Zeitliche Entwicklung der apparenten hydrodynamischen Radien, gemessen mit dynamischer Lichtstreuung während der mit  $K_2S_2O_8$  thermisch initiierten Polymerisation einer Mikroemulsion im Netzwerkbereich am System  $H_2O - n$ -Oktan/HMA -  $C_{10}E_6$ ,  $\omega_b=0.44$ ,  $\phi_{B+C}=0.25$ ,  $\beta=0.10$  bei einer Polymerisationstemperatur  $T_{poly}=50.46$  °C.

Es ist gut zu erkennen, wie sich im Verlauf der Polymerisationsreaktion der beobachtete Teilchenradius vom Startwert bei etwa  $r_{h,app}=(24\pm 3)$  nm langsam auf den Endwert bei etwa  $r_{h,app}=(5\pm 3)$  nm bewegt. Identifiziert man diese beiden Werte mit dem Umsatz, d.h.  $f=0$  (=kein Umsatz, 24 nm) und  $f=1$  (=vollständiger Umsatz, 5 nm), ergeben sich Umsatzverlaufskurven, wie sie exemplarisch für den Streuvektor  $q=1.01 \cdot 10^5 cm^{-1}$  in Abbildung 58 gezeigt ist.



**Abb. 58:** Zeitlicher Umsatzverlauf der thermisch initiierten Polymerisation einer Mikroemulsion im Netzwerkbereich am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan/HMA} - \text{C}_{10}\text{E}_6$ ,  $\omega_b=0.44$ ,  $\phi_{B+C}=0.25$ ,  $\beta=0.10$  bei einer Polymerisationstemperatur  $T_{\text{poly}}=50.46$  °C, berechnet aus der Radienänderung in der dynamischen Lichtstreuung (vgl. Abb. 57,  $q=1.01 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung nach Gleichung (29).

Wie in der Abbildung 58 zu sehen, lassen sich die experimentell erhaltenen Umsatzverläufe nach

$$f = 1 - \exp\left(-\frac{1}{2} A t^2\right) \quad (29)$$

mit  $A=3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-2}$  anpassen. Für den Vergleich mit den von *Lade* [20] in Systemen des Typs  $\text{H}_2\text{O} - \text{HMA} - \text{C}_i\text{E}_j$  durchgeführten Polymerisationen kann die Wachstumsreaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_p$  herangezogen werden. Diese kann nach dem *Morgan*-Modell [180,181] aus den Umsatzverlaufskurven nach

$$A = \frac{k_p c_0 \rho_0}{M_0} \quad (30)$$

berechnet werden. Die Monomerkonzentration  $M_0$  in der Probe ist durch die Einwaage berechenbar (hier  $M_0=6.5 \text{ mmol/l}$ ), die Radikalbildungsrate  $\rho_0$  kann als Funktion der Initiatorkonzentration und Reaktionstemperatur aus

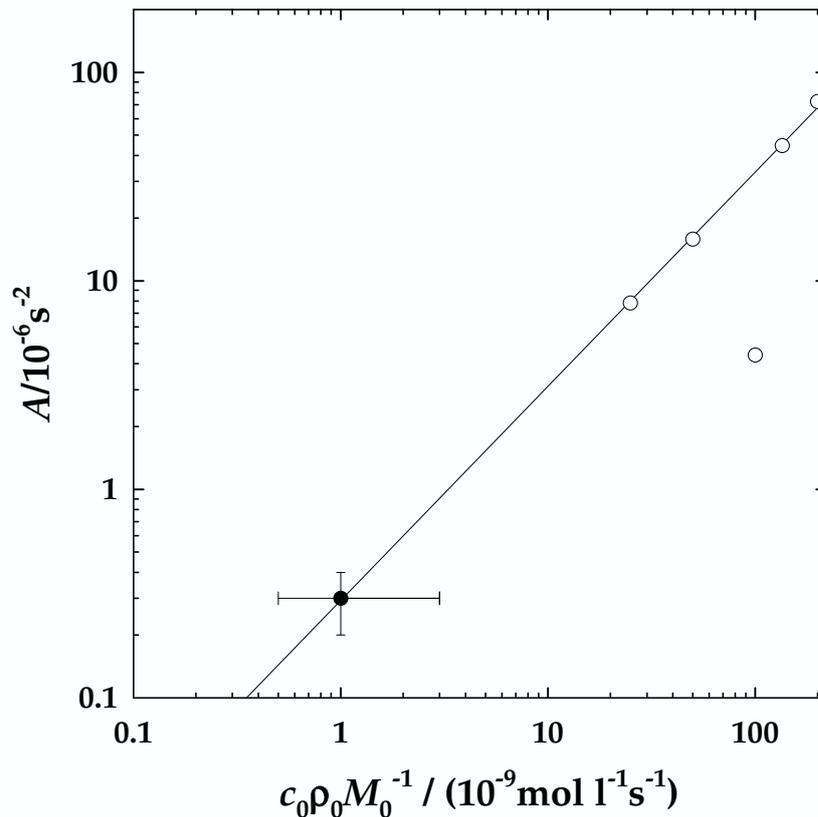
$$\rho_0 = 2k_d[I]_0 \quad (31)$$

berechnet werden. Die ursprüngliche Initiatorkonzentration  $[I]_0$  ist durch die Einwaage gegeben, die Zerfallkonstante des Initiators  $K_2S_2O_8$  kann man aus

$$k_d = 5.1 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} \exp\left(-\frac{140.2 \text{ kJ/mol}}{R \cdot T}\right) \quad (32)$$

ermitteln, so dass im betrachteten Fall  $\rho_0 = 3.3 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$  ist. Für die Monomerkonzentration am Ort der Polymerisation  $c_0$  wurden von *Lade* recht hohe Werte von  $c_0 = 2.5 \dots 4 \text{ mol/l}$  angenommen, die nahe am Wert des reinen Hexylmethacrylats ( $c_0 = 5.2 \text{ mol/l}$ ) liegen. Dort hatte man es allerdings mit recht hohen Monomer-Tensid-Verhältnissen zu tun. Hier liegen aber eher kleine Monomer-Tensid-Verhältnisse und zusätzlich eine Ölmischung vor, so dass deutlich kleinere Werte für  $c_0 = 0.02 \dots 0.5 \text{ mol/l}$  anzunehmen sind [182]. Die diesbezüglich Unsicherheit kommt im großen Fehlerbalken in Abb. 59 zum Ausdruck. Trägt man den hier erhaltenen Wert für  $A$  zusammen mit den von *Lade* [20] erhaltenen Werten gegen  $c_0 \rho_0 M_0^{-1}$  auf, so erhält man nach (30) aus der Steigung  $k_p$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird der Vergleich der Ergebnisse in Abbildung 59 jedoch in einer doppellogarithmischen Auftragung durchgeführt.

In Abbildung 59 kann man erkennen, dass die Umsatzverlaufmessungen mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung, die am System  $H_2O/K_2S_2O_8 - n\text{-Oktan}/HMA - C_{10}E_6$  durchgeführt wurden, in sehr guter Übereinstimmung zu den von *Lade* [20] mit Hilfe aufwendiger kalorimetrischer Messungen am System  $H_2O/K_2S_2O_8 - HMA - C_{12}E_9$  bestimmten Werten liegt. Man findet in beiden Fällen für die Wachstumsreaktionsgeschwindigkeitskonstante einen Wert von  $k_p = (350 \pm 30) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Abb. 59:** Ermittlung der Wachstumsreaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_p$  für die radikalisch mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  initiierte Mikroemulsionspolymerisation von Hexylmethacrylat. Die Daten der weißen Symbole wurden am System  $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{HMA} - \text{C}_{12}\text{E}_9$  bei  $T=49.5^\circ\text{C}$  kalorimetrisch bestimmt [20], der schwarze Punkt bezieht sich auf Daten aus DLS-Messungen am System  $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - n\text{-Oktan}/\text{HMA} - \text{C}_{10}\text{E}_6$  bei  $T=50.46^\circ\text{C}$  (vgl. Abb. 58). Die Fehlerbalken in  $y$ -Richtung ergeben sich aus der Unsicherheit der Anpassung in Abb. 58, in  $x$ -Richtung hauptsächlich aus der Unsicherheit bezüglich  $c_0$ . In Übereinstimmung zu *Lade* ergibt sich  $k_p=(350\pm 30) \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Zusammenfassend kann man feststellen, dass es gelungen ist, durch den Einsatz von netzwerkbildenden Mikroemulsionssystemen des Typs  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan}/\text{HMA} - \text{C}_i\text{E}_j$  Polymernetzwerke durch Mikroemulsionspolymerisation zu erzeugen. Dabei wurden die Ausgangsmikroemulsionen mit Hilfe von Messungen der Viskosität und dynamischer Lichtstreuung charakterisiert. Die DLS ermöglichte darüber hinaus auch eine Bestimmung der apparenten Größe der Polymerpartikel sowie die einfache Untersuchung der Polymerisationskinetik. Verschiedene elektronenmikroskopische Untersuchungstechniken wurden zur Abbildung der Netzwerkstrukturen, sowohl in der Ausgangsmikroemulsion, als auch in der Mikroemulsion nach der Polymerisation, erfolgreich angewendet.

## 4 Stabilität und Dynamik der L<sub>3</sub>-Phase

Im vorherigen Kapitel 3 wurde die Bildung von Netzwerkstrukturen aus diskreten O/W-Mikroemulsionströpfchen ausführlich am System H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> untersucht. In derartigen Netzwerkstrukturen besitzt der amphiphile Film eine mittlere Krümmung  $H$  von etwas größer als null. Die in diesem Kapitel untersuchten Strukturen der Schwammphase L<sub>3</sub> bestehen im Gegensatz dazu aus amphiphilen Filmen, deren Monolayer (im deutschen auch "Monolagen") eine mittlere Krümmung  $H$  von etwas kleiner als null aufweisen. Wie Abb. 9 zeigt, findet man somit in beiden Fällen hochkonnektive und damit prinzipiell ähnliche Strukturen. Da die mittlere Krümmung des amphiphilen Films in diesen Systemen stark temperaturabhängig ist, werden Netzwerkstrukturen unterhalb und die L<sub>3</sub>-Phase oberhalb der mittleren Phaseninversionstemperatur  $\bar{T}$  gefunden.

Motiviert durch eine bestehende Zusammenarbeit mit der Universität Lund wurden die Untersuchungen der L<sub>3</sub>-Phase am System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> durchgeführt. Sie zielten dabei im wesentlichen auf das Verständnis der Stabilität und Dynamik dieser Struktur. Das Kapitel gliedert sich wie folgt: zunächst werden erste Ergebnisse zur Stabilität der L<sub>3</sub>-Phase durch die Bestimmung des Phasenverhaltens gewonnen. Anschließend wird die Mikrostruktur durch Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen untersucht, die vor allem die charakteristischen Größen in der Schwammstruktur liefern sollen. Abschließend wird die komplexe Dynamik der L<sub>3</sub>-Phase untersucht. Dabei werden Änderungen in der Topologie der Struktur mit verschiedenen relaxationskinetischen Methoden, hauptsächlich aber mit Temperatursprungexperimenten, untersucht, der topologisch invariante Prozess der Membranfluktuation wird durch Messungen der dynamischen Lichtstreuung verfolgt.

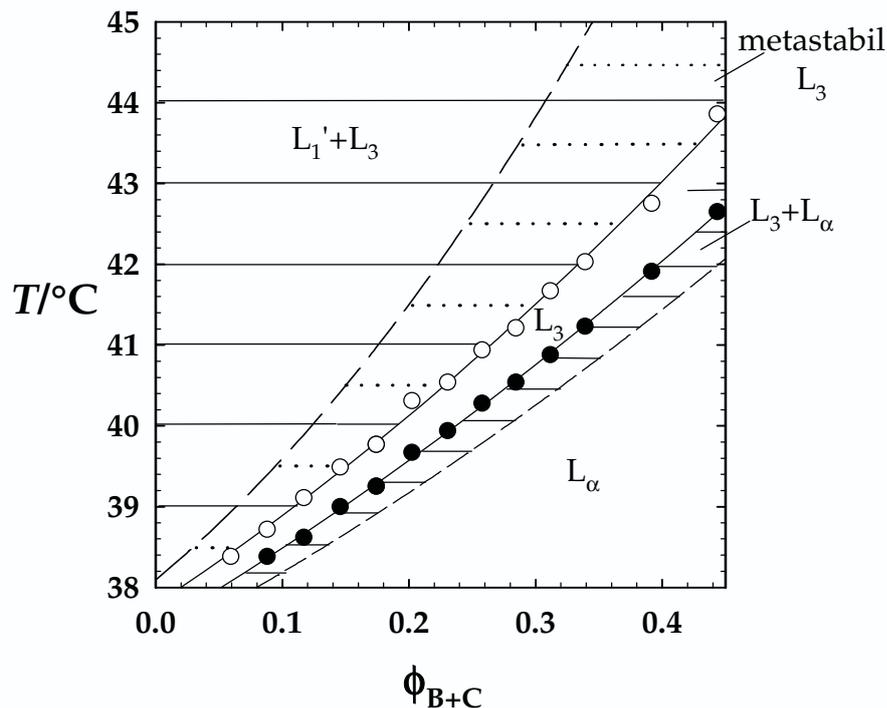
### 4.1 Phasenverhalten

Wie im Abschnitt 2.1 bereits dargestellt, ist es zur Bestimmung des Phasenverhaltens sinnvoll, verschiedene Schnitte durch das Phasenprisma zu untersuchen. Dabei wird der Einfluss der Probenzusammensetzung und der Temperatur auf das

Phasenverhalten studiert. Zur Untersuchung der  $L_3$ -Phase hat es sich als hilfreich erwiesen, bei konstantem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  das temperaturabhängige Phasenverhalten als Funktion des dispergierten Membranvolumenbruchs  $\phi_{B+C}$  zu messen. Im Folgenden wird zunächst anhand eines solchen  $T(\phi_{B+C})$ -Schnittes das Phasenverhalten in der Nähe des Existenzbereiches der  $L_3$ -Phase beschrieben. Anschließend werden dann die Auswirkungen einer Variation des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisses  $\omega_b$  besprochen.

#### 4.1.1 Variation als Funktion des Membranvolumenbruchs $\phi_{B+C}$

Bei konstantem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis findet man bei der Untersuchung des Einflusses des Membranvolumenbruchs  $\phi_{B+C}$  auf die Lage der  $L_3$ -Phase für das System  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  mit  $\omega_b=0.449$  das in Abbildung 60 gezeigte Verhalten.



**Abb. 60:**  $T(\phi_{B+C})$ -Schnitt am System  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  mit  $\omega_b=0.449$ . Im experimentell betrachteten Bereich verschiebt sich die  $L_3$ -Phase bei Zugabe von Wasser zu niedrigeren Temperaturen und die Breite des  $L_3$ -Kanals nimmt ab. Man beobachtet die typische Phasensequenz  $L_\alpha, L_3+L_\alpha, L_3, L_1'+L_3$ . Die durchgezogene Linie im Verlauf der weißen Symbole repräsentiert den Verlauf der Binodalen, die gestrichelte Linie darüber die Spinodale [17].

Als Funktion der Temperatur ergibt sich folgende Phasenabfolge: Bei niedrigen Temperaturen, allerdings oberhalb der Phaseninversionstemperatur  $\bar{T} \approx 38$  °C [28],

liegt die lamellare L<sub>α</sub>-Phase. Erhöht man die Temperatur, so findet man die L<sub>3</sub>-Phase, wobei die beiden Einphasenbereiche durch das Koexistenzgebiet von L<sub>3</sub>+L<sub>α</sub> voneinander getrennt werden. Oberhalb der L<sub>3</sub>-Phase findet man das Koexistenzgebiet von L<sub>1</sub>'+L<sub>3</sub>. Die durchgezogene Linie im Verlauf der weißen Symbole repräsentiert den Verlauf der Binodalen, während die gestrichelte Linie darüber die Spinodale darstellt [17]. Zwischen diesen beiden befindet sich ein metastabiler L<sub>3</sub>-Bereich. Insgesamt ist die Temperaturextension des L<sub>3</sub>-Kanals zwischen den beiden Binodalen L<sub>3</sub>+L<sub>α</sub>→L<sub>3</sub> und L<sub>3</sub>→L<sub>1</sub>'+L<sub>3</sub> mit 0.3 – 1.5 K recht schmal, was bei praktisch allen Experimenten eine sehr gute Temperaturkontrolle erfordert.

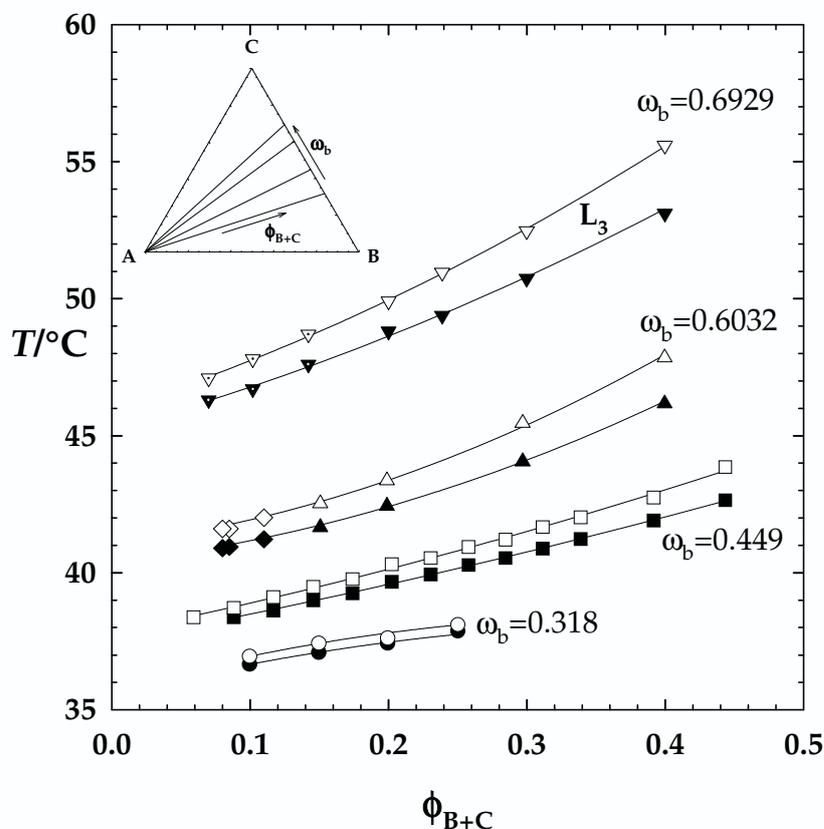
Betrachtet man die Variation des L<sub>3</sub>-Kanals mit steigendem  $\phi_{B+C}$ , so erkennt man, dass dieser immer breiter wird und sich zu höheren Temperaturen verschiebt. Sowohl die obere wie die untere Phasengrenze steigen proportional mit  $\phi_{B+C}$  an, allerdings geschieht dies für die obere etwas stärker als für die untere, was zu einer Aufweitung des L<sub>3</sub>-Kanals führt. Die Triebkraft für die Verschiebung des L<sub>3</sub>-Kanals zu höheren Temperaturen ist, dass bei einer Variation von  $\phi_{B+C}$  bei konstantem  $\omega_b$  auch immer der Tensidvolumenbruch  $\phi_C$  erhöht wird. Durch diese Zunahme der internen Grenzfläche werden kleinere Strukturgrößen bedingt, da sich die Tensidmonolayer, die den Bilayer bilden, stärker um das Wasser herum krümmen. Um diesen Krümmungszustand zu realisieren sind höhere Temperaturen erforderlich.

Da im weiteren Verlauf dieses Kapitels nur die Eigenschaften der L<sub>3</sub>-Phase untersucht werden, wird in den folgenden Phasendiagrammen immer nur der L<sub>3</sub>-Kanal gezeigt, die Koexistenzgebiete werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

#### 4.1.2 Variation der T( $\phi_{B+C}$ )-Schnitte als Funktion von $\omega_b$

Das in der Einleitung vorgestellte Modellkonzept der *bending energy* misst den Eigenschaften der Membran eine entscheidende Bedeutung bei der Beschreibung dieser Systeme bei. Daher wird im Folgenden der Einfluss der Membranzusammensetzung auf das Phasenverhalten untersucht. Dazu wurden vier T( $\phi_{B+C}$ )-Schnitte für verschiedene Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisse  $\omega_b$  aufgenommen. Eine vergleichende

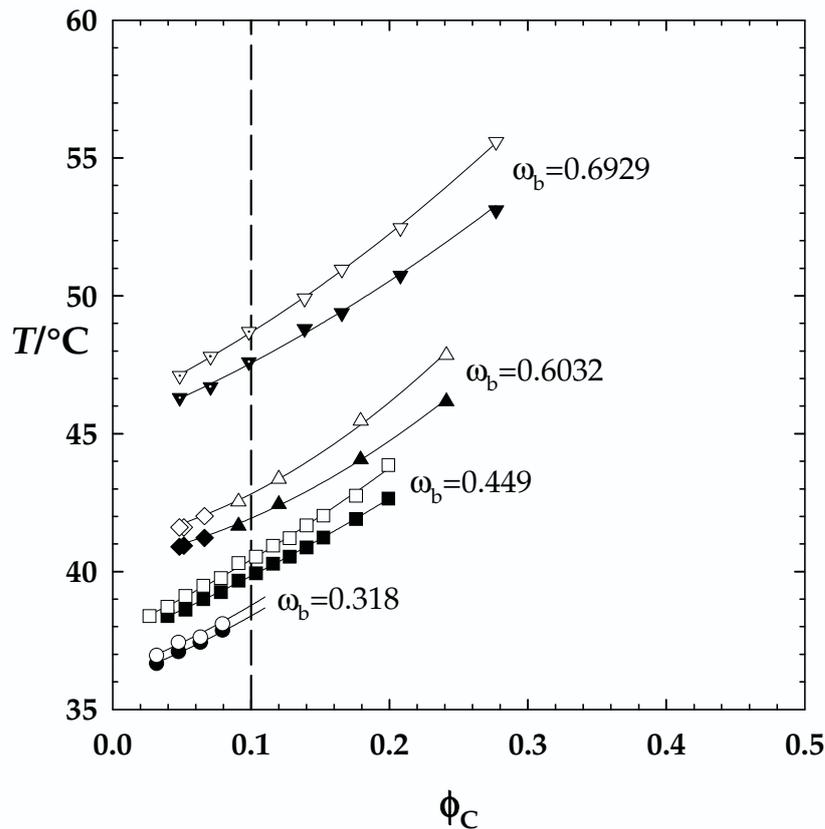
Übersicht der Ergebnisse innerhalb eines Diagramms gelingt, indem man alle Schnitte auf die Rückseite des Phasenprismas projiziert.



**Abb. 61:** Projektion der  $T(\phi_{B+C})$ -Schnitte für verschiedene  $\omega_b$ . Die Breite und Temperaturlage eines jeden Kanals erhöht sich mit zunehmendem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$ . Mit sinkendem  $\omega_b$  werden die  $L_3$ -Kanäle deutlich schmaler und zu tieferen Temperaturen verschoben. Im eingefügten Gibbs-Dreieck deuten die durchgezogenen Linien schematisch die untersuchten Schnitte an.

Wie in Abb. 61 zu sehen ist, haben alle vier  $L_3$ -Kanäle die gleiche mit  $\phi_{B+C}$  ansteigende Form. Allerdings führt eine Erhöhung des Ölanteils in der Membran, d.h. die Absenkung von  $\omega_b$ , zu einer Verschiebung des  $L_3$ -Stabilitätsbereichs zu tieferen Temperaturen und schmalerer Ausdehnung. Diskutiert man diesen Verlauf auf molekularer Ebene, so bedingt eine Zunahme des Ölgehalts in der Membran eine erhöhte Penetration der Ölmoleküle zwischen die hydrophoben Tensidketten, was in einer erhöhten Krümmung des amphiphilen Films in Richtung des Wassers resultiert. Dieser Krümmungseinfluss wird durch eine Temperaturerniedrigung kompensiert.

Für zahlreiche theoretische Betrachtungen [14,16] ist die Darstellung des Phasenverhaltens als Funktion des Tensidvolumenbruchs  $\phi_C$  bzw. der internen Grenzfläche  $S/V \sim \phi_C$  sinnvoll (vgl. Abschnitt 5.2.1). Zu diesem Zweck kann man durch Ausnutzen der einfachen Beziehung  $\phi_{B+C} \cdot \omega_b = \phi_C$  aus dem  $T(\phi_{B+C})$ -Schnitt einen  $T(\phi_C)$ -Schnitt konstruieren. Wie in Abb. 62 gezeigt, wird der grundsätzliche Habitus der L<sub>3</sub>-Kanäle dadurch nicht verändert, lediglich ihre relative Ausdehnung ist eine andere.

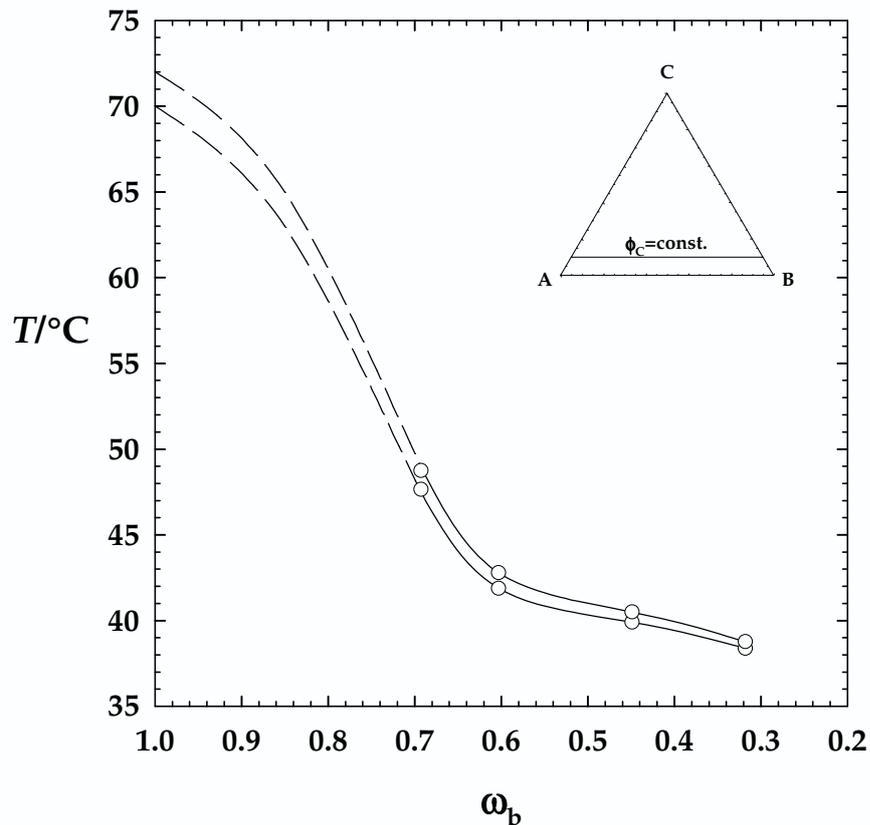


**Abb. 62:** Lage der L<sub>3</sub>-Kanäle für verschiedene Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisse  $\omega_b$  als Funktion des Tensidgehalts  $\phi_C$  (berechnet aus Abb. 61). Die gestrichelte Linie bei  $\phi_C=0.1$  deutet den Schnitt zur direkten Untersuchung der  $\omega_b$ -Variation an.

Die Daten zu Abb. 61 und 62 finden sich im Anhang in den Tabellen 47 bis 51.

#### 4.1.3 Phasenverhalten als Funktion von $\omega_b$

Aus den in Abbildung 62 gezeigten  $T(\phi_C)$ -Schnitten lässt sich der Einfluss der Membranzusammensetzung auf das Phasenverhalten bestimmen. Dazu schneidet man, wie mit der gepunkteten Linie in Abbildung 62 angedeutet, bei konstantem Tensidvolumenbruch  $\phi_C$  durch die L<sub>3</sub>-Kanäle. Abbildung 63 zeigt den so erhaltenen  $T(\omega_b)$ -Schnitt bei einem konstanten Tensidvolumenbruch  $\phi_C=0.1$ .



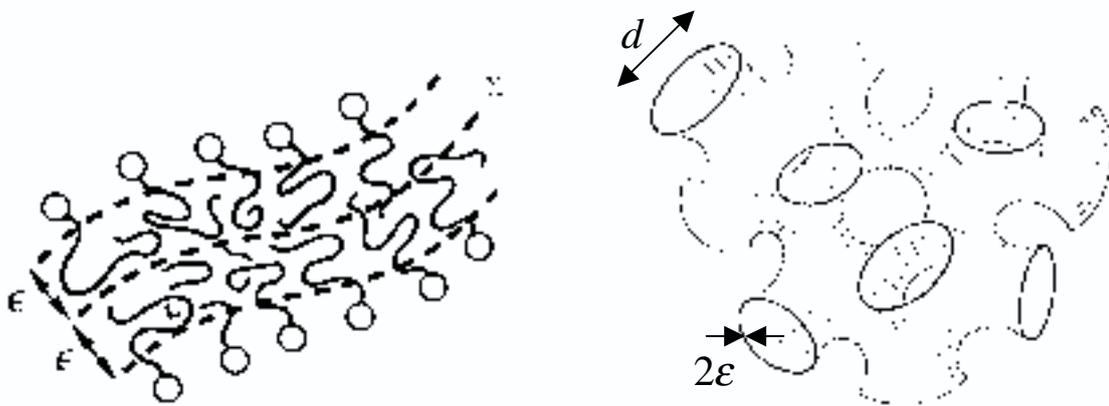
**Abb. 63:** Lage des L<sub>3</sub>-Phasenkanals als Funktion des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisses  $\omega_b$  bei konstantem  $\phi_C=0.1$ . Der durch die eingezeichneten Linien angedeutet Verlauf basiert auf Untersuchungen an ähnlichen Systemen [19,183]. Das eingefügte Dreieck verdeutlicht die Orientierung des Schnittes im *Gibbs*-Dreieck.

Wie schon anhand der vier  $T(\phi_{B+C})$ -Kanäle in Abbildung 61 diskutiert, verschiebt sich der L<sub>3</sub>-Kanal mit abnehmendem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$ , d.h. höheren Ölgehalten in der Membran, zu niedrigeren Temperaturen. Ebenso wie oben beschrieben, lässt sich dieses Verhalten über die Ölpenetration und die Krümmungskompensation diskutieren. Ein erhöhter Ölgehalt in der Membran bewirkt eine stärker negative Krümmung des amphiphilen Films. Da allerdings die Krümmung der Monolayer durch  $\phi_C=0.1$  als konstant vorgegeben ist, wird die durch die Ölpenetration induzierte zusätzliche Krümmung durch eine Absenkung der Temperaturlage des L<sub>3</sub>-Kanals kompensiert.

## 4.2 Mikrostruktur - Kleinwinkelneutronenstreuung

Eine wesentliche Eigenschaft der L<sub>3</sub>-Phase ist ihre komplexe Mikrostruktur. Während die Abbildung der Struktur durch die Gefrierbruchelektronenmikroskopie (FFEM) gelingt [45], ist zur genauen Bestimmung der Strukturgrößen vor allem die Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) geeignet. Dabei ermöglicht das Einstellen verschiedener Kontraste durch die Streulängendichteunterschiede zwischen deuterierten und protonierten Substanzen das Detektieren von unterschiedlichen Strukturbereichen.

Ziel der hier durchgeführten SANS-Messungen an der L<sub>3</sub>-Phase ist die Untersuchung der charakteristischen Strukturgrößen, namentlich der Bilayerdicke  $2\varepsilon$  und des Abstandes  $d$  der Mittenflächen  $\Sigma$  zwischen den einzelnen Bilayern als Funktion der Probenzusammensetzung, d.h. des Membranvolumenbruchs  $\phi_{B+C}$  und des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$ . Abbildung 64 veranschaulicht die beiden Größen  $d$  und  $2\varepsilon$  schematisch.



**Abb. 64:** links: Aufbau der Tensiddoppelschicht aus Tensidmonolayern. Die Monoschichten haben von der Flächenmitte  $\Sigma$  den Abstand  $\varepsilon$ , die Bilayerdicke beträgt demnach  $2\varepsilon$  (aus[68]). rechts: Veranschaulichung der charakteristischen Größen  $d$  als Flächenmittenabstand und  $2\varepsilon$  als Bilayerdicke in der L<sub>3</sub>-Schwammstruktur [19].

Eine einfache geometrische Betrachtung der in Abbildung 64 gezeigten Strukturen legt nahe, dass eine Änderung des Ölgehalts in der Membran im wesentlichen nur die Membrandicke  $2\varepsilon$  beeinflusst, während der Tensidvolumenbruch den Abstand zwischen den Bilayern bestimmen sollte.

Dieses Kapitel gliedert sich folgendermaßen: Zunächst werden die wesentlichen Geräteparameter, die Kontraste und die Probepräparation im Abschnitt Streuexperiment beschrieben. Danach werden die experimentell gefundenen Streukurven dargestellt und angepasst. Abschließend werden im Abschnitt Strukturgrößen die gemessenen Größen mit einem geometrischen Modell verglichen.

### 4.2.1 Streuexperiment

In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Aspekte zur Durchführung der Streuexperimente kurz dargestellt. Eine ausführlichere Darstellung der Durchführung ist im Abschnitt 7.3.5 zu finden. Zu den Feinheiten und der Streutheorie wird auf die einschlägige Literatur verwiesen [54,184,185].

Streumethoden sind geeignete Mittel zur Aufklärung der Mikrostruktur, wenn sich die zu untersuchenden Strukturen in einer ähnlichen Größenordnung bewegen wie die Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Strahlung. Für Mikroemulsionen, deren Größen sich im Nanometer-Bereich bewegen, sind Neutronen der Wellenlänge  $\lambda=6 \text{ \AA}$ , wie sie bei den gemeinsam mit Dr. *Thomas Sottmann* und Dipl. Chem. *Britta Jakobs* durchgeführten Messungen am D22 Instrument des *ILL*, Grenoble verwendet wurden, das Medium der Wahl. Durch Variation des Streuwinkels  $0.1^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$  bei zwei verschiedenen Probe-Detektor-Abständen  $d_{SD} = 1.96 \text{ m}$  und  $d_{SD} = 17.56 \text{ m}$  und einer Detektorposition  $0.4 \text{ m off-axis}$  kann bei dieser Wellenlänge der Streuvektor

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (33)$$

zwischen ca.  $0.003 < q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  variiert werden. Nach der umgeformten *Bragg-Beziehung*

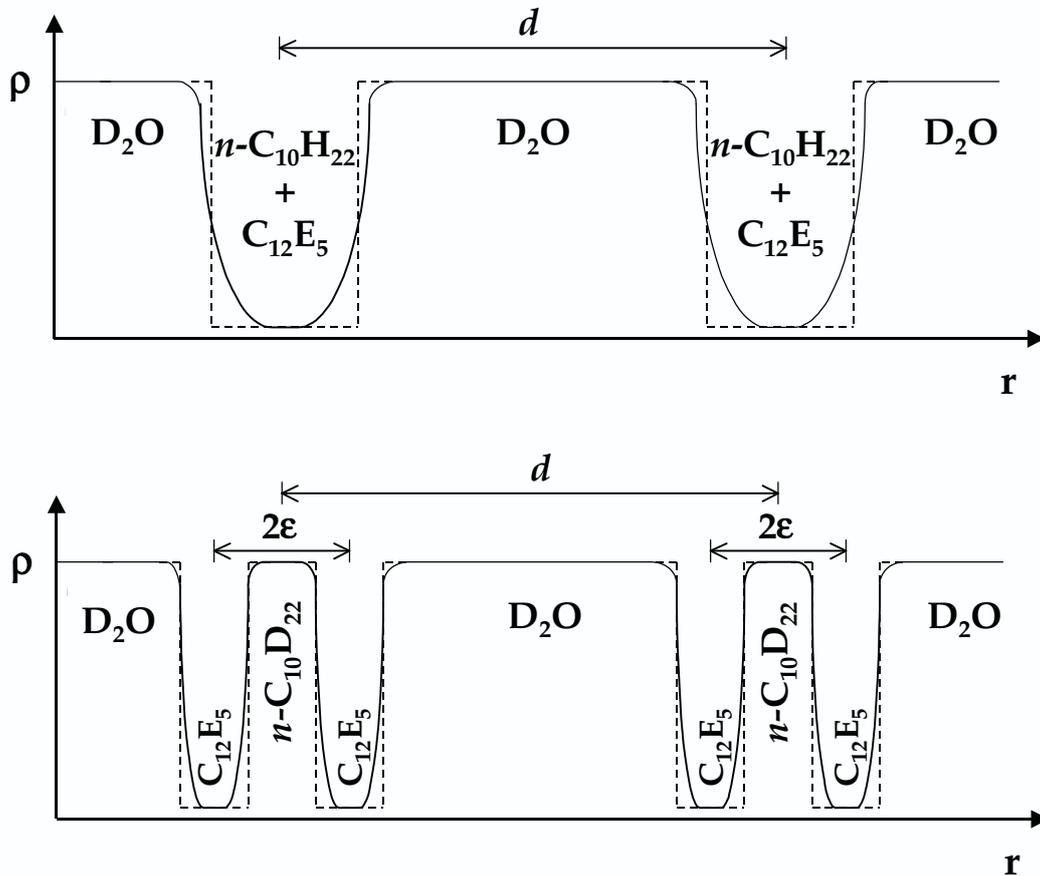
$$q_{\max} = \frac{2\pi}{d}, \quad (34)$$

können damit Strukturen von  $12 \text{ \AA}$  -  $3000 \text{ \AA}$  untersucht werden.

### Kontraste

Wie bereits im einführenden Teil dieses Abschnittes erwähnt, besitzen die beiden Isotope  $^1\text{H}$  (Wasserstoff) und  $^2\text{H}$  ( $^2\text{D}$ , Deuterium) stark unterschiedliche Streulängen  $b_{\text{coh}}$  (vgl. Tabelle 10). Dies kann man durch gezielte Deuterierung einzelner

oder mehrerer Komponenten nutzen, um Kontraste zwischen den einzelnen Strukturelementen zu erzielen. Abbildung 65 veranschaulicht die in dieser Arbeit genutzten Kontraste schematisch, indem die Streulängendichteprofile für den Bulk- und Filmkontrast im direkten Vergleich gezeigt werden.



**Abb. 65:** Streulängendichteprofile für den Bulk- (oben) und Filmkontrast (unten) im direkten Vergleich. Im Bulkkontrast wird lediglich  $H_2O$  durch  $D_2O$  ersetzt, die gesamte Membran bleibt hydrogeniert und liefert den Kontrast. Im Filmkontrast werden  $D_2O$  und deuteriertes Öl ( $C_{10}D_{22}$ ) verwendet, sodass nur noch der amphiphile Film zu sehen ist. Die gestrichelten Linien repräsentieren den idealisierten Verlauf des Profils. In der Realität findet man jedoch eine diffuse Grenzschicht, wodurch das Streuprofil in ein *Gauss*-förmiges Profil übergeht.

Bei den Messungen im Bulkkontrast wird lediglich  $H_2O$  durch  $D_2O$  ersetzt, die gesamte Membran bleibt hydrogeniert und trägt zum Kontrast bei. Im Filmkontrast werden  $D_2O$  und deuteriertes Öl ( $C_{10}D_{22}$ ) verwendet, sodass nur noch der amphiphile Film durch seinen Kontrastbeitrag zu sehen ist. Im idealisierten Fall einer "eingefrorenen", nicht-dynamischen Grenzschicht und bei Vernachlässigung von Penetrationseffekten sowie dem Wegfall von Wasserstoffbrückenbildung würde man ein rechteckiges Streuprofil erwarten. Die gestrichelten Linien in Abb. 65 repräsentieren

diesen Idealfall im Verlauf des Profils. In der Realität findet man jedoch, bedingt durch die genannten Phänomene, eine diffuse Grenzschicht, sodass das rechteckige Streuprofil in ein *Gauss*-förmiges übergeht.

Aus der Abbildung erkennt man außerdem, dass die Bestimmung des Abstandes zwischen zwei Bilayern  $d$  sowohl aus Bulk- wie Filmkontrastmessungen möglich ist, während zur Bestimmung der Membrandicke  $2\epsilon$  der Filmkontrast zwingend benötigt wird.

### Probenpräparation

Für die Kleinwinkelneutronenstreuung wurden eine kleine Anzahl repräsentativer Proben angesetzt. Da bei den SANS-Experimenten die Untersuchung des Einflusses des Ölgehalts in der Membran im Mittelpunkt stand, wurden die Messungen bei konstantem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  bzw. konstanter interner Grenzfläche  $\phi_C$  unter Variation des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisses  $\omega_b$  durchgeführt. Dabei wurde im Bulk-Kontrast D<sub>2</sub>O–C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>–C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> und im Film-Kontrast D<sub>2</sub>O–C<sub>10</sub>D<sub>22</sub>–C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> verwendet. Durch die entsprechende Nutzung deuterierter Substanzen ändert sich auch das Phasenverhalten gegenüber den nicht-deutierten Proben geringfügig. Ähnlich wie beim Übergang von Systemen mit reinem Wasser zu NaCl-Lösungen, ist beim Übergang auf D<sub>2</sub>O (ca. –2 K) und C<sub>10</sub>D<sub>22</sub> (ca. +0.5 K) eine Verschiebung der Phasengrenzen zu beobachten. Die Phasenabfolge und relative Lage der Phasen zueinander wird hiervon aber nicht berührt. Vor den SANS-Messungen wurde das Phasenverhalten der Proben, insbesondere die Lage der L<sub>3</sub>-Kanäle gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich im Tabellenanhang (s. Tab. 52 bis 54).

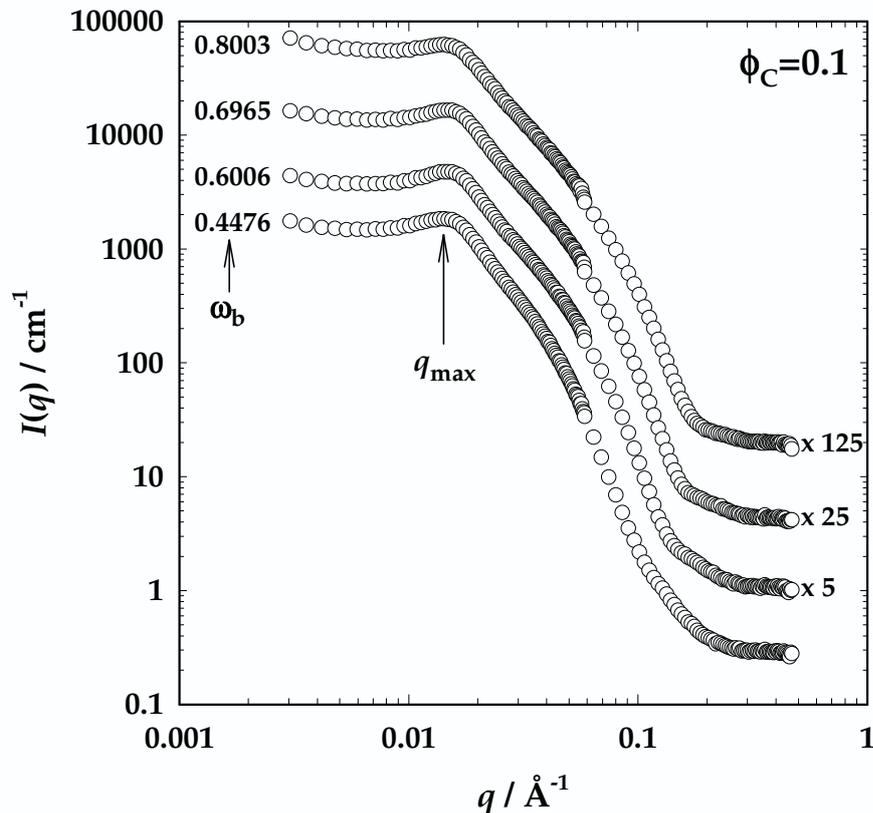
### 4.2.2 SANS-Streukurven

Im Folgenden werden die Bulk- und Filmkontraststreukurven dargestellt und der Gang der Auswertung zum Erhalt der charakteristischen Größen beschrieben.

#### Bulkkontrast

Wie oben bereits erwähnt ermöglichen Bulkkontraststreukurven über die erweiterte *Bragg*-Beziehung (34) die Bestimmung des Bilayerabstandes  $d$  aus der Lage des Streumaximums  $q_{\max}$ . Um den Einfluss zu untersuchen, den der Anteil von  $n$ -Dekan in der  $n$ -Dekan–C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>-Mischung  $\omega_b$  bei konstantem C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>-Anteil  $\phi_C$  auf den

Bilayerabstand hat wurden, vier Bulkkontraststreu曲ven der L<sub>3</sub>-Phase mit variierendem  $\omega_b$  bei einem konstanten Tensidvolumenbruch  $\phi_C=0.1$  aufgenommen. Abbildung 66 zeigt die in der Nähe der Mittertemperatur des L<sub>3</sub>-Kanals gemessenen Streukurven, die zur besseren Übersicht um die Faktoren 5, 25 und 125 auf der Intensitätsskala verschoben sind.



**Abb. 66:** SANS-Messung im Bulk-Kontrast am System D<sub>2</sub>O–C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>–C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> bei konstantem  $\phi_C=0.1$  zur Bestimmung des Bilayerabstandes  $d$  aus dem Streumaximum  $q_{\max}$ . Bei konstanter interner Grenzfläche verändert sich die Lage von  $q_{\max}$  und damit  $d$  nicht. Zur besseren Übersicht sind die Kurven um einen Faktor 5, 25 und 125 auf der Intensitätsskala verschoben.

Wie in der Abbildung 66 zu sehen ist, besitzen alle Bulkkontrastkurven dieselbe für die L<sub>3</sub>-Phase typische Form. Von kleinen  $q$ -Werten kommend fällt die Streuintensität zunächst leicht ab, durchläuft dann ein Maximum um anschließend stark abzufallen. Bei großen  $q$ -Werten geht dieser Abfall in den  $\exp(-q^2t^2) \cdot q^{-4}$ -Abfall für diffuse interne Grenzflächen über [57], bevor die Streukurve in den inkohärenten Untergrund übergeht. Vergleicht man die vier Streukurven, so bleibt die Lage des Maximums  $q_{\max}$  bei Änderung von  $\omega_b$  nahezu ortsfest bei ungefähr  $q_{\max}=(0.0145 \pm 0.0015) \text{ \AA}^{-1}$ , welches einem typischen Abstand zwischen zwei Bilayern von  $d=(435 \pm 25) \text{ \AA}$  entspricht. Detaillierte Informationen bezüglich Probenzusammen-

setzung, Messtemperaturen,  $q_{\max}$ -Werten und Strukturgrößen finden sich im Anhang in Tabelle 52.

Allerdings beinhalten Bulkkontrastmessungen (vgl. Abschnitt "Kontraste") keine Informationen über die Dicke des Bilayers  $2\varepsilon$ . Aus diesem Grund wurden ergänzend Filmkontrastmessungen durchgeführt.

### Filmkontrast

Wie bereits erwähnt, liefern Messungen des Filmkontrasts neben der Auswertung der Streukurven bezüglich der Position des Streumaximums  $q_{\max}$  noch weitere wichtige Informationen aus dem mittleren und großen  $q$ -Bereich. In diesem  $q$ -Bereich werden nach  $d=2\pi/q$  Strukturen betrachtet, deren Größe im Bereich der Dicke der Doppelschicht  $2\varepsilon$  liegt.

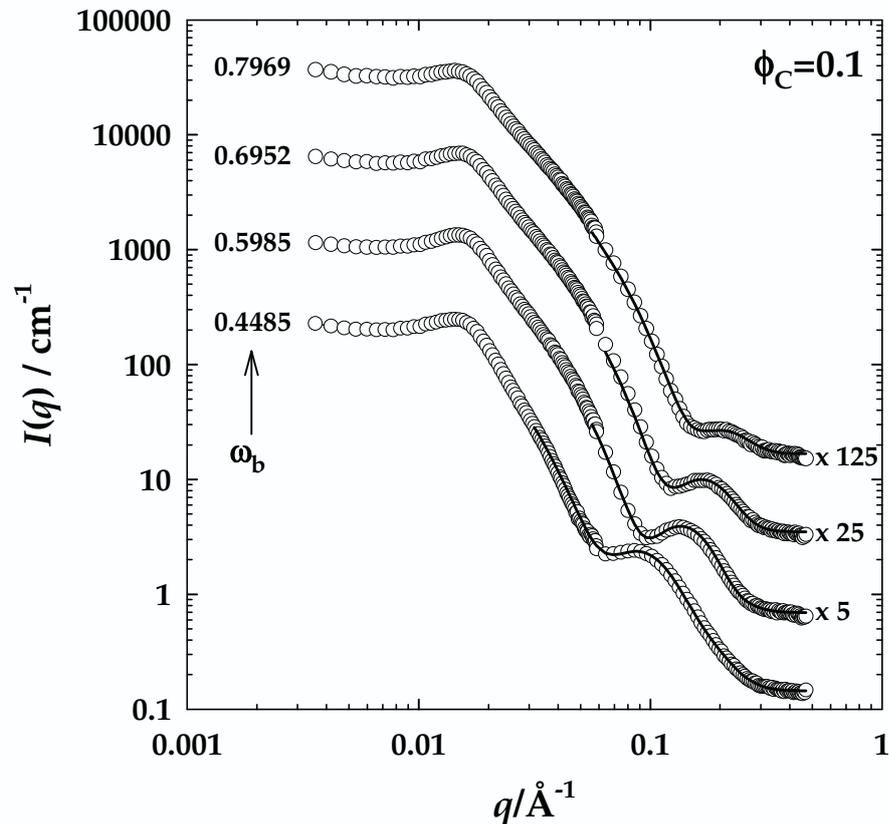
Abbildung 67 zeigt die Filmkontraststreukurven der Proben, deren Zusammensetzung denen der Bulkkontrastproben entspricht, also den Einfluss der Variation von  $\omega_b$  bei konstantem Tensidvolumenbruch  $\phi_C=0.1$ . Wie in der Abbildung zu erkennen ist, ist die Form der Streukurven bei kleinen  $q$  nahezu identisch mit der der Bulkkontrastspektren. Wiederum bleibt die Lage des Maximums bei variierendem C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>/(C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>+ $n$ -Dekan)-Verhältnis  $\omega_b$  nahezu unverändert bei  $q_{\max}=(0.0147\pm 0.0004)$  Å<sup>-1</sup>, welches einem Membranabstand  $d=(426\pm 13)$  Å entspricht. Allerdings weichen die Film- von den Bulkkontraststreukurven im Bereich mittlerer und großer  $q$ -Werte ab. Dort durchlaufen die Filmkontrastkurven eine sehr ausgeprägte Kombination eines Minimums und eines Maximums. Betrachtet man deren Position, so fällt auf, dass sich diese mit fallendem  $\omega_b$  zu kleineren  $q$ -Werten und damit zu größeren Strukturen verschieben.

Zur quantitativen Bestimmung der Dicke dieser Struktur  $2\varepsilon$  wurden die experimentellen Streukurven im relevanten  $q$ -Bereich nach

$$I(q) = f \frac{8\pi\phi_{C,i}}{2q^2} \frac{v_C}{a_C} (\Delta\rho)^2 e^{-q^2 t^2} 0.5(1 + \cos(2q\varepsilon)e^{-2\sigma^2 q^2}) + I_{\text{incoh.}} \quad (35)$$

angepasst [57,186]. Hierbei sind  $\Delta\rho$  die Streulängendifferenz,  $I_{\text{incoh}}$  der inkohärente Streuuntergrund,  $\sigma$  die Invarianz,  $\sigma/\varepsilon$  die Polydispersität,  $t$  die Diffusität eines Monolayers und  $f$  der "fudge factor" zur Korrektur von Fehlern in der Absolut-

Kalibrierung.  $\phi_{C,i}$  bezeichnet den Tensidvolumenbruch in der internen Grenzfläche, d.h. die monomere Löslichkeit des Tensides in Wasser und Öl muss von  $\phi_C$  abgezogen werden.  $v_C$  und  $a_C$  sind das Volumen und die Fläche eines Tensidmoleküls. Die halbe Membrandicke  $\varepsilon$  bzw. der einfache Abstand der Grenzfläche von der Mittenfläche  $\Sigma$  ergibt sich aus der Anpassung der Streukurve nach (35).



**Abb. 67:** SANS-Experimente im Filmkontrast bei konstanter interner Grenzfläche  $\phi_C=0.1$ . Durch die Konstanz von  $\phi_C$  bleibt  $q_{\max}$  ortsfest und damit  $d$  konstant. Durch die Erhöhung des Ölgehalts durch Absenken von  $\omega_b$  verschieben sich Minimum und Maximum im großen  $q$ -Bereich zu kleineren  $q$ -Werten, die Membrandicke  $2\varepsilon$  nimmt zu. Die Linien entsprechen der Anpassung nach (35). Zur besseren Übersicht sind die Kurven um einen Faktor 5, 25 und 125 auf der Intensitätsskala verschoben (vgl. Tab. 3, 54).

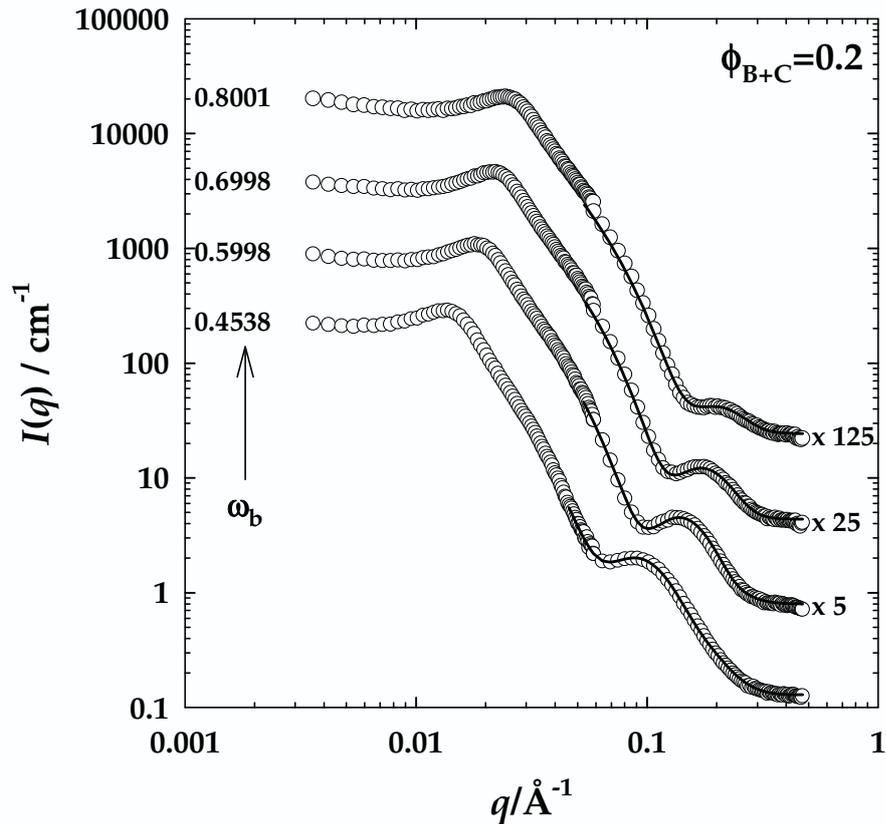
In Abbildung 67 sind die Anpassungen nach (35) als durchgezogene Linien eingezeichnet. Wie zu sehen ist beschreiben sie die experimentellen Streuintensitäten quantitativ. Die aus der Anpassung erhaltene Dicke der Membran nimmt mit fallendem  $\omega_b$  von  $2\varepsilon=(19.8\pm 4.0)$  Å auf  $2\varepsilon=(48.6\pm 14.6)$  Å zu. In Tabelle 3 sind nur die relevanten Parameter zusammengefasst, die detaillierten Angaben, u.a. zu den weiteren Anpassparametern, finden sich im Anhang in Tab. 54.

**Tab. 3:** Einfluss des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisses  $\omega_b$  auf die Membrandicke  $2\varepsilon$  anhand von SANS-Messungen im Filmkontrast bei konstanter interner Grenzfläche  $\phi_C=0.1$ . Die Werte aller Anpassparameter finden sich im Tabellenanhang Tab. 54.

$\omega_b$	$\phi_C$	$\frac{q_{max}}{10^{10} \text{ m}^{-1}}$	$\frac{d}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{\varepsilon}{10^{-10} \text{ m}}$
0.4485	0.0996	0.0143	439	24.3
0.5985	0.0995	0.0149	422	16.3
0.6952	0.0995	0.0149	422	13.0
0.7969	0.0996	0.0149	422	9.9

Da das Verhalten der L<sub>3</sub>-Phase des Systems H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> vor allem in der Form von  $T(\phi_{B+C})$ -Schnitten untersucht worden ist (vgl. Kapitel 4.1), wurde weiterhin der Einfluss von  $\omega_b$  auf die Filmkontraststreu曲ven der L<sub>3</sub>-Phase bei konstantem  $\phi_{B+C}$  untersucht. Abbildung 68 zeigt die  $\omega_b$ -Variation der Filmkontrastkurven für  $\phi_{B+C}=0.2$ .

Dort ist zu sehen, dass mit abnehmendem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  sich nicht nur das Minimum und das Maximum bei großen  $q$ -Werten, sondern auch die Position des absoluten Streumaximums  $q_{max}$  im kleinen  $q$ -Bereich zu kleineren Streuvektoren und damit zu größeren Strukturen verschiebt. Diese Variation von  $q_{max}$  mit abnehmendem  $\omega_b$  korreliert eng mit der gleichzeitigen Abnahme von  $\phi_C$ , die sich bei konstantem  $\phi_{B+C}=0.2$  aus  $\phi_C=\omega_b \cdot \phi_{B+C}$  ergibt. Dadurch verringert sich der Tensidvolumenbruch von  $\phi_C=0.159$  auf  $\phi_C=0.091$ , wodurch sich  $q_{max}$  von  $(0.0245 \pm 0.0006) \text{ \AA}^{-1}$  zu  $(0.0137 \pm 0.0006) \text{ \AA}^{-1}$  verschiebt. Mit (34) ergibt sich somit eine Zunahme des Membranabstandes  $d$  von  $(256 \pm 6) \text{ \AA}$  auf  $(458 \pm 21) \text{ \AA}$ .



**Abb. 68:** SANS-Experimente im Filmkontrast zur Bestimmung des Membranabstandes  $d$  aus dem Streumaximum bei niedrigem  $q$  und der Membrandicke  $2\epsilon$  durch Anpassung nach (35) (Linie=fit) im großen  $q$ -Bereich. Bei konstantem Membravolumenbruch  $\phi_{B+C}=0.2$  wird das Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  variiert (vgl. Tab. 4, 53, 4). Zur besseren Übersicht sind die Kurven um einen Faktor 5, 25 und 125 auf der Intensitätsskala verschoben.

Tabelle 4 fasst die wichtigsten Ergebnisse zur Bestimmung von  $d$  aus  $q_{\max}$  und  $2\epsilon$  aus der Anpassung nach (35) zusammen. Die vollständigen Anpassparameter, Messtemperaturen und weitere Daten finden sich im Anhang in Tabelle 53.

**Tab. 4:** Einfluss des Tensidvolumenbruchs  $\phi_c$  auf den Bilayer-Abstand  $d$  sowie des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisses  $\omega_b$  auf die Membrandicke  $2\epsilon$  anhand von SANS-Messungen im Filmkontrast. Ausführliche Daten finden sich im Tabellenanhang Tab. 53.

$\omega_b$	$\phi_{B+C}$	$\phi_c$	$\frac{q_{\max}}{10^{10} \text{ m}^{-1}}$	$\frac{d}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{\epsilon}{10^{-10} \text{ m}}$
0.4538	0.2012	0.0913	0.0137	458	24.3
0.5998	0.1999	0.1199	0.0179	351	16.0
0.6988	0.1998	0.1396	0.0221	284	12.5
0.8001	0.1993	0.1594	0.0245	256	10.0

Betrachtet man das Minimum und das Maximum bei größeren  $q$ -Werten, so führt auch hier, ähnlich wie bei der Variation von  $\omega_b$  bei konstantem  $\phi_C$ , eine Erhöhung des Ölgehalts in der Bilayermembran zu einem Anschwellen der Membrandicke. Das heißt, das hinzugefügte Öl wird ausschließlich zwischen den beiden amphiphilen Monolayer eingelagert, welche die Tensiddoppelschicht bilden.

Als ein wichtiges Ergebnis der SANS-Messungen ist festzuhalten, dass sich die beiden charakteristischen Größen  $d$  und  $2\varepsilon$  für sämtliche Probenzusammensetzungen um mindestens eine Größenordnung unterscheiden. Damit gilt in Hinblick auf spätere Modellansätze und deren Diskussionen  $d \gg 2\varepsilon$ .

### 4.2.3 Variation der Strukturgrößen

Nachdem der experimentelle Einfluss des Tensidvolumenbruchs  $\phi_C$  und des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisses  $\omega_b$  auf die Strukturgrößen für einige Probenzusammensetzungen und damit prinzipiell aufgeklärt ist, soll im Folgenden versucht werden eine allgemeine Beschreibung zu finden, die die Strukturgrößen als Funktion der Probenzusammensetzung vorherzusagen vermag.

Aufgrund relativ einfacher Überlegungen zur Geometrie und Konstitution der L<sub>3</sub>-Struktur [13,156] aus den Komponenten Wasser, Öl und Tensid lassen sich begründete Voraussagen zum Einfluss von  $\phi_C$ ,  $\phi_{B+C}$  und  $\omega_b$  auf  $d$  und  $2\varepsilon$  machen. Auf eine detaillierte Beschreibung [19] wird an dieser Stelle verzichtet. Danach gilt für die Dicke der Membran

$$2\varepsilon = \frac{v_C}{a_C} \left( 2 \frac{1 - \omega_b}{\omega_b} + 1 \right) \quad (36)$$

und für den Abstand zwischen den Bilayer-Membranen

$$d = \frac{1}{2} a \frac{v_C}{a_C} \frac{1}{\phi_{B+C} \omega_b} = \frac{1}{2} a \frac{v_C}{a_C} \frac{1}{\phi_C}. \quad (37)$$

Dabei entsprechen  $v_C$  und  $a_C$  dem Volumen bzw. der Kopfgruppenfläche eines Tensidmoleküls. Der Vorfaktor  $a$  in (37) steht für das verwendete Strukturmodell und nimmt bei Verwendung des Modells von *de Gennes* und *Taupin* den Wert  $a=6$  an [13]. Experimente an der bikontinuierlichen Mikroemulsion ergeben einen Wert von

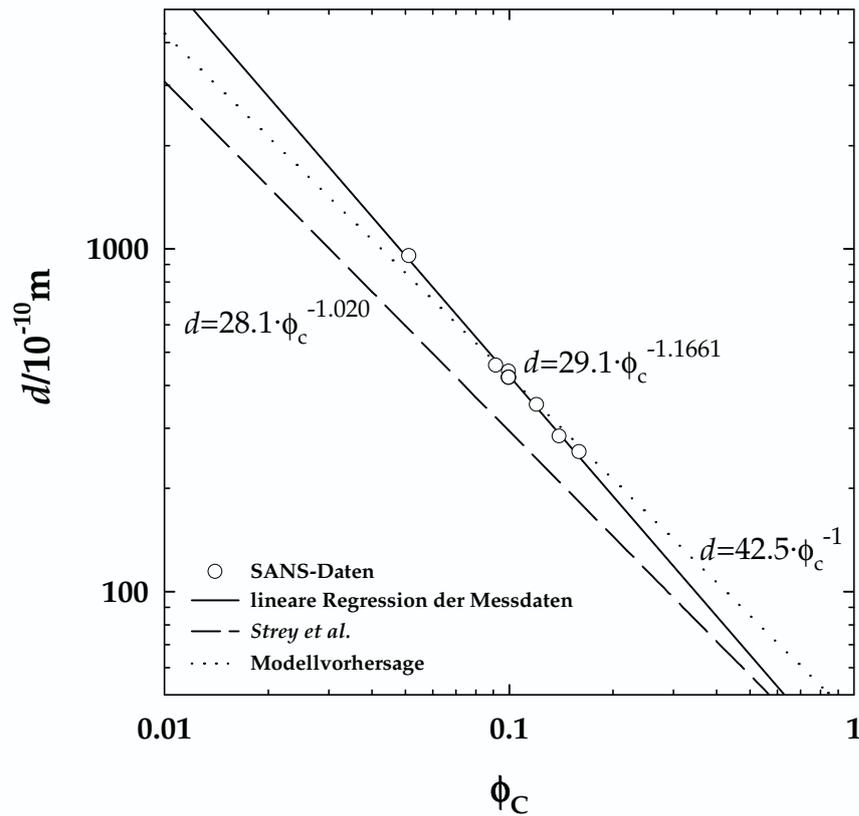
$a=7.16$ . Bei Verwendung des letztgenannten Wertes ergibt sich für das System mit  $n$ -Dekan als Öl und C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> als Tensid mit  $v_C=698 \text{ \AA}^3$  und  $a_C=58.8 \text{ \AA}^2$  [28,54] (37) zu

$$d=42.5 \text{ \AA} \cdot \phi_C^{-1}. \quad (38)$$

Gleichung (37) ist allerdings nur eine Näherung, da die Tensidmoleküle eine geringfügige monomere Löslichkeit in Wasser und Öl besitzen und deshalb nicht vollständig zur Ausbildung des amphiphilen Films, der die interne Grenzfläche bildet, zur Verfügung stehen. Eine exaktere Beschreibung erhält man durch das Berücksichtigen der monomeren Löslichkeiten, d.h. das Ersetzen von  $\phi_C$  durch  $\phi_{C,i}$ . Für das hier eingesetzte langkettige Tensid C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> ist allerdings die monomere Löslichkeit im Wasser vernachlässigbar klein. Im Öl ist sie mit  $\gamma_{\text{mon},b} \approx 0.01$  zwar deutlich höher, kann aber aufgrund der recht geringen Ölmenge in den Proben ebenfalls vernachlässigt werden. Daher kann hier in guter Näherung direkt  $\phi_C$  verwendet werden. Insgesamt sollte also die Vergrößerung der internen Grenzfläche durch Erhöhung des Tensidvolumenbruchs  $\phi_C$  zu einer Verringerung des tubulären Durchmesser, d.h. des Abstandes zwischen zwei Bilayern  $d$  führen [57,58].

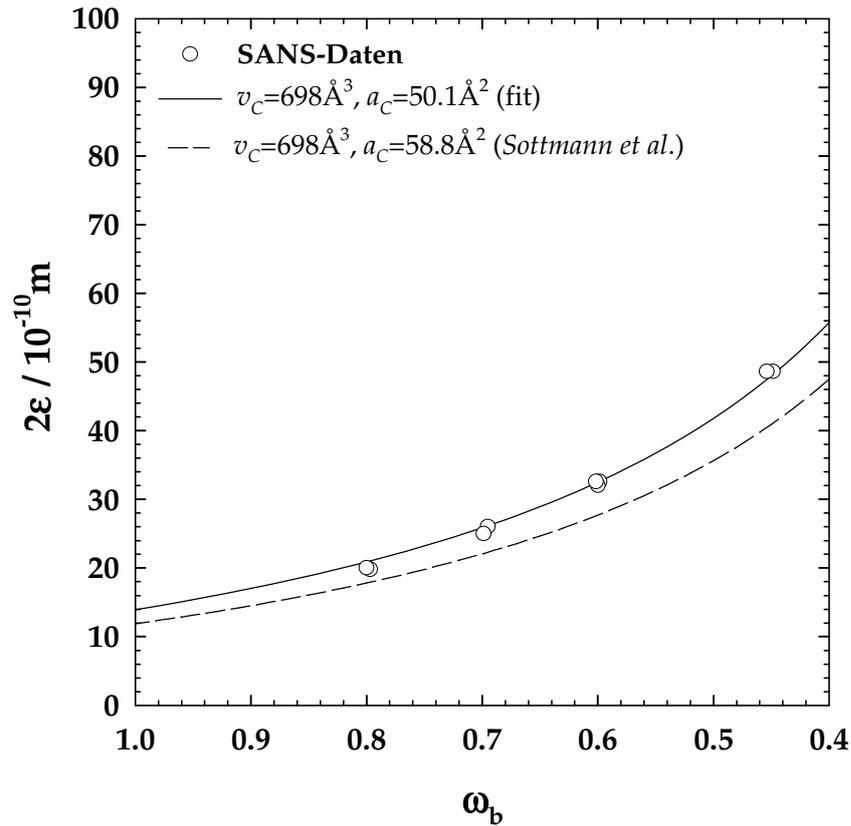
In Abbildung 69 sind die aus den SANS-Messungen gewonnen Bilayerabstände  $d$  doppellogarithmisch gegen den Tensidvolumenbruch  $\phi_C$  aufgetragen. Wie vorhergesagt, nimmt  $d$  mit steigendem  $\phi_C$  linear ab. Die Steigung dieses linearen Abfalls entspricht mit  $-1.16$  nahezu dem vorhergesagten Verhalten mit dem Wert  $-1$ . Augenfällig ist eine gewisse Abweichung bezüglich des Vorfaktor, der hier experimentell zu  $29.1 \text{ \AA}$  bestimmt wurde, während die Vorhersage nach (38)  $42.5 \text{ \AA}$  angibt. Grund für diese Abweichung ist, dass der präexponentielle Faktor systemspezifische Parameter, wie z.B.  $v_C$  und  $a_C$  und den vom Strukturmodell bestimmten Parameter  $a$  enthält.

Vergleicht man die hier erhaltenen Werte für  $d$  mit denen von *Strey et al.* [58] an der L<sub>3</sub>-Phase des ionischen H<sub>2</sub>O/NaCl–AOT-Systems bestimmten, wo die Abhängigkeit  $d=28.1 \text{ \AA} \cdot \phi_C^{-1.020}$  gefunden wurde, so erhält man eine recht gute Übereinstimmung beim Exponenten und präexponentiellen Faktor. In Abb. 69 sind sowohl die aus Gleichung (38) berechnete Abhängigkeit (gepunktete Linie), als auch die Ergebnisse des AOT-Systems (gestrichelte Linie) eingezeichnet. Die durchgezogene Linie entspricht der lineare Regression der experimentellen Werte von  $d$ .



**Abb. 69:** Abhängigkeit des Abstandes zwischen zwei Tensiddoppelschichten  $d$  als Funktion des Tensidvolumenbruchs  $\phi_c$  in doppellögarithmischer Auftragung. Die Kreise stellen die aus den SANS-Experimenten erhaltenen Werte für  $d$  dar (vgl. Tab. 52, 53, 54). Zum Vergleich sind der Verlauf entsprechend der Modellvorhersage nach (37) bzw. (38) (gepunktete Linie), und Daten von der ionischen L<sub>3</sub>-Phase nach [58] (gestrichelte Linie) eingetragen.

Zur Überprüfung der Vorhersage (36) bezüglich der Auswirkung von  $\omega_b$  auf die Membrandicke  $2\epsilon$  sind in der anschließenden Abbildung 70 die aus den SANS-Messungen gewonnenen Werte für  $2\epsilon$  als Funktion des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisses  $\omega_b$  aufgetragen.



**Abb. 70:** Steuerung der Membrandicke  $2\varepsilon$  durch Absenkung des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$ . Ein höherer Ölgehalt lässt die Membran anschwellen. Es lässt sich eine prinzipielle Übereinstimmung mit der Modellvorhersage (36) (gestrichelte Linie) finden. Die systematischen Abweichungen verschwinden, wenn beim Anpassen ein Tensidparameter, z.B. die Fläche pro Kopfgruppe  $a_c$  variabel gehalten wird (durchgezogene Linie).

Bei der Betrachtung der aus den SANS-Experimenten erhaltenen Doppelschichtdicken  $2\varepsilon$  in Abb. 70 erkennt man, dass mit abnehmendem  $\omega_b$ , d.h. einem erhöhten Anteil von Öl im Bilayer, die Dicke der Membran zunimmt. Vergleicht man diese experimentellen Daten nun mit dem Modellansatz nach (36), so fällt auf, dass der prinzipielle Verlauf korrekt beschrieben wird, die Werte aus der Modellrechnung aber systematisch um einige Nanometer zu tief liegen. Bei der bisherigen Modellbetrachtung wurden die von *Sottmann et al.* [54] ermittelten Werte für  $v_c$  und  $a_c$  verwendet, wodurch sich eine Tensidmoleküllänge von  $l_c=11.8 \text{ \AA}$  ergibt. Aktuellere Untersuchungen von *Le et al.* [17c] verwenden  $l_c=14.5 \text{ \AA}$ , was auf einen kleineren Wert der Kopfgruppenfläche  $a_c$  von ca.  $48 \text{ \AA}^2$  zurückzuführen ist.

Lässt man daher bei der Beschreibung der  $\omega_b$ -Abhängigkeit von  $2\varepsilon$  den Parameter  $a_c$  als Anpassparameter in (36) frei, so erhält man eine Kopfgruppenfläche von  $a_c=50.1 \text{ \AA}^2$ . Diese ist etwas geringer als die von *Sottmann* gefundene, stimmt aber

sehr gut mit der von  $Le$  bestimmten Fläche überein. Eine ähnliche Kopfgruppenfläche wurde kürzlich von *Jakobs* [187], ebenfalls aus SANS-Messungen, bestimmt. Dort wird diskutiert, dass der von *Sottmann* [54] gefundene Wert aufgrund von Mehrfachstreuungseffekten in 1 mm-Küvetten zu hoch ist.

In diesem Zusammenhang ist generell zu bedenken, dass die Werte in [54] und [187] sich auf Messungen an bikontinuierlichen Mikroemulsionen mit gleichen Volumina Wasser und Öl ( $\phi=0.5$ ) beziehen. Damit können auftretende Unsicherheiten zum Absolutwert der Kopfgruppenfläche auch durch die ausgeprägtere Ölpenetration zwischen die lipophilen Tensidschwänze erklärt werden. Bei *Jakobs* könnten noch zusätzliche Effekte auftreten, die auf die Dekoration der Grenzfläche durch die dort eingesetzten amphiphilen Blockcopolymere zurückzuführen sind.

Ein Vergleich mit Literaturdaten ist an dieser Stelle recht schwierig, da es außer Messungen von *Wehling* am System H<sub>2</sub>O/NaCl — *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> [19] keine systematischen Untersuchungen zum Öleinfluss auf die L<sub>3</sub>-Struktur gibt. *Wehling* [19] hat hier die ersten Schritte getan, wobei bei der Betrachtung der  $\omega_b$ -Abhängigkeit von  $2\varepsilon$  dort der gleiche Ansatz wie hier verwendet wurde. Auch bei *Wehling* wurde eine systematische Abweichung beobachtet, aber nicht weiter diskutiert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es mit Hilfe der Kleinwinkelneutronenstreuung gelungen ist, die Mikrostruktur der L<sub>3</sub>-Phase des Systems H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> zu untersuchen, und damit die charakteristischen Größen der Schwammstruktur, die Membrandicke  $2\varepsilon$  und den Abstand  $d$  zwischen zwei Bilayern quantitativ zu bestimmen. Des Weiteren konnten die Abhängigkeiten der charakteristischen Strukturgrößen  $d$  und  $2\varepsilon$  vom Tensidvolumenbruch  $\phi_c$  und Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  mit Hilfe eines einfachen geometrischen Modells der L<sub>3</sub>-Struktur beschrieben werden.

### 4.3 Dynamik der L<sub>3</sub>-Phase

Nachdem mit dem Phasenverhalten und der Mikrostruktur statische Eigenschaften der L<sub>3</sub>-Phase untersucht worden sind, soll nun die Dynamik dieser Phase untersucht werden. Wie im Abschnitt 2.4.2 dargestellt, sind aus der Literatur mindestens drei Prozesse mit unterschiedlicher Dynamik bekannt [18]. Dies ist zum einen der Prozess der gegenüber Topologieänderungen invarianten Fluktuationen, die sich mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung untersuchen lassen. Des Weiteren der eines Prozess der Topologieänderung der Mikrostruktur, welcher unter anderem mittels Temperatursprungexperimenten studiert werden kann. Drittens lassen Messungen der elektrooptischen Doppelbrechung durch Feldspungexperimente Rückschlüsse auf einen weiteren Prozess, die strukturelle Verzerrung bei unveränderter Topologie, zu. Diese Deformation wird durch die Wechselwirkung des *E*-Feldes mit den Dipolen in den Tensidmolekülen verursacht. In dieser Arbeit wird nur die Dynamik der ersten beiden Prozesse, d.h. der Fluktuation und der Topologieänderung untersucht, die Messung des *Kerr*-Effekts wird an anderer Stelle diskutiert [188].

#### 4.3.1 Fluktuationsprozesse

Die Untersuchung von Fluktuationsprozessen kann mit verschiedenen dynamischen Methoden durchgeführt werden. Da die Kinetik von Tensidmembranfluktuationen im allgemeinen sehr schnell ist und im Bereich von Mikrosekunden liegt, ist insbesondere die dynamische Lichtstreuung als Untersuchungsmethode für diesen Prozess prädestiniert. Darüber hinaus erlaubt die Kombination von dynamischer Lichtstreuung und Neutronenspin-echo-Messungen die Bestimmung der biegeelastischen Konstanten und damit der Biegesteifigkeit des amphiphilen Films [189,190].

In der dynamischen Lichtstreuung liefert die Analyse der Änderung des Mittelwerts der Lichtstreuintensität Informationen über Diffusionsprozesse von einzelnen Domänen und damit über die begrenzenden Bilayer-Membranen, die aus und in das Streuvolumen fluktuieren [65]. Die Stärke der Fluktuationen bestimmt, wie schnell die zeitliche Korrelation der Streulichtintensität verloren geht. Die aus den Messungen erhaltene Korrelationsfunktion zeigt generell einen exponentiellen Abfall,

der durch die Fluktuationszeitkonstante  $\tau_{\text{DLS}}^{-1}$  bestimmt wird [163,191]. Diese steht nach der *Landau-Placzek-Beziehung* mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  über

$$\frac{1}{2}\tau_{\text{DLS}}^{-1} = Dq^2 \quad (39)$$

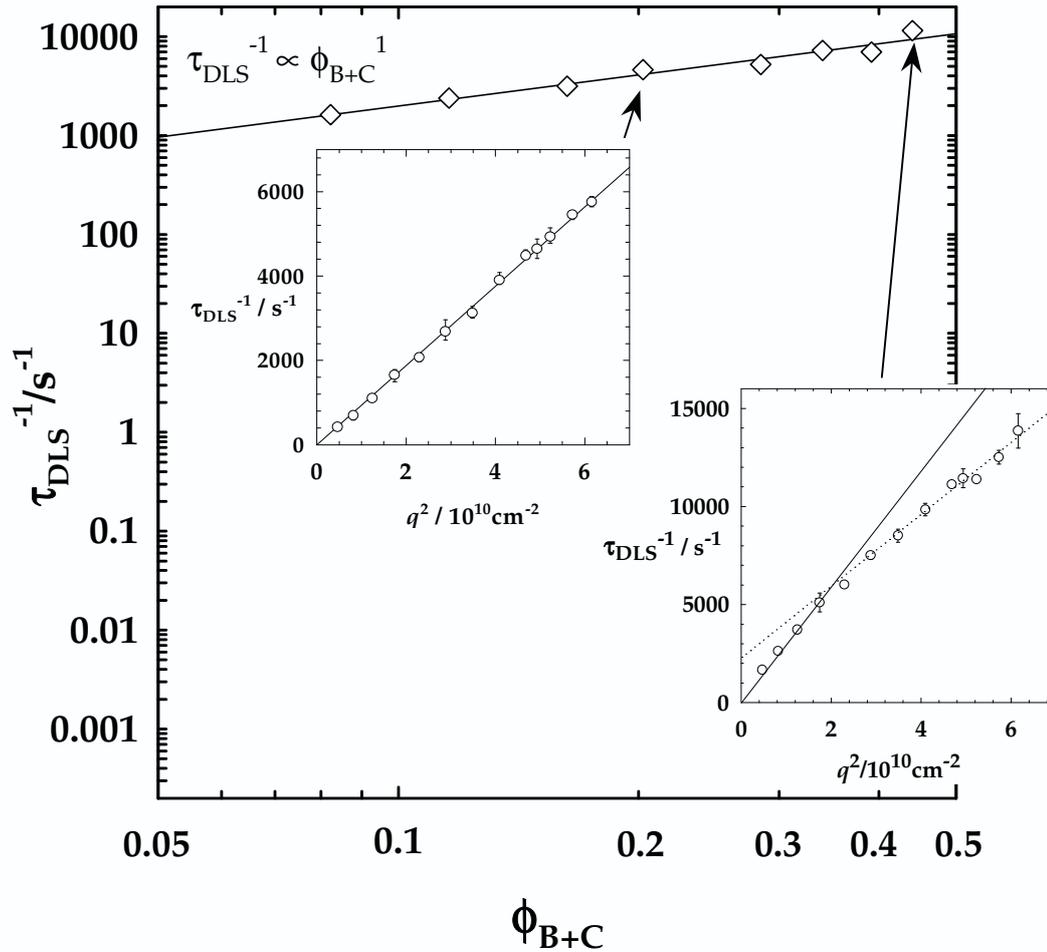
in Beziehung. Die Einzelheiten der Auswertung eines DLS-Experiments sind im experimentellen Teil beschrieben (vgl. Abschnitt 7.3.4).

Um die Variation der Fluktuationsdynamik des Bilayers in der L<sub>3</sub>-Phase mit der Probenzusammensetzung zu untersuchen, wurden DLS-Messungen für insgesamt 8 Proben über einen weiten  $\phi_{\text{B+C}}$ -Bereich für ein konstantes Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis von  $\omega_{\text{b}}=0.449$  im System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> durchgeführt. Die Messungen wurden zunächst bei einem festen Winkel  $\theta_{\text{DLS}}=114.5^\circ$  und einer Wellenlänge  $\lambda_{\text{DLS}}=633$  nm und damit bei einem Streuvektor  $q=2.2 \cdot 10^5$  cm<sup>-1</sup> ausgewertet. Dieser  $q$ -Wert entspricht dem in den Temperatursprungexperimenten häufig benutzten Wert ( $\theta_{\text{T-Sprung}}=90^\circ$ ,  $\lambda_{\text{T-Sprung}}=532$  nm), so dass die erhaltenen  $\tau_{\text{DLS}}^{-1}$ -Werte später mit den Relaxationszeitkonstanten  $\tau_{\text{T}}^{-1}$  aus Temperatursprungexperimenten verglichen werden können.

Abbildung 71 zeigt die  $\phi_{\text{B+C}}$ -Abhängigkeit der Fluktuationszeitkonstante  $\tau_{\text{DLS}}^{-1}$  bei  $\omega_{\text{b}}=0.449$  in einer doppellogarithmischen Darstellung. Es ist zu erkennen, dass  $\tau_{\text{DLS}}^{-1}$  über den gesamten betrachteten Bereich linear nach

$$\tau_{\text{DLS}}^{-1} \propto \phi_{\text{B+C}}^1 \quad (40)$$

ansteigt. Um die  $q$ -Abhängigkeit von  $\tau_{\text{DLS}}^{-1}$ , insbesondere die Erfüllung der *Landau-Placzek-Beziehung* (39) zu überprüfen wurden die dynamischen Lichtstreuungsmessungen darüber hinaus für den gesamten zur Verfügung stehenden  $q$ -Bereich ausgewertet.



**Abb. 71:** Lineare  $\phi_{B+C}$ -Abhängigkeit der Zeitkonstante  $\tau_{DLS}^{-1}$  bei konstantem  $\omega_b=0.449$  für  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (weiße Karos). Das linke Inlet zeigt die  $q^2$ -Abhängigkeit von  $\tau_{DLS}^{-1}$  einer Probe mit  $\phi_{B+C}=0.2025$  bei  $T=39.37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Das rechte Inlet verdeutlicht anhand einer Messung bei  $\phi_{B+C}=0.4406$  und  $T=42.50 \text{ }^\circ\text{C}$ , dass bei sehr hohen  $\phi_{B+C}>0.34$  diese  $q^2$ -Abhängigkeit verloren geht. Die eingezeichneten Fehlerbalken basieren auf der Mittelwertbildung der jeweils dreifach wiederholten Einzelmessungen. Die dargestellten Messwerte finden sich im Tabellenanhang 55, 56 und 57.

Im unteren bis mittleren Konzentrationsbereich, d.h.  $\phi_{B+C}<0.34$ , zeigen die Proben in der dynamischen Lichtstreuung eine saubere, lineare  $q^2$ -Abhängigkeit entsprechend (39), einschließlich einem Gang durch den Ursprung. Dies zeigt exemplarisch das linke Inlet in Abbildung 71, in dem  $\tau_{DLS}^{-1}$  gegen  $q^2$  für eine L<sub>3</sub>-Probe mit  $\phi_{B+C}=0.2025$  und  $\omega_b=0.449$  bei einer Messtemperatur von  $T=39.37 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgetragen ist. Es handelt sich demnach um einfache, diffusive Prozesse, z.B. strukturelle Fluktuationen, denen die Fluktuationszeitkonstante  $\tau_{DLS}^{-1}$  zugeordnet wird. Steigert man nun den Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$ , so geht bei höheren Konzentrationen, d.h. bei  $\phi_{B+C}\geq 0.34$ , diese  $q^2$ -Abhängigkeit verloren, wie im rechten Inlet in Abbildung 71 für eine Probe mit  $\phi_{B+C}=0.4406$ ,  $\omega_b=0.449$  und  $T=42.50 \text{ }^\circ\text{C}$  gezeigt wird. Eine Beschrei-

bung nach der *Landau-Placzek-Beziehung* (39) ist nicht mehr möglich, da insbesondere bei hohen  $q^2$ -Werten die Messwerte einen zu flachen Verlauf zeigen. Der mutmaßliche Grund für Abweichung könnte ein zweiter, von den Fluktuationen verschiedener Prozess sein, der eine andere  $q$ -Anhängigkeit zeigt. Dieser Befund wird später beim Vergleich mit den Ergebnissen aus den Temperatursprungexperimenten noch eingehender diskutiert.

Neben dem Erhalt der Zeitkonstanten liefert die dynamische Lichtstreuung auch die Möglichkeit, mit den aus der Steigung der  $\tau_{DLS}^{-1}(q^2)$ -Auftragung ermittelten Diffusionskoeffizienten und der *Stokes-Einstein-Beziehung* für kugelförmige Teilchen den hydrodynamischen Radius  $r_h$

$$r_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (41)$$

zu bestimmen. Überträgt man dieses Konzept auf die schwammförmige L<sub>3</sub>-Struktur, wohlwissend, dass es sich hier um eine grobe, eigentlich unzulässige Anwendung der *Stokes-Einstein-Beziehung* handelt, und identifiziert  $2r_h \approx \xi$ , so kann man den Membranabstand  $\xi \approx d$  bestimmen. Hierzu nutzt man die Proportionalität

$$\tau_{DLS}^{-1} \propto \frac{1}{\xi} q^2 \quad (42)$$

aus. Damit besteht prinzipiell die Möglichkeit, aus DLS-Messungen eine Korrelationslänge  $\xi$  berechnen [192]. Eine solche Berechnung [75] für eine Probe mit  $\phi_{B+C}=0.2023$ ,  $\omega_b=0.449$  bei  $T=39.85$  °C und Viskosität  $\eta=6.9$  cP liefert eine Korrelationslänge von  $\xi=310$  Å. Damit kann zwar die mit SANS gefundene Größenordnung von  $d \approx 425$  Å bestätigt werden, eine weitere systematische Untersuchung erscheint aufgrund der hier eingeflossenen Näherungen allerdings nicht sinnvoll.

Darüber hinaus wurden für eine Probe versuchsweise DLS-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Hierbei ergab sich allerdings keine Abhängigkeit.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei der Untersuchung der topologisch invarianten Fluktuationsprozesse eine lineare Abhängigkeit der Fluktuationszeitkonstante  $\tau_{DLS}^{-1}$  vom Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  gefunden wurde. Wie erwartet ist der Fluktuationsprozess sehr schnell und damit die erhaltenen Zeitkonstanten groß.

Über einen weiten Konzentrationsbereich wurde eine  $q^2$ -Abhängigkeit des Membranfluktuationsprozesses gefunden, die erst bei sehr hohen Membranvolumenbrüchen  $\phi_{B+C} \geq 0.34$  verloren geht. Dort macht sich der Einfluss eines weiteren Prozesses bemerkbar, der eine andere  $q$ -Abhängigkeit aufweist.

### 4.3.2 Topologievariante Prozesse

Wie die obige Untersuchung gezeigt hat, sind ohne Anwendung eines äußeren Störeinflusses am amphiphilen Film nur topologisch invariante Fluktuationsprozesse zu beobachten. Um Prozesse anzustoßen, die mit einer echten Änderung der Topologie einhergehen, müssen geeignete Störmethoden verwendet werden. Das Grundprinzip solcher relaxationskinetischer Untersuchungen ist, eine Systemvariable zu finden, deren Änderung man gut steuern kann, und eine Systemeigenschaft, die auf diese Änderung der Variablen empfindlich reagiert und deren Änderung sich gut detektieren lässt. In dieser Arbeit wird dieses Grundprinzip in drei Variationen angewendet. Der Hauptteil der Untersuchungen wird mit der Temperatursprungmethode durchgeführt, bei der durch eine Hochspannungsentladung die zu untersuchende Lösung durch einen Temperatursprung aus der bisherigen Gleichgewichtslage ausgelenkt wird. Der Relaxationsprozess in den neuen Gleichgewichtszustand wird durch die Messung der Streulichtintensitätsänderung verfolgt. Für sehr langsame Relaxationsprozesse finden zwei andere Methoden Anwendung. Beim langsamen Temperatursprung wird die Änderung der Durchlichtintensität in einem UV/VIS-Spektrometer gemessen, die sich nach einer Temperaturänderung ergibt. Zusätzlich steht mit der isothermen Scherung eine Methode zur Verfügung, mit der durch Scherung ein Relaxationsprozess angestoßen wird, dessen Verlauf durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit verfolgt werden kann.

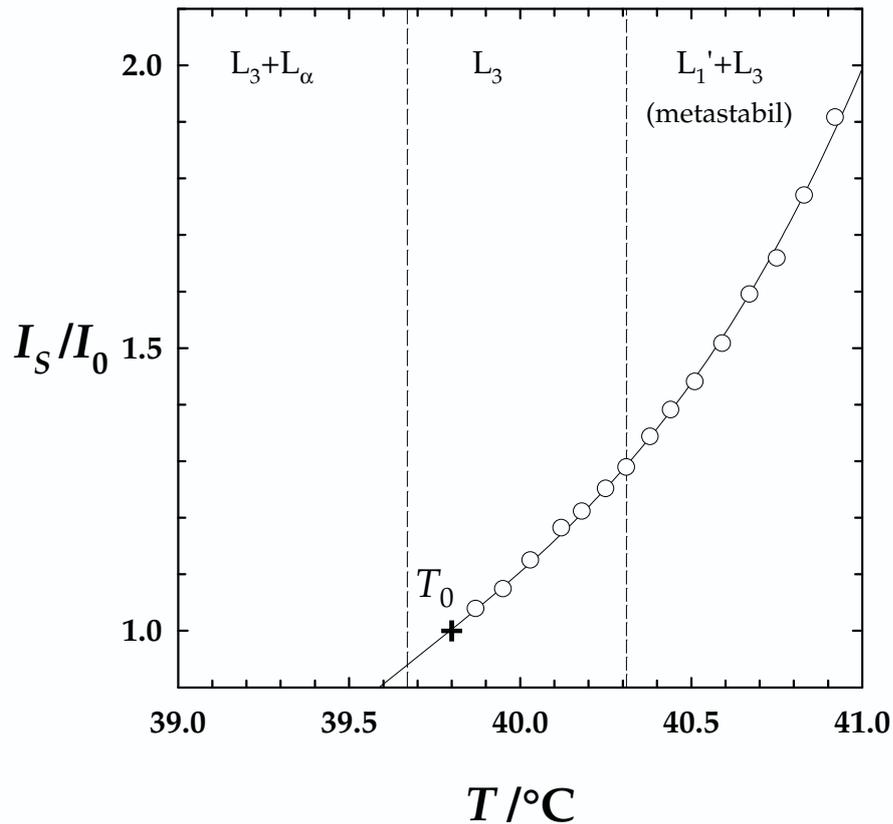
Zunächst werden die Ergebnisse der für Relaxationsprozesse mit großen, anschließend für die mit kleinen Relaxationszeitkonstanten dargestellt. Neben dem Einfluss der Probenzusammensetzung  $\phi_{B+C}$  und  $\omega_b$  wurde auch der mögliche Einfluss von Sprunghöhe und Ausgangstemperatur sowie des Detektionswinkels untersucht.

#### 4.3.2.1 Bestimmung großer Relaxationszeitkonstanten bei konstantem $\omega_b$

Die Untersuchung schneller Prozesse mit großen Relaxationszeitkonstanten an der L<sub>3</sub>-Phase des Systems H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> wurde durch Temperatursprungexperimente mit Streulichtdetektion durchgeführt. Zunächst wird die prinzipielle Eignung dieser Methode, danach die Ergebnisse vorgestellt.

##### Temperaturabhängigkeit der Streulichtintensität bei L<sub>3</sub>-Phasen

Das Einstellen eines neuen Gleichgewichtszustandes, d.h. die Kinetik von L<sub>3</sub>-Phasen kann sehr gut durch die Änderung der statischen Streulichtintensität nach dem Einwirken einer Störung verfolgt werden, da sich die Streulichtintensität  $I_S$  bei leichter Temperaturänderung stark erhöht. Wie in Abbildung 72 exemplarisch für eine Probe mit  $\phi_{B+C}=0.2023$  und  $\omega_b=0.449$  gezeigt, steigt  $I_S/I_0$  kontinuierlich an, wenn man im L<sub>3</sub>-Kanal bei konstanter Zusammensetzung langsam von der Ausgangstemperatur  $T_0$  ausgehend die Temperatur erhöht.  $I_0$  ist dabei die Streulichtintensität, die man bei der Ausgangstemperatur  $T_0$  misst. Auch nach dem Überschreiten der Binodalen zum metastabilen L<sub>3</sub>-Bereich steigt  $I_S/I_0$  zunächst weiter an. Erst beim Erreichen einer Temperatur nahe der Spinodalen [17] setzt Entmischung ein, und das Experiment ist beendet. Bis dahin hat sich die Streuintensität nahezu verdoppelt.

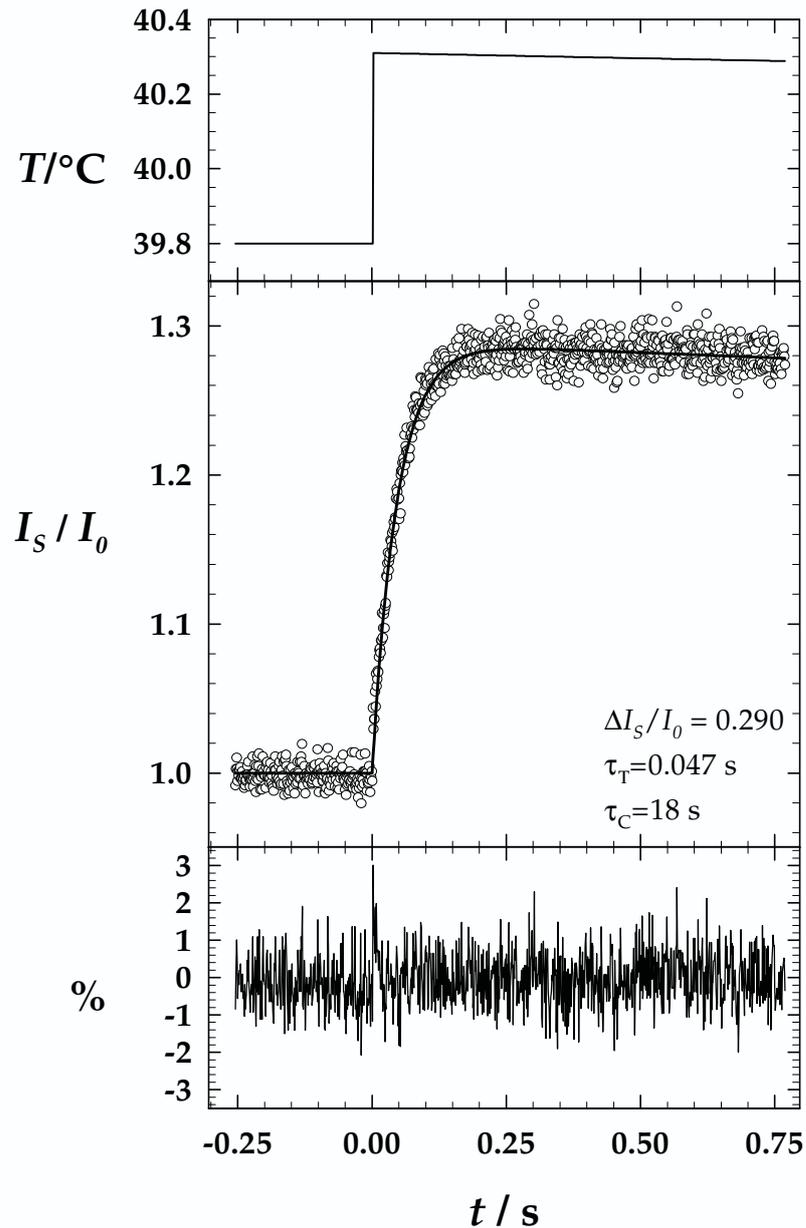


**Abb. 72:** Entwicklung der relativen Streulichtintensität  $I_S/I_0$  als Funktion der Temperatur für  $\phi_{B+C}=0.2023$  und  $\omega_b=0.449$  (vgl. Tab. 58).

Schon relativ kleine Änderungen der Temperatur liefern also merkbare Änderungen der Streulichtintensität. Somit können beim  $T$ -Sprung selbst bei kleinen Sprunghöhen im Bereich weniger zehntel Grad auswertbare Amplituden erhalten und damit die Relaxation in das neue Gleichgewicht detektiert werden.

#### Auswertung eines typischen Temperatursprungexperiments

Im Folgenden wird anhand eines typischen Temperatursprungexperiments gezeigt, wie ein solches ausgewertet werden kann. Die Details zum Aufbau der Anlage, zur Probenpräparation und Durchführung finden sich im Abschnitt 7.4.1. Abbildung 73 zeigt die Variation der Messgrößen und die Güte der Anpassung.



**Abb. 73:** Oben: Profil eines Temperatursprungexperiments von  $T_0=39.80^\circ\text{C}$  auf die Binodaltemperatur  $T_{\text{end}}=40.31^\circ\text{C}$  für eine Probe mit  $\phi_{\text{B+C}}=0.2023$ ,  $\omega_b=0.449$ . Der  $T$ -Sprung wird durch Entladung des Kondensators durch das Probenvolumen ausgelöst, die Temperatur steigt mit  $\tau_h=2.2\ \mu\text{s}$  nahezu instantan an und sinkt mit  $\tau_c=18\text{ s}$  wieder ab.

Mitte: Variation der Lichtstreuintensität und typische Auswertung des Signals für  $q=2.2\cdot 10^5\text{ cm}^{-1}$ . Mit bekanntem  $\tau_c=18\text{ s}$  können die Amplitude und die Relaxationszeit  $\tau_T=0.047\text{ s}$  durch Anpassung nach (43) ermittelt werden (durchgezogene Linie).

Unten: Auf dem Residuenplot erkennt man nur äußerst geringe, nicht-systematische Abweichungen zwischen der angepassten Kurve und den Messpunkten (nach [75]). Es ist also neben dem apparativ bedingten Abkühlprozess nur ein Relaxationsprozess zu beobachten.

Der obere Teil von Abbildung 73 gibt das rechnerische Temperaturprofil während eines  $T$ -Sprungexperiments am System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$  mit einem Membranvolumenbruch von  $\phi_{\text{B+C}}=0.2023$  und  $\omega_b=0.449$  wieder. Vor dem Beginn des

Experiments hat die Probe in der Messzelle die Ausgangstemperatur  $T_0=(39.80\pm 0.01)$  °C. Zum Zeitpunkt  $t=0$  wird dann der Hochspannungskondensator durch die Zelle hindurch entladen. Die dabei freiwerdende *Joule'sche* Wärme lässt die Temperatur mit  $\tau_h=2.2$   $\mu$ s, also praktisch im experimentell beobachteten Zeitrahmen augenblicklich auf den Wert  $T_{\text{end}}=(40.31\pm 0.04)$  °C ansteigen. Schon während des Anstieges setzt die Abkühlung des Gerätes mit einer Abkühlzeit  $\tau_c=18$  s ein und lässt die Temperatur wieder auf die Ausgangstemperatur  $T_0$  absinken. Die Abkühlkonstante  $\tau_c=18$  s ist eine Apparatekonstante, die Aufheizzeit  $\tau_h$  wird durch die Probenzusammensetzung bestimmt, ist aber hier immer in der Größenordnung einiger Mikrosekunden. Eine detaillierte Betrachtung des Temperaturprofils auf einer logarithmischen Zeitachse findet sich im experimentellen Teil (vgl. Abb. 118).

Im mittleren Teil der Abbildung ist zu erkennen, wie sich die L<sub>3</sub>-Phase des Systems H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> nach der schlagartigen Temperaturänderung auf die Binodaltemperatur in den neuen Gleichgewichtszustand bewegt. Die Messpunkte stellen die gemessene Streulichtintensität für  $q=2.2\cdot 10^5$  cm<sup>-1</sup> ( $\lambda=632$  nm,  $\theta=90^\circ$ ) dar. Während der sog. "pre-history", typischerweise 25% der Gesamtmessdauer, wird bei konstanter Ausgangstemperatur  $T_0$  die Anfangsintensität  $I_0$  ermittelt. Nach dem Temperatursprung steigt die Streulichtintensität  $I_S(t)$  im Vergleich zur Aufheizzeit langsam an, erreicht kurz einen konstanten Wert und fällt dann, bedingt durch die einsetzende Abkühlung der Anlage, wieder auf den Ausgangswert ab. Da auch  $I_0$  direkt abgelesen werden kann, sind nur die Sprunghöhe  $\Delta I_S/I_0$ , d.h. die Amplitude und die Zeitkonstante der strukturellen Relaxation  $\tau_T^{-1}$  echte Variablen. Deren Werte lassen sich durch Anpassung der experimentellen zeitabhängigen Streulichtintensitäten  $I_S(t)$  nach

$$\frac{I_S(t)}{I_0} = 1 + \frac{\Delta I_S}{I_0 \left(1 - \frac{\tau_T}{\tau_c}\right)} \left( \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right) \right) \quad (43)$$

bestimmen. Der Wert der Amplitude  $\Delta I_S/I_0$  wird hierbei mit dem Term  $(1-\tau_T/\tau_c)^{-1}$  korrigiert. Dieser Term berücksichtigt, dass durch die einsetzende Abkühlung die Amplitude unter Umständen effektiv verringert wird. Für die meisten hier betrachteten Proben ist dieser Term aber ohne Relevanz, da hier  $\tau_T \ll \tau_c$  ist und er somit den

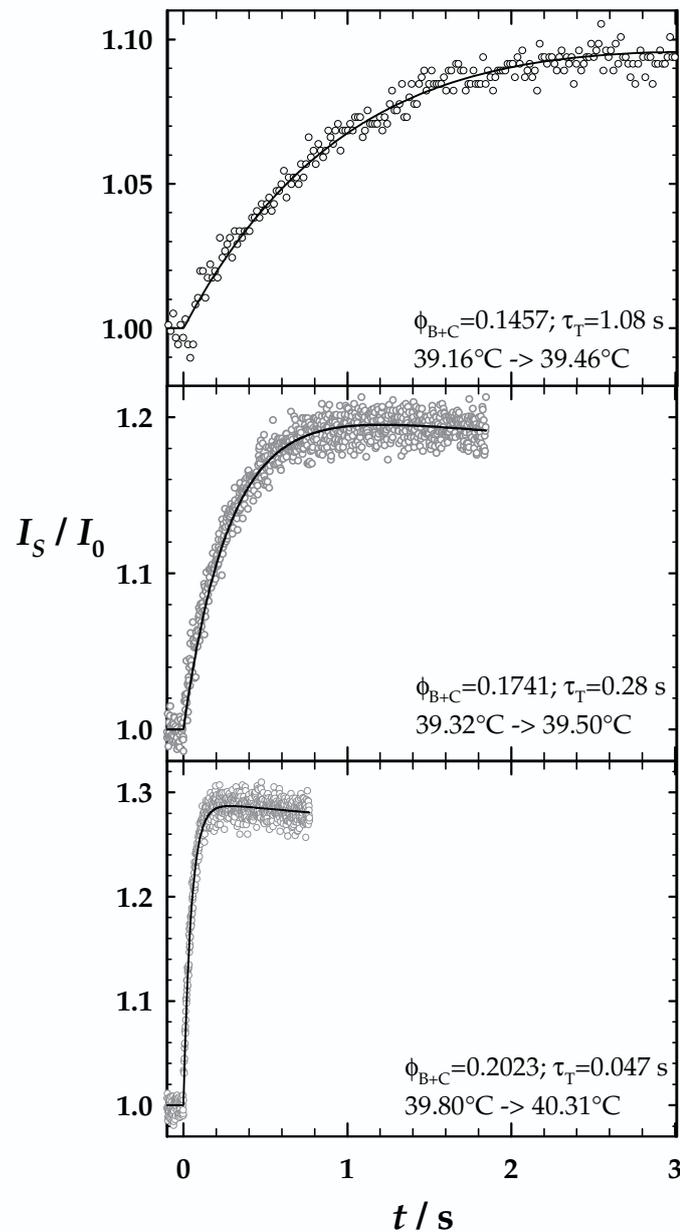
Wert 1 annimmt. Für Experimente mit  $\tau_T \geq \tau_c$ , d.h. wenn der zu beobachtende Prozess langsamer als die Abkühlung ist, bedeutet dies, dass keine Amplitude zu beobachten ist.

Wie in Abbildung 73 zu sehen, beschreibt die Kombination zweier  $e$ -Funktionen das Wechselspiel zwischen der Relaxation des betrachteten Systems in die neue Gleichgewichtslage nach dem Sprung auf  $T_{\text{end}}$  mit  $\tau_T$  und der thermischen Reequilibration der gesamten Apparatur zurück zur Ausgangstemperatur  $T_0$  mit  $\tau_c$  quantitativ. Für das gezeigte Temperatursprungexperiment ergibt sich eine relative Amplitude von  $\Delta I_S/I_0=0.290$  und eine Relaxationszeit von  $\tau_T=0.047$  s. Demnach reicht zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens der L<sub>3</sub>-Phase die Verwendung einer einzigen Relaxationszeit  $\tau_T$  aus. Zur Überprüfung dient der Residuenplot unten in Abb. 73. Hier sind die prozentualen Abweichungen zwischen den Messwerten und den Ergebnissen der Anpassung dargestellt. Offensichtlich sind die prozentualen Abweichungen nur sehr gering und durch das Signalrauschen bedingt, systematische Abweichungen sind nicht zu erkennen.

#### **Abhängigkeit der Relaxationszeiten vom Membranvolumenbruch $\phi_{B+C}$ bei konstantem $\omega_b$**

Nachdem die Analyse eines Temperatursprungexperiments exemplarisch im vorangegangenen Abschnitt dargestellt worden ist, soll nun untersucht werden, wie die Probenzusammensetzung Relaxationsprozesse beeinflusst. Dazu werden im Folgenden zunächst die Relaxationszeiten für verschiedene Proben mit leicht unterschiedlichem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$ , aber konstantem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$ , miteinander verglichen. Um Vergleiche untereinander anstellen zu können, wird das Streulicht immer bei demselben Streuvektor  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  ausgewertet. Außerdem werden, quasi als Referenzpunkt, immer Sprünge auf die jeweilige Binodaltemperatur ( $T_{L_1+L_3 \rightarrow L_3}$ ) untersucht. Dies trägt dem Umstand Rechnung, dass die L<sub>3</sub>-Phase bei unterschiedlichen Probenzusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen liegt. Die folgende Abbildung 74 zeigt den Vergleich dreier Proben, bei denen der Membranvolumenbruch nur sehr geringfügig von  $\phi_{B+C}=0.1457$  auf  $\phi_{B+C}=0.2023$  gesteigert wurde. Da in Abb. 74 für alle drei Sprünge die gleiche Zeitskala verwendet wurde, kann man gut erkennen, wie sich der

Habitus der Kurve mit schneller werdenden Relaxationszeiten ändert. Die Gesamtdauer für die Experimente wird kürzer, der Anstieg der Kurve wird zusehends steiler. Werden die Sprünge nach (43) ausgewertet, so findet man für  $\phi_{B+C}=0.1457$  eine Relaxationszeit von  $\tau_T=1.08$  s. Bei leichter Erhöhung auf  $\phi_{B+C}=0.1741$  relaxiert das System mit  $\tau_T=0.28$  s schon erheblich schneller. Diese Tendenz setzt die sich für  $\phi_{B+C}=0.2023$  mit  $\tau_T=0.047$  s fort. Offensichtlich bewirkt eine Erhöhung des Membranvolumenbruchs um nur gut 6% eine Beschleunigung des Prozesses um gut zwei Größenordnung.



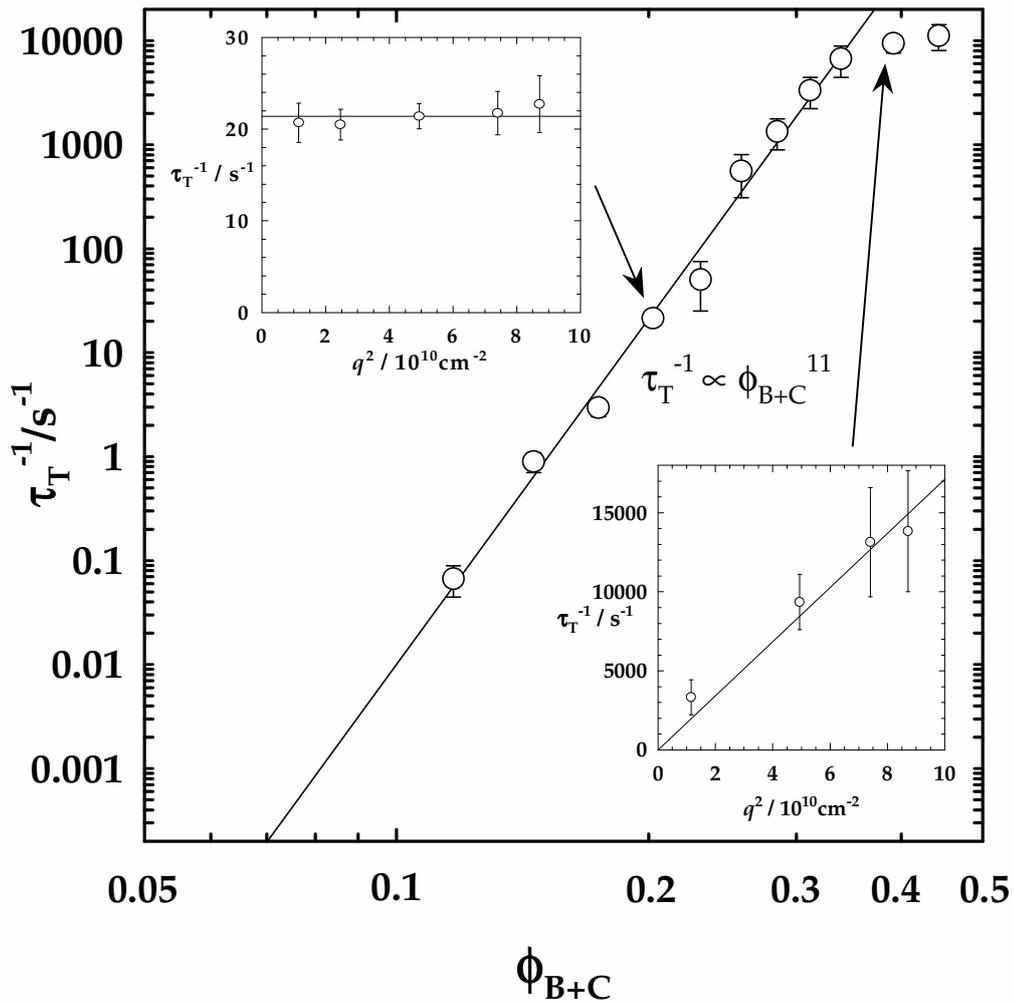
**Abb. 74:** Vergleichende Übersicht zum Einfluss des Membranvolumenbruchs  $\phi_{B+C}$  auf die Relaxationszeit  $\tau_T$ . Eine geringfügige Änderung von  $\phi_{B+C}$  beschleunigt die strukturelle Relaxation um gut zwei Größenordnungen. Um einen quantitativen Vergleich zu ermöglichen, wird für alle drei Experimente die gleiche Zeitskala verwendet. Außerdem werden Sprünge auf die jeweilige Binodaltemperatur gezeigt (nach [75]).

Zur Charakterisierung solcher Prozesse ist die Verwendung von "Relaxationszeiten  $\tau$ " in Anbetracht solcher Vergleiche wie oben sehr anschaulich, in der Literatur ist allerdings eher die Verwendung von Relaxationszeitkonstanten  $\tau^{-1}$  üblich. Diese haben die Einheit  $s^{-1}$  und können als Raten verstanden werden. Große Relaxationszeitkonstanten bzw. Raten  $\tau^{-1}$  stehen für "schnelle" Prozesse und kleine für langsame Prozesse.

Für die in Abbildung 74 gezeigten Prozesse bedeutet dies eine deutliche Zunahme der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  mit leicht zunehmendem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$ . Ob dieser Einfluss über den gesamten zugänglichen  $\phi_{B+C}$ -Bereich bestehen bleibt, wird im Folgenden untersucht. Ähnlich wie oben werden aus Gründen der Vergleichbarkeit jeweils Relaxationszeitkonstanten miteinander verglichen, die aus Sprungexperimenten auf die jeweilige Binodaltemperatur der Probe resultierten. Außerdem beziehen sich die in der folgenden Abbildung 75 gezeigten Daten grundsätzlich auf eine Detektion des Streulichts bei  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Für das Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b=0.449$  wurden Proben in einem Konzentrationsbereich von  $\phi_{B+C}=0.1169$  bis  $\phi_{B+C}=0.4434$  mit Hilfe der  $T$ -Sprunganlage untersucht. Abbildung 75 zeigt die  $\phi_{B+C}$ -Abhängigkeit in Form einer doppellogarithmischen Auftragung. Für den kleinsten Volumenbruch  $\phi_{B+C}=0.1169$  wurde eine Relaxationszeitkonstante von  $\tau_T^{-1}=(0.067 \pm 0.022) \text{ s}^{-1}$  gefunden. Wird nun  $\phi_{B+C}$  in vergleichsweise kleinen Schritten erhöht, nimmt  $\tau_T^{-1}$  kräftig zu. Bis hinauf zu  $\phi_{B+C}=0.3389$  und  $\tau_T^{-1}=(7000 \pm 2000) \text{ s}^{-1}$  findet man in der doppellogarithmischen Betrachtungsweise einen linearen Zusammenhang zwischen der Relaxationszeitkonstante und dem Membranvolumenbruch in der Form

$$\tau_T^{-1} \propto \phi_{B+C}^n. \quad (44)$$

Dabei nimmt der Exponent den Wert  $n=11$  an. Dieser Zusammenhang ist durch die durchgezogene Linie in Abb. 75 dargestellt, der die experimentellen Daten sehr gut beschreibt. Im Bereich höherer Konzentrationen, d.h. bei Membranvolumenbrüchen ab  $\phi_{B+C} \geq 0.34$ , weichen die Relaxationszeitkonstanten deutlich vom Zusammenhang nach (44) in Richtung kleinerer Werte für  $\tau_T^{-1}$  ab.



**Abb. 75:** Doppellogarithmische Auftragung zur Bestimmung der  $\phi_{B+C}$ -Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  aus Temperatursprungexperimenten für  $\omega_b=0,449$ . Es werden Sprünge auf die jeweilige Binodaltemperatur durchgeführt und die Streulichtintensität bei  $q=2,2 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$  detektiert. Das Inlet links oben illustriert die  $q$ -Unabhängigkeit von  $\tau_T^{-1}$  im unteren und mittleren Konzentrationsbereich am Beispiel von  $\phi_{B+C}=0,2023$ . Das Inlet rechts unten zeigt, dass für  $\phi_{B+C}=0,3916$  eine  $q^2$ -Abhängigkeit von  $\tau_T^{-1}$  zu beobachten ist. Die Fehlerbalken ergeben sich aus dem Mittelwert mehrerer Einzelmessungen (vgl. Tab. 59, 60 und 61) (nach [75]).

Um diese Abweichung zu untersuchen, wurde bei den Temperatursprungexperimenten das Streulicht unter mehreren Winkeln, d.h. bei unterschiedlichen  $q$ -Werten analysiert. Somit ist eine Bestimmung der  $q$ -Abhängigkeit von  $\tau_T^{-1}$  möglich. Es zeigt sich, dass für  $\phi_{B+C} \leq 0,34$   $\tau_T^{-1}$  für alle Streuwinkel identisch und demnach  $q$ -unabhängig ist.

Das linke Inlet in Abb. 75 zeigt dieses Verhalten beispielhaft für  $\phi_{B+C}=0,2023$ ; im Rahmen der experimentellen Genauigkeit ist die Relaxationszeitkonstante von  $q^2$  und damit auch von  $q$  unabhängig. Dies entspricht den Erwartungen, die man an kinetische Prozesse der Strukturumwandlung hat [74,93].

Bei sehr hohen Membranvolumenbrüchen, d.h.  $\phi_{B+C} > 0.34$ , kann man dagegen eine  $q^2$ -Abhängigkeit von  $\tau_T^{-1}$  diagnostizieren, wie das rechte Inlet in Abbildung 75 zeigt. Hier ändert sich die erhaltene Zeitkonstante sehr deutlich als Funktion des Beobachtungswinkels und damit mit  $q^2$ , was an die in der dynamischen Lichtstreuung gefundene  $q^2$ -Abhängigkeit der Fluktuationszeitkonstante  $\tau_{DLS}^{-1}$  erinnert. Dieses gleichzeitige Auftreten der  $q^2$ -Abhängigkeit einerseits und des Abweichens der Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  zu kleineren Raten bei großem  $\phi_{B+C} > 0.34$  andererseits veranlasst den Vergleich dieser beiden Prozesse in der Diskussion Abschnitt 5.2.2.

Zusammenfassend ist hier also festzuhalten, dass sich durch eine vergleichsweise geringfügige Erhöhung des Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  die Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  über fast sechs Größenordnungen ändert. Prozesse bei kleinem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  laufen im Bereich von einigen Sekunden ab, die bei großen  $\phi_{B+C}$  im Bereich einiger hundert Mikrosekunden.

Darüber hinaus offenbart Abbildung 75 aber auch die experimentellen Limitierungen. Für  $\phi_{B+C} = 0.1169$  wurde eine durchschnittliche Relaxationszeitkonstante von  $\tau_T^{-1} = (0.067 \pm 0.022) \text{ s}^{-1}$  gefunden, was einer Relaxationszeit von  $\tau_T = 14 \text{ s}$  entspricht. Unter Berücksichtigung des für (43) gesagten, markiert dies die untere, d.h. langsame Grenze der T-Sprunganlage. Hier liegt die Relaxationszeit des Systems  $\tau_T$  bereits sehr nahe an der Abkühlzeit der Apparatur  $\tau_c$ , wodurch die beiden Prozesse nicht mehr voneinander zu trennen sind. Die Untersuchung verdünnterer Proben ist aus diesem Grund, d.h. wegen fehlender Amplitude, mit diesem Aufbau nicht möglich (vgl. auch Diskussion zu Abb. 118).

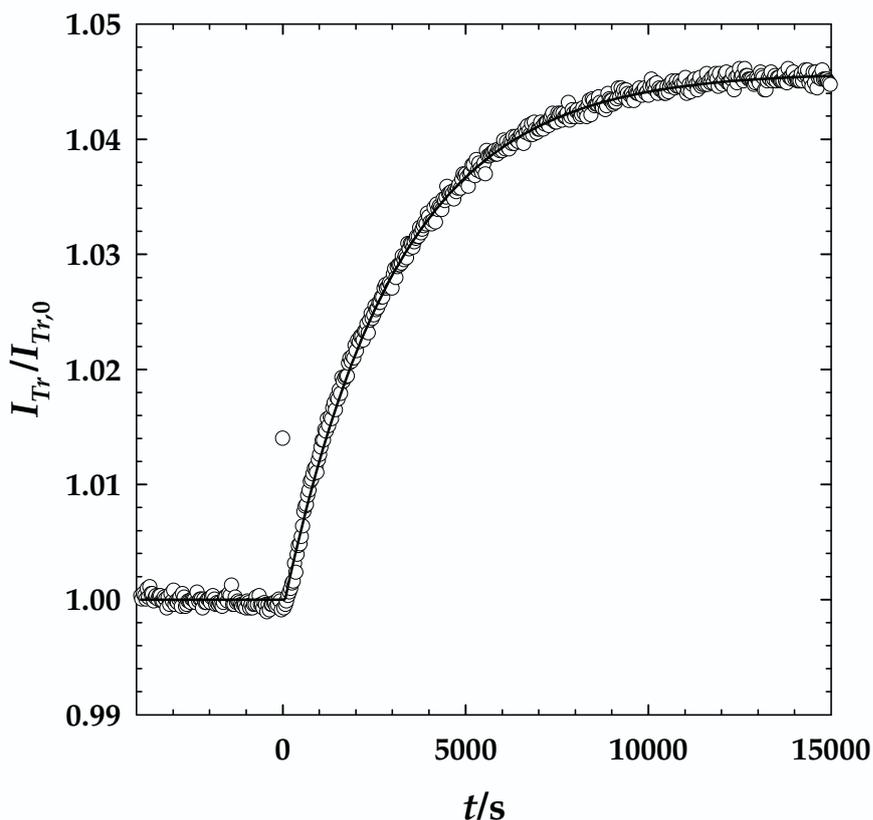
#### 4.3.2.2 Bestimmung kleiner Relaxationszeitkonstanten

Zur Ausdehnung des Messbereichs zu kleineren Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$ , was die Untersuchung von verdünnten L<sub>3</sub>-Proben erlaubt, muss also ein anderer experimenteller Aufbau verwendet werden. Hier gibt es mehrere grundsätzliche Möglichkeiten: Man verwendet weiter den Parameter Temperatur zur Störung der L<sub>3</sub>-Phase oder entscheidet sich für eine andere Störmethode, wie z.B. die der isothermen Scherung. Dabei gibt es verschiedene Arten die Auswirkungen der Störung zu detektieren. So kann zum Beispiel die Änderung der optischen Eigenschaften

oder die der elektrischen Leitfähigkeit gemessen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Wege verfolgt, um den Bereich langer Relaxationszeiten untersuchen zu können: zum einen durch den langsamen Temperatursprung in einem UV/VIS-Spektrometer mit Detektion der Turbidität, durchgeführt von Herrn Dipl. Chem. *Ralf Wilke* [183], zum anderen durch die isotherme Scherung mit Detektion der elektrischen Leitfähigkeit [19]. Einzelheiten zu beiden Methoden finden sich im experimentellen Teil in Abschnitt 7.4.3. Beiden Methoden gemein ist eine sehr zeitaufwendige Probencharakterisierung. Bedingt durch die zu erwartenden langen Relaxationszeiten und die träge Reaktion auf Temperaturänderungen, dauert auch die experimentelle Bestimmung der Phasengrenzen der äußerst schmalen L<sub>3</sub>-Kanäle deutlich länger als sonst üblich. Die Zusammensetzungen und Phasengrenzen der auf diese Weisen untersuchten Proben finden sich im Tabellenanhang in Tab. 62 und 63.

### **"Langsame" Temperatursprungexperimente**

Zur Durchführung eines langsamen Temperatursprungs wird eine einphasige L<sub>3</sub>-Probe in das auf die Messtemperatur thermostatisierte UV/VIS-Spektrometer gebracht. Nach einiger Zeit wird die Temperatur im Thermostaten um einige Zehntel Grad erhöht oder gesenkt. Die Relaxation der Probe ins neue Gleichgewicht bei der Endtemperatur kann durch Messung der Transmission bei  $\lambda=550$  nm beobachtet und ausgewertet werden. Abbildung 76 zeigt den zeitlichen Verlauf der relativen Transmission  $I_{Tr}/I_{Tr,0}$  exemplarisch für eine Probe mit einem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}=0.072$  und einem C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>/(C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>+*n*-Dekan)-Verhältnis  $\omega_b=0.693$  bei einem Sprung von  $T_0=44.90$  °C auf  $T_{end}=44.65$  °C.



**Abb. 76:** Langsamer Temperatursprung im UV/VIS-Spektrometer von  $T_0=44.90$  °C auf  $T_{\text{end}}=44.65$  °C für das System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$  mit einem Membranvolumenbruch  $\phi_{\text{B+C}}=0.072$  und Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b=0.693$ . Die Anpassung der gemessenen Transmissionsintensitäten nach (45) liefert eine Relaxationszeitkonstante von  $\tau_T^{-1}=(3.0\pm 0.5)\cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ .

Wie in der Abbildung 76 zu sehen ist, steigt die relative Transmission nach dem "negativen" Temperatursprung an. Bezüglich der Amplitude ist also zu beachten, dass  $T$ -Sprünge mit Temperaturerniedrigung eine positive Amplitude, solche mit Temperaturerhöhung eine negative Amplitude liefern. Dies ist eine logische Konsequenz daraus, dass mit steigender Temperatur die Streulichtintensität zunimmt und deshalb die Transmission abnimmt. Weitere Details finden sich in [183].

Zur Auswertung solcher Experimente wird eine vereinfachte Form von (43) an die Datenpunkte angepasst. Da hier wegen der konstanten Endtemperatur nach dem Temperatursprung keine thermische Reequilibrierung der Apparatur erfolgt, fallen in (43) alle Ausdrücke bezüglich  $\tau_c$  weg. Eine einfache Exponentialanpassung nach

$$\frac{I_{Tr}}{I_{Tr,0}} = 1 + \frac{\Delta I_{Tr}}{I_{Tr,0}} \left( -\exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right) \right) \quad (45)$$

genügt, wenn die Relaxationszeit des Systems  $\tau_T$  deutlich langsamer als die Aufheiz-

bzw. Abkühlzeit  $\tau_h$  ist, d.h.  $\tau_T > \tau_h$ . Somit ist bei dieser Methode die Aufheizzeit von typischerweise  $\tau_h = 100$  s [183] der limitierende Faktor, wodurch nur Prozesse, die langsamer ablaufen, also  $\tau_T^{-1} \ll 0.01$  s<sup>-1</sup>, untersucht werden können. Für die in Abbildung 76 gezeigte Messung ergibt sich nach der Anpassung von (45)  $\tau_T^{-1} = (3.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>. Diese Messungen sind allerdings zeitaufwendig und zeigen einen relativ großen Fehler. Aus diesen Gründen wurde nach einer alternativen Methode gesucht, um Prozesse mit langen Relaxationszeiten, bzw. kleinen  $\tau_T^{-1}$  untersuchen zu können.

### **Isotherme Scherung**

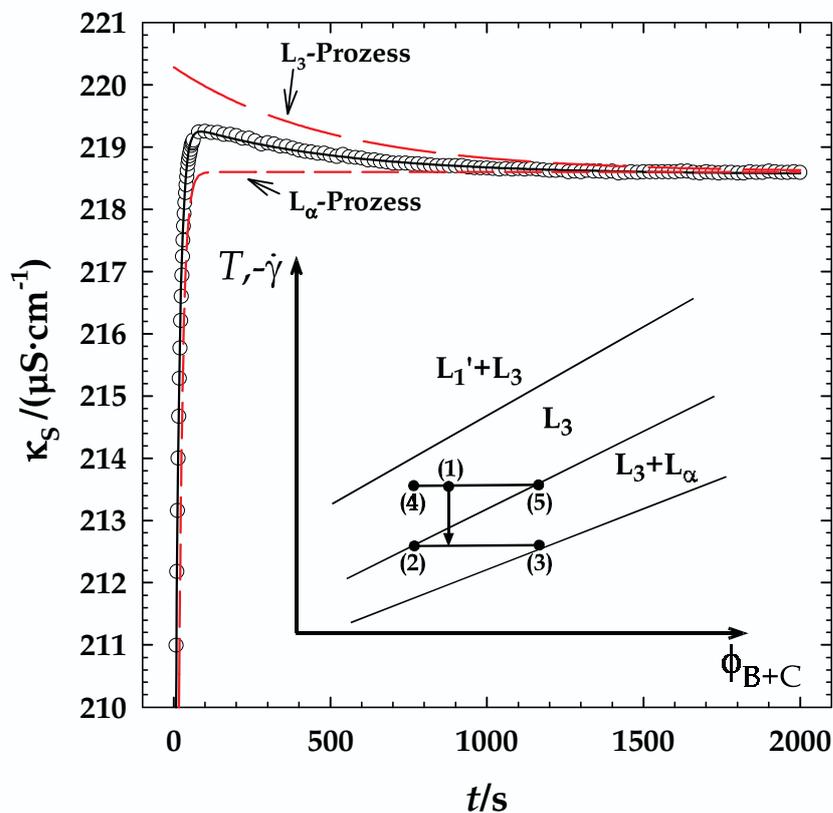
Bei dieser Methode zur Messung von kleinen  $\tau_T^{-1}$  nutzt man die Scherempfindlichkeit der hochverdünnten L<sub>3</sub>-Phasen aus [193]. Die durch das einfache Rühren der thermostatisierten Probe eingetragene Energie genügt zu einer Auslenkung aus dem Gleichgewicht. Nach dem Abschalten des Rührers, d.h. dem Ende der Störung kann man die Rückkehr in das alte Gleichgewicht durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit verfolgen. Diese Methode wurde erstmals systematisch von *Wehling* [19] angewendet. Dort lassen sich auch Einzelheiten finden, die über das im experimentellen Teil Beschriebene hinausgehen.

Eine phänomenologische Erklärung des isothermen Scherexperiments, dessen Gesamtverlauf in Abbildung 77 dargestellt ist, wurde bisher nicht geliefert [19]. Unmittelbar nach dem Ende der Scherung nimmt die Leitfähigkeit sehr stark und schnell zu. Sie durchläuft ein Maximum und flacht dann langsam ab. Bedingt durch die Störung der Gleichgewichtslage durch das Scheren werden demnach zwei Prozesse angestoßen, deren Relaxation zu beobachten ist und für die die folgende Erklärung angeboten wird.

Wie das Inlet in Abbildung 77 zeigt, wird durch das Scheren der Probe eine Phasenseparation auf mikroskopischer Ebene erzeugt. Die homogene L<sub>3</sub>-Phase (1) wird dabei in eine metastabile Koexistenz von einer verdünnten L<sub>3</sub>-Phase (2) mit einer konzentrierten L<sub>α</sub>-Phase (3) hingerrührt. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen von *Cates et al.* und *Yamamoto et al.* [194,195]. Nach Ende der Störung, d.h. dem Abschalten der Scherung, geht auf mikroskopischer Ebene die konzentrierte L<sub>α</sub>-Phase (3) in eine L<sub>3</sub>-Phase (5) über, die mit der verdünnten L<sub>3</sub>-Phase (4) koexistiert. Beide relaxieren in den ursprünglichen

ten L<sub>3</sub>-Phase (4) koexistiert. Beide relaxieren in den ursprünglichen L<sub>3</sub>-Zustand (1) zurück.

Dabei verläuft die Relaxation des L<sub>α</sub>-Anteils in die konzentrierte L<sub>3</sub>-Struktur schnell und unter starker Zunahme der Leitfähigkeit. Der langsame Prozess ist auf die Wiedereinstellung des Zustandes (1) aus den verschiedenen konzentrierten L<sub>3</sub>-Phasen (4) und (5) zurückzuführen. Während dieses Vorganges nimmt die Leitfähigkeit leicht ab. Beide Variationen der Leitfähigkeit stehen im Einklang mit Messungen von *Gotter* [196], der für den Koexistenzbereich von L<sub>3</sub>+L<sub>α</sub> eine sehr niedrige Leitfähigkeit und bei abnehmendem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  eine zunehmende Leitfähigkeit der L<sub>3</sub>-Phase gefunden hat.



**Abb. 77:** Gesamter Verlauf des isothermen Scherexperiments. Nach dem Ende der Scherung ( $t=0$  s) steigt die Leitfähigkeit zunächst stark an und fällt nach einem Maximum langsam ab. Die durchgezogene Linie beschreibt den Verlauf des Experiments durch eine Kombination zweier  $e$ -Funktionen, der Verlauf der beiden Einzelprozesse wird durch die gestrichelten Linien angedeutet. Das Inlet veranschaulicht die durch die Scherung bewirkte Entmischung auf mikroskopischer Ebene.

Der Gesamtablauf des isothermen Scherexperiments stellt demnach eine Kombination dieser beiden Prozesse dar, die jeweils einen exponentiellen Verlauf zeigen. Entsprechend kann der Verlauf der Leitfähigkeit durch einen Ansatz der Form

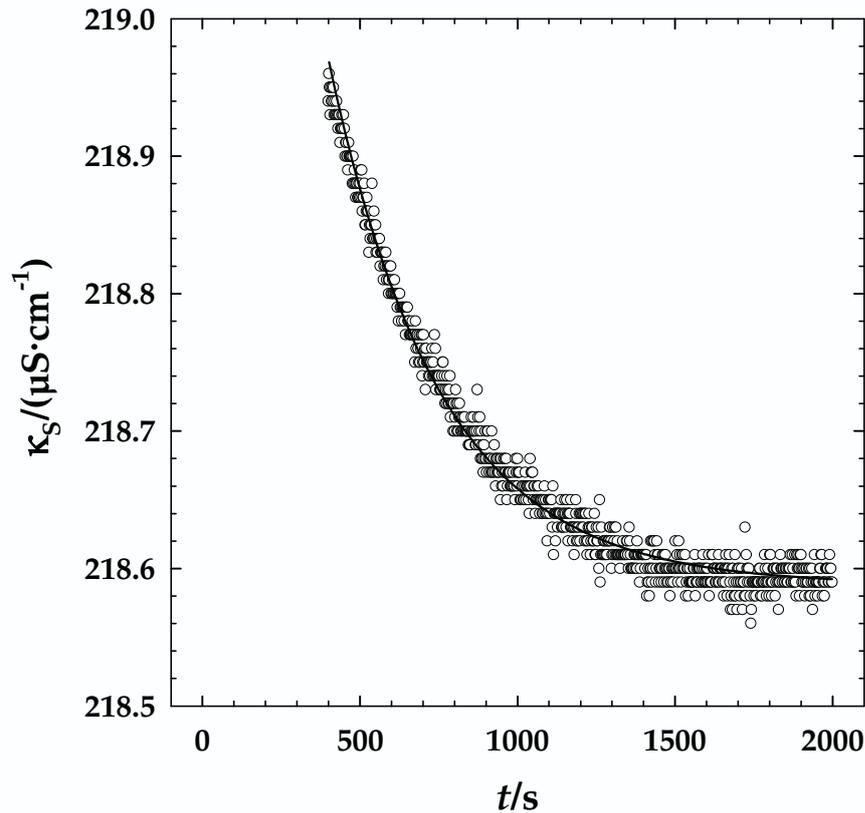
$$\kappa_S(t) = \kappa_{S,0} + \Delta\kappa_{S,L3} \exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right) + \Delta\kappa_{S,L\alpha} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{L\alpha}}\right) \quad (46)$$

beschrieben werden.  $\Delta\kappa_{S,L3}$  und  $\Delta\kappa_{S,L\alpha}$  sind die beiden Amplituden der Prozesse,  $\kappa_{S,0}$  der Gleichgewichtsleitwert,  $\tau_{L\alpha}^{-1}$  die Relaxationszeitkonstante des lamellaren Anteils und  $\tau_T^{-1}$  die gesuchte Relaxationszeitkonstante der topologischen Änderung der L<sub>3</sub>-Phase. Für das in Abbildung 77 gezeigte Scherrelaxationsexperiment ergeben sich  $\tau_T=(490\pm35)$  s und  $\tau_{L\alpha}=(12.8\pm0.5)$  s.

Da hier nur die Bestimmung der topologischen Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  der L<sub>3</sub>-Phase von Interesse ist und  $\tau_{L\alpha}^{-1} \gg \tau_T^{-1}$ , genügt zur Ermittlung der topologischen Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  die Anpassung einer  $e$ -Funktion im Bereich großer Zeiten nach

$$\kappa_S(t) = \kappa_{S,0} + \Delta\kappa_S \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_T}\right). \quad (47)$$

Abbildung 78 zeigt diesen Teil des Scherexperiments sowie dessen Anpassung nach (47) in einer Ausschnittsvergrößerung. Die aus der Anpassung von (47) ermittelte Relaxationszeit stimmt mit  $\tau_T=(390\pm40)$  s im Rahmen des Messfehlers recht gut mit der aus der Anpassung der vollständigen Relaxationskurve nach (46) überein und lässt damit im weiteren die einzelne Auswertung des hinteren Teils der Kurve zu.



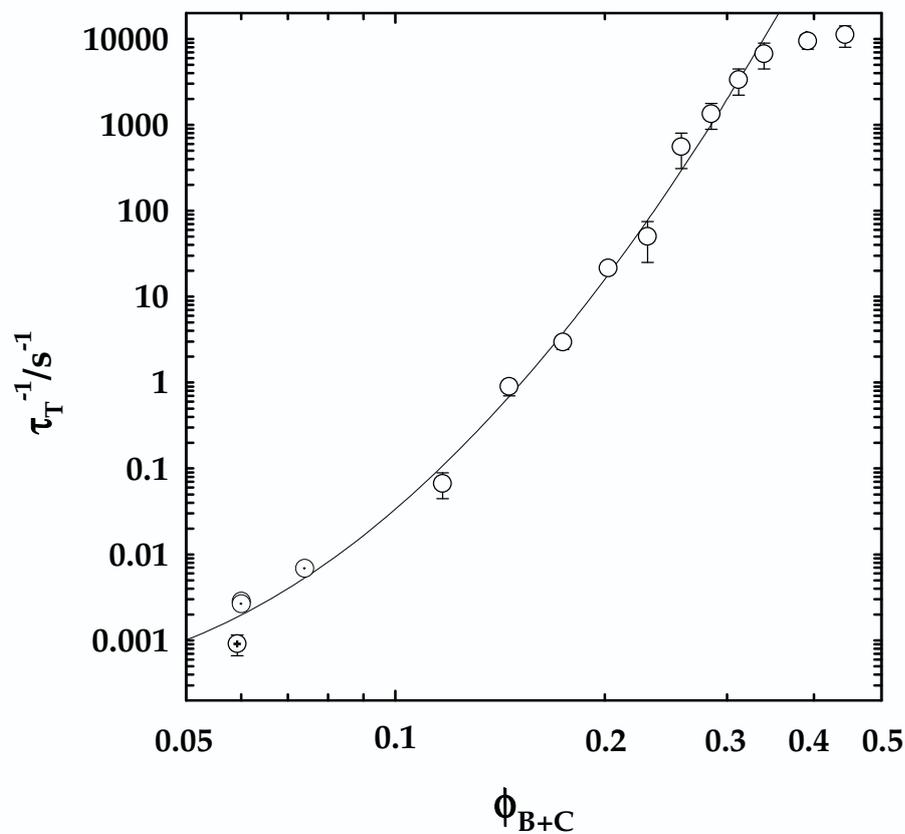
**Abb. 78:** Hinterer Ausschnitt des Verlaufs des Experiments zur isothermen Scherung an der L<sub>3</sub>-Phase des Systems H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> mit  $\omega_b=0.449$ ,  $\phi_{B+C}=0.06$ . Die Messung erfolgte nahe der Mittertemperatur des L<sub>3</sub>-Bereichs, hier  $T=38.87$  °C. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung der Messdaten nach (47) dar und liefert eine Relaxationszeit von  $\tau_T=(390\pm 40)$  s.

Abbildung 78 verdeutlicht zudem, dass die Änderung der Leitfähigkeit für den L<sub>3</sub>-Prozess sehr klein ist, d.h. dass nur eine sehr kleine Amplitude von unter  $0.4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  erreicht wird.

### Untersuchung der Kinetik von L<sub>3</sub>-Phasen über sieben Zeitgrößenordnungen

Die Einführung der beiden oben beschriebenen Methoden ermöglicht es, den mit Temperatursprungexperimenten an der Temperatursprunganlage nicht zugänglichen Bereich der kleinen Relaxationszeitkonstanten zu untersuchen. Abbildung 79 zeigt die Variation der Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  der L<sub>3</sub>-Phase des Systems H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> über den gesamten  $\phi_{B+C}$ -Bereich für ein konstantes Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b=0.449$ . Dabei repräsentieren die offenen weißen Symbole die Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$ , die man aus Experimenten mit der Temperatursprunganlage findet (vgl. Abb. 80). Hinzu kommen die mit einem Punkt versehenen Datenpunkte, die die Relaxationszeitkonstanten aus der isothermen

Scherung darstellen, sowie die Ergebnisse der langsamen Temperatursprungexperimente, deren Symbole mit einem Kreuz versehen sind.



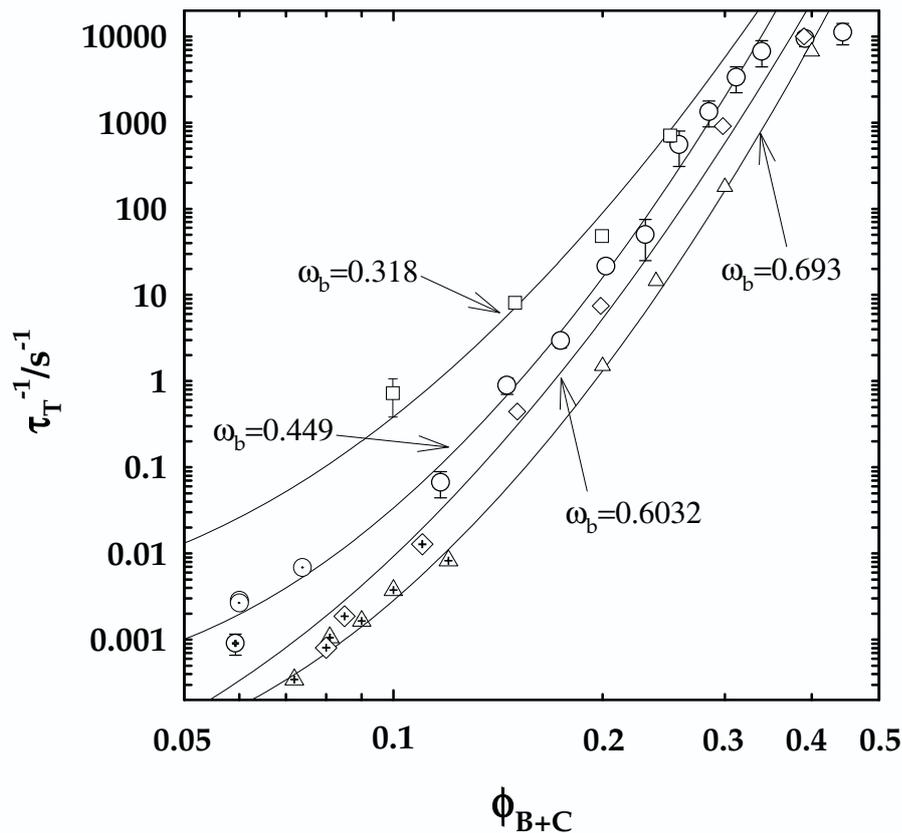
**Abb. 79:** Vergleichende Übersicht zur Dynamik der L<sub>3</sub>-Phase am System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> für  $\omega_b=0.449$ . Die offenen weißen Symbole stehen für Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  ermittelt mit der Temperatursprunganlage, weiße Symbole mit Kreuz wurden mit langsamen Temperatursprungexperimenten und gepunktete Symbole mit isothermer Scherung bestimmt.

Diese Erweiterung des Messbereiches gibt dazu Anlass, den oben gefundenen Zusammenhang  $\tau_T^{-1} \propto \phi_{B+C}^n$  zu revidieren. Denn wie Abbildung 79 zeigt, ergibt sich mit der Hinzunahme der experimentellen Daten aus langsamen Temperatursprungexperimenten und der isothermen Scherung insgesamt ein eher parabolischer Verlauf, d.h. bei kleinen  $\phi_{B+C}$ -Werten flacht die beobachtete Abhängigkeit von  $\tau_T^{-1}$  merklich ab. Die Ursache dieses Phänomens sowie das Abweichen der Datenpunkte bei größeren  $\phi_{B+C}$  sind Gegenstand der Diskussion in Kapitel 5.2.

### 4.3.2.3 Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten von $\omega_b$

Wie bereits in der Untersuchung des Phasenverhaltens und der Mikrostruktur festgestellt, hat neben dem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  auch die Zusammensetzung der Membran, d.h. das Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der L<sub>3</sub>-Phase.

Zur Bestimmung dieses Einflusses bietet es sich an die Variation der Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  in Abhängigkeit von  $\phi_{B+C}$  für drei zusätzliche C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>/(C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>+n-Dekan)-Verhältnisse  $\omega_b=0.318$ , 0.6032 und 0.6929 zu untersuchen. Die zugehörigen Messungen des Phasenverhaltens finden sich in Abb. 61. Wie in der doppellogarithmischen Auftragung von  $\tau(\phi_{B+C})$  in Abbildung 80 gezeigt, ändert sich für alle vier Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisse  $\omega_b$  die Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  als Funktion von  $\phi_{B+C}$  über mehrere Größenordnungen.



**Abb. 80:** Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  vom Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  für verschiedene Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisse  $\omega_b$ . Die offenen weißen Symbole stehen für Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  ermittelt mit der Temperatursprunganlage, weiße Symbole mit Kreuz wurden mit langsamen Temperatursprungexperimenten und gepunktete Symbole mit isothermer Scherung bestimmt. Die verwendeten Daten finden sich im Tabellenanhang in den Tabellen 59, 64, 65 und 66.

Der prinzipielle Verlauf aller vier Kurven ist dabei grundsätzlich sehr ähnlich. Die experimentellen Daten setzten sich aus Temperatursprungexperimenten mit der Temperatursprunganlage (weiße offene Symbole), langsamen Temperatursprungexperimenten (weiße Symbole mit Kreuz) und isothermer Scherung (weiße Symbole mit Punkt) zusammen.

In einem ausgedehnten mittleren  $\phi_{B+C}$ -Bereich ergibt sich in der doppellogarithmischen Darstellungsweise ein nahezu linearer Verlauf der  $\tau(\phi_{B+C})$ -Abhängigkeit, wobei die Geradensteigungen nur eine leichte Variation zeigen. Der Zusammenhang kann in diesem Konzentrationsbereich durch einen Ansatz der Form

$$\tau_T^{-1} \propto \phi_{B+C}^{n(\omega_b)} \quad (48)$$

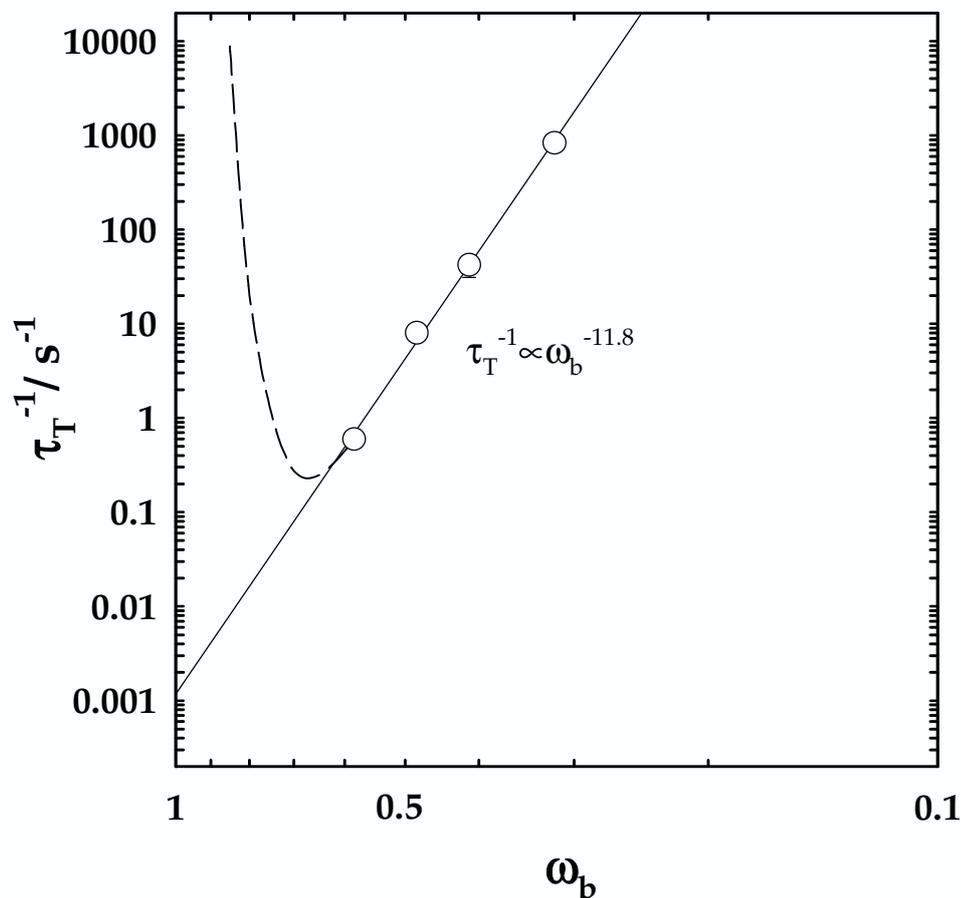
beschrieben werden (vgl. (44)). Ein ähnlicher Befund wird bei *Wehling* [19] beschrieben. Im Bereich kleiner  $\phi_{B+C}$ , d.h. stark verdünnter L<sub>3</sub>-Phasen, beobachtet man für alle  $\omega_b$  ein Abknicken in der  $\tau_T^{-1}(\phi_{B+C})$ -Abhängigkeit, wodurch der lineare Zusammenhang verloren geht. Auch bei großen Membranzusammenbrüchen  $\phi_{B+C}$  ist eine Abweichung vom linearen Zusammenhang nach (48) festzustellen, allerdings liegen hier die gefundenen Relaxationszeitkonstante bei zu kleinen Werten. Die anhand von Abbildung 75 gezeigte Entwicklung einer  $q^2$ -Abhängigkeit von  $\tau_T^{-1}$  in diesem Bereich deutet auf das Vorhandensein von zwei Prozesse hin.

Abbildung 80 erlaubt auch eine erste Betrachtung der  $\tau_T^{-1}(\omega_b)$ -Abhängigkeit. Man erkennt, dass für einen konstanten Membranzusammenbruch  $\phi_{B+C}$   $\tau_T^{-1}$  mit steigendem  $\omega_b$  abnimmt, d.h. ein geringerer Ölgehalt in der Membran lässt den topologischen Relaxationsprozess immer langsamer ablaufen. Um die Variation von  $\tau_T^{-1}$  als Funktion von  $\omega_b$  detaillierter zu untersuchen, wurden Messungen bei konstantem Tensidvolumenbruch  $\phi_C$  durchgeführt.

### Relaxationszeitkonstanten bei konstanter interner Grenzfläche $\phi_C$

Bei den bisher beschriebenen Untersuchungen wurde nicht bei konstanter interner Grenzfläche  $\phi_C$  gearbeitet, sondern es wurden  $T(\phi_{B+C})$ -Schnitte für verschiedene  $\omega_b$  betrachtet. Eine Variation von  $\phi_{B+C}$  bei konstantem  $\omega_b$  bedeutet wegen des Zusammenhangs  $\phi_{B+C} \cdot \omega_b = \phi_C$ , dass der Anteil an interner Grenzfläche implizit mit variiert wird. Um den "reinen" Einfluss des Ölgehalts in der L<sub>3</sub>-Struktur zu untersu-

chen, muss die interne Grenzfläche  $\phi_C$  in der L<sub>3</sub>-Struktur konstant gehalten werden. Experimentell wurden dazu je eine Öl/Tensid- und eine Wasser/Tensid-Stammlösung angesetzt, die beide einen identischen Tensidgehalt von  $\gamma=0.0848$  hatten. Durch das Mischen der beiden Stammlösungen konnte bei nahezu konstanter interner Grenzfläche  $\phi_C$  das Öl/(Öl+Wasser)-Verhältnis  $\phi$  und damit auch das Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  variiert werden. Wie aus den Messungen der Mikrostruktur durch Neutronenstreuung bekannt, bedeutet dies eine Variation der Membrandicke  $2\epsilon$  bei konstantem Abstand zwischen den Membranen  $d$ . Somit kann man unmittelbar den Einfluss der Membrandicke auf die Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  untersuchen.



**Abb. 81:** Doppellogarithmische Auftragung zur Beschreibung der Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  vom Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  bei konstantem Tensidvolumenbruch  $\phi_C \approx 0.085$ . Betrachtet werden Sprünge auf die jeweilige Binodaltemperatur und  $q = 2.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Die durchgezogene Linie bezieht sich auf die Anpassung nach (49), die gestrichelte Linie einen möglichen Verlauf nach [19]. Die verwendeten Daten finden sich im Anhang in Tabelle 67.

Abbildung 81 zeigt in doppellogarithmischer Auftragung eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  vom Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$ . Bei einer Erhöhung von  $\omega_b$ , d.h. dem Entfernen von Öl aus dem Bilayer, werden die Zeitkonstanten sehr schnell kleiner, oder umgekehrt ausgedrückt führt ein erhöhter Ölanteil, d.h. sinkendes  $\omega_b$ , zu einer erheblichen Beschleunigung des Relaxationsprozesses. Dies legt die Interpretation nahe, dass es einem ölgeschwollenen Bilayer wesentlich leichter fällt, auf eine Änderung der Topologie zu reagieren. Demnach kann bei kleinen  $\omega_b$  die Passagenbildung wesentlich leichter stattfinden als in ölräreren Strukturen. Passt man die Abhängigkeit linear in der doppellogarithmischen Auftragung an, so findet man in Anlehnung an (44) die ausgeprägte Abhängigkeit

$$\tau_T^{-1} \propto \omega_b^{-11.8}. \quad (49)$$

Damit wird deutlich, dass  $\omega_b$  ein, neben  $\phi_{B+C}$  zweiter, wenn nicht sogar der entscheidende Parameter zur Steuerung der Dynamik der L<sub>3</sub>-Phase ist. Diese Sichtweise steht in Übereinstimmung mit der theoretischen Beschreibung dieser Systeme durch die *bending energy*, in der die charakterisierenden Parameter die biegeelastischen Parameter  $\kappa$  und  $\bar{\kappa}$  und die spontane Krümmung des amphiphilen Films  $c_0$  sind [59]. Diese Parameter bestimmen das Verhalten der L<sub>3</sub>-Phase und sind insbesondere von der Bilayerdicke  $2\varepsilon$  und damit  $\omega_b$  abhängig.

Allerdings gilt die Beschreibung der  $\omega_b$ -Abhängigkeit von  $\tau_T^{-1}$  durch (49) für das betrachtete System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> mit  $\phi_C=0.085$  nur über einen eingeschränkten  $\omega_b$ -Bereich. Wäre sie auch für die L<sub>3</sub>-Phase des binären Systems H<sub>2</sub>O-C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> gültig, so wären die dort zu findenden Relaxationszeitkonstanten sehr klein, d.h. die ablaufende Relaxation extrem langsam. Dies ist, vor allem in Anbetracht der hohen Temperaturlage [4] der binären L<sub>3</sub>-Phase eher unwahrscheinlich [156]. Außerdem konnte am homologen System H<sub>2</sub>O/NaCl — *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> gezeigt werden, dass die  $\omega_b$ -Abhängigkeit von  $\tau_T^{-1}$  mit steigendem  $\omega_b$  zunächst ein Minimum durchläuft und dann bei Annäherung an das binäre Wasser-Tensid-System wieder ansteigt [19]. Sie legen die Vermutung nahe, dass man, könnte man die L<sub>3</sub>-Phase des Systems H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> bei höheren  $\omega_b$  gut vermessen (was nicht der Fall ist), ebenfalls ein solches Minimum zu beobachten wäre. Die hier

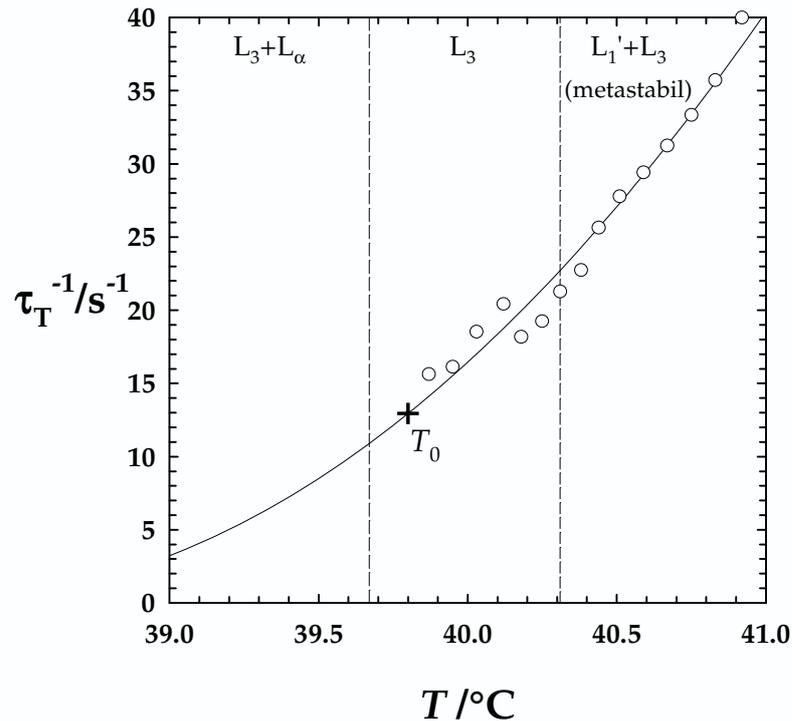
gefundenen Daten würden dann nur den abfallenden Ast einer Kurve darstellen, deren weiterer Verlauf durch die gestrichelte Linie in Abb. 81 angedeutet ist. Die Untersuchung der Kinetik in diesem Bereich wurde wegen der damit verbundenen Schwierigkeiten, namentlich die hohen Temperaturen, nicht betrieben.

Ein Vergleich mit den Daten von *Schwarz et al.* [18,197] an dieser Stelle fällt etwas schwer. Anhand des dort mit  $p$ - und  $T$ -Sprung untersuchten Systems H<sub>2</sub>O/NaCl–C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>/C<sub>10</sub>E<sub>0</sub> ist keine Diskussion des Öleinflusses möglich; es bleibt lediglich darauf zu verweisen, dass hier eine ähnlich starke Abhängigkeit vom Membrananteil der Form  $\tau \propto \phi_{C_{10}E_4/C_{10}E_0}^{9.2}$  gefunden wurde.

#### 4.3.2.4 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeitkonstante $\tau_T^{-1}$

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Temperatursprünge immer von der selben relativen Ausgangstemperatur  $T_0$  in der unteren Hälfte des L<sub>3</sub>-Kanals auf die selbe relative Endtemperatur  $T_{\text{end}}$ , d.h. auf die jeweilige Binodale der L<sub>3</sub>-Phase durchgeführt. Im Folgenden wird untersucht, ob und welche Abhängigkeit sich für  $\tau_T^{-1}$  von der jeweiligen Sprungendtemperatur ergibt.

Abbildung 82 zeigt exemplarisch die Änderung der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  als Funktion der Sprungendtemperatur  $T_{\text{end}}$  für eine Probenzusammensetzung  $\omega_b=0.449$  und  $\phi_{B+C}=0.2023$ . Ausgehend von der konstant gehaltenen Ausgangstemperatur  $T_0=39.80$  °C wurde die am Kondensator anliegende Spannung und damit die Sprunghöhe variiert (vgl. Tab. 68). Für die jeweilige Sprunghöhe wurde dann nach (43)  $\tau_T^{-1}$  ermittelt.



**Abb. 82:** Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  von der jeweiligen Sprungendtemperatur  $T_{\text{end}}$  bei Temperatursprungexperimenten für  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ ,  $\omega_b=0.449$ ,  $\phi_{B+C}=0.2023$  und  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

Hierbei ist zu erkennen, dass mit zunehmender Endtemperatur  $T_{\text{end}}$  eines Temperatursprungexperiments die erhaltene Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  ansteigt. Das heißt, dass mit steigender Temperatur und Annäherung an die Entmischungstemperatur (Spinodale) der beobachtete Relaxationsprozess systematisch schneller abläuft.

Eine Diskussion der Temperaturabhängigkeit folgt in Abschnitt 5.2.2. Dort wird auch die Frage diskutiert, ob die oben dargestellte Abhängigkeit  $\tau_T^{-1}(T_{\text{end}})$  so zutreffend ist oder ob es sich um eine Abhängigkeit von der Sprunghöhe  $\Delta T$  handelt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Dynamik der L<sub>3</sub>-Phase des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$  als Funktion des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisses  $\omega_b$  und des Membranvolumenbruchs  $\phi_{B+C}$  über mehr als sieben Größenordnungen der Zeit variiert. Der mit der Temperatursprunganlage nicht zugängliche Bereich langsamer Relaxationsprozesse konnte mit Hilfe des langsamen Temperatursprungexperiments im UV/VIS-Spektrometer und durch den Einsatz der isothermen Scherung untersucht werden. Die im Einzelnen gemessenen Relaxationszeiten variieren als Funktion des Membranvolumenbruchs  $\phi_{B+C}$  von einigen hundert

Mikrosekunden für recht konzentrierte Proben bis hinauf zu etlichen Minuten, fast Stunden, für sehr verdünnte Proben. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Zeitkonstanten sehr empfindlich auf Variationen des Ölgehalts in der Membran reagieren. Ein erhöhter Ölanteil beschleunigt den topologischen Relaxationsprozess erheblich.

## 5 Diskussion

In diesem Kapitel sollen die in den beiden vorangegangenen Kapiteln dargestellten experimentellen Ergebnisse diskutiert werden, soweit dies nicht bereits dort geschehen ist. Im ersten Hauptabschnitt werden zunächst die Ergebnisse zum Übergang von diskreten O/W-Mikroemulsionströpfchen zu selbstorganisierten Netzwerken diskutiert. Dabei steht ein Vergleich der durch die verschiedenen Methoden ermittelten Kugel-Netzwerk-Übergangsbereiche im Vordergrund. Der zweite Hauptabschnitt widmet sich der Diskussion von Stabilität und Dynamik der  $L_3$ -Phase. Aus den zuvor gesammelten Informationen der Mikrostruktur und des Phasenverhaltens werden die biegeelastischen Konstanten und Persistenzlängen ermittelt. Mit deren Hilfe können die aus der Literatur bekannten Stabilitätskriterien für die  $L_3$ -Phase getestet werden. Abschließend werden die dramatischen Abhängigkeiten der  $L_3$ -Phasenkinetik vor diesem Hintergrund diskutiert, wobei der Membranzusammensetzung und der Temperaturabhängigkeit entscheidende Bedeutung zukommt.

### 5.1 Netzwerke

#### 5.1.1 Lage des Kugel-Netzwerk-Übergangs

Mit Hilfe der beiden unterschiedlichen Methoden PFGSE-NMR und Viskosimetrie wurde voneinander unabhängig der Übergang von diskreten Mikroemulsionströpfchen zu netzwerkartigen Strukturen untersucht. Während die NMR-Technik quasi auf molekularer Ebene arbeitet und zwischen den Komponenten Wasser, Öl und Tensid zu unterscheiden vermag, wird die strukturelle Umwandlung durch die Viskosimetrie auf eher makroskopischer Ebene untersucht. Ein Vergleich der beiden Methoden ist durch die Betrachtung der die Netzwerkbildung charakterisierenden Größen möglich. Dies ist zum einen das Minimum der Öldiffusion  $T(D_{B,\min})$  und zum anderen der Wendepunkt der Viskosität  $T(\dot{\eta})$ . In Tabelle 5 findet sich eine solche Gegenüberstellung.

**Tab. 5:** Vergleich der aus PFGSE-NMR- und Viskositätsmessungen erhaltenen Netzwerkbildungstemperaturen für  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  ( $T(D_{B,\min})$ ) bzw.  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  ( $T(\dot{\eta})$ ).

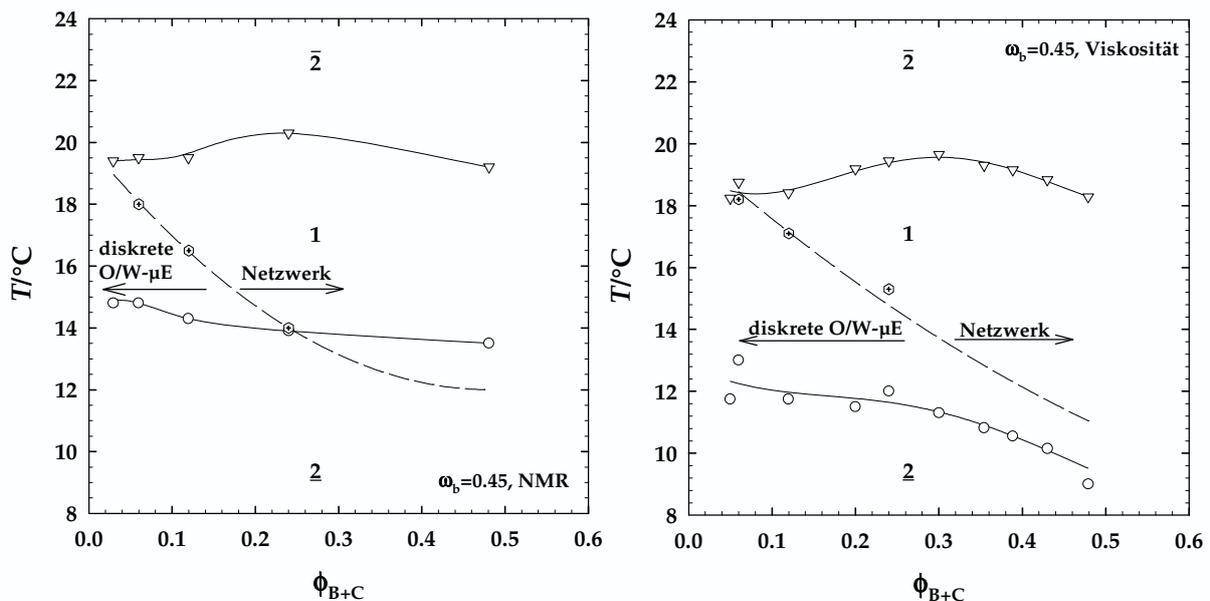
$\omega_b$	$\phi_{B+C}$	$\frac{T(D_{B,\min})}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T(\dot{\eta})}{^\circ\text{C}}$
0.33	0.03	--	--
0.33	0.06	19.6	19.5
0.33	0.12	18.5	18.6
0.33	0.24	17.0	17.9
0.33	0.48	--	--
0.45	0.03	--	--
0.45	0.06	18.0	18.2
0.45	0.12	16.5	17.1
0.45	0.24	14.0	15.3
0.45	0.48	--	--

Wie in der Tabelle 5 zu erkennen ist, stimmen die Übergangstemperaturen aus der PFGSE-NMR und der Viskosimetrie bis auf ca.  $\pm 0.5$  K überein. Damit sind sowohl NMR- als auch Viskositätsmessungen in der Lage, den Übergang von Tröpfchen- zu netzwerkartigen Mikroemulsionen zu detektieren. Die erzielte Übereinstimmung ist bemerkenswert, da die NMR-Messungen am salzfreien System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ , die Viskosimetrie am salzhaltigen System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  durchgeführt wurden. Weiterhin wurden für die NMR-Messungen in Lund Oktan und  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  anderer Hersteller als für die übrigen Messungen in Köln verwendet.

In den nachfolgenden Abbildungen 83 bis 84 sind die mit PFGSE-NMR und Viskositätsmessungen gefundenen Übergangstemperaturen in die Phasendiagramme der jeweiligen Systeme eingetragen. Es lässt sich generell feststellen, dass bei niedrigen Temperaturen und kleinen  $\phi_{B+C}$  bevorzugt kugelförmige Mizellen im Einphasengebiet vorzufinden sind, die sich mit steigender Temperatur oder steigendem Membranvolumenbruch zu Mikroemulsionsnetzwerken organisieren. Dieser Übergangsbereich ist in den Phasendiagrammen jeweils durch eine gestrichelte Linie angedeutet. Die beobachteten Trends können dabei für die NMR-Messungen am

System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  und die Viskositätsmessungen am System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  völlig analog diskutiert werden.

Betrachtet man zunächst die NMR-Ergebnisse für die Proben mit dem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b=0.45$  (vgl. Abb. 83 links), also ungefähr gleichem Volumen Öl wie Tensid, so erkennt man, dass bei recht kleinen  $\phi_{B+C}$  praktisch über den gesamten Temperaturbereich diskrete mizellare Objekte zu finden sind. Eine leichte Erhöhung von  $\phi_{B+C}$  führt dazu, dass der Temperaturbereich, in dem man die O/W-Tröpfchen findet von hohen Temperaturen her kommend stark eingeschränkt wird. Ab  $\phi_{B+C}\approx 0.3$  hat man es im Einphasenkanal praktisch ausschließlich mit Netzwerkstrukturen zu tun, d.h. mizellare Strukturen können mit den beschriebenen Methoden nicht mehr beobachtet werden.

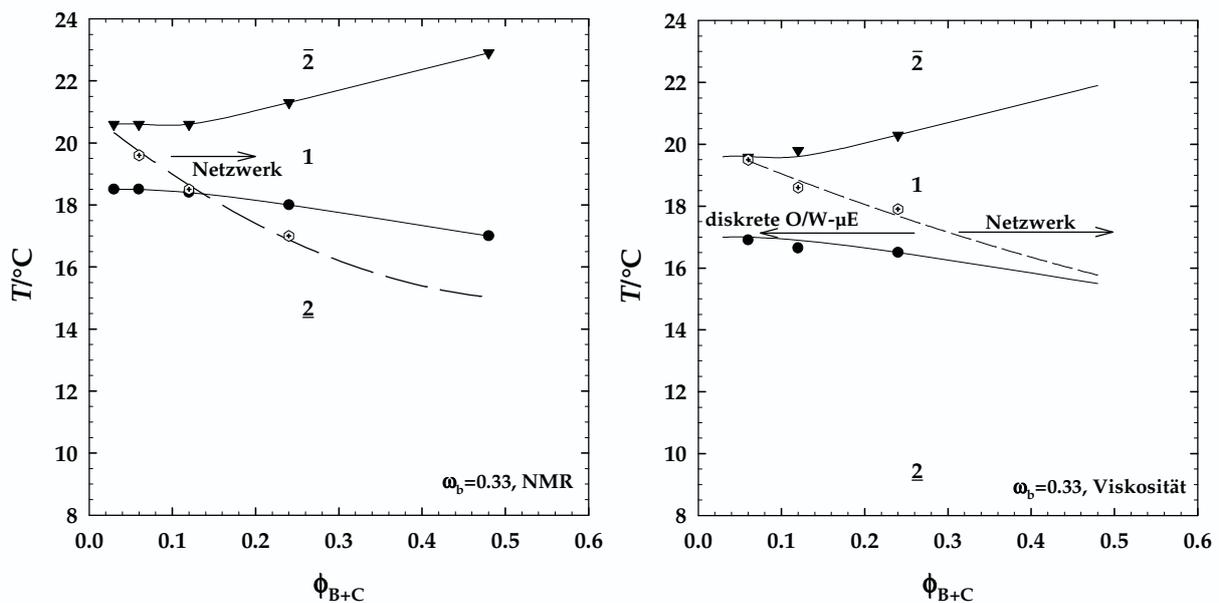


**Abb. 83:** links: Darstellung des Bereiches der Bildung netzwerkartiger Strukturen im Phasendiagramm des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$ . Die gekreuzten Hexagone markieren die Temperaturen der langsamsten Öldiffusion  $T(D_{B,\text{min}})$ , gemessen mit PFGSE-NMR. rechts: Temperaturlage des Viskositätswendepunkts  $\bar{\eta}$  im System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$ . Die gestrichelte Linie deutet jeweils den Übergangsbereich von diskreten O/W-Mikroemulsionströpfchen zu Netzwerkstrukturen an (vgl. Tab. 69 und 70).

Die Untersuchung des Kugel-Netzwerk-Übergangs durch Messungen der Viskosität liefert vergleichbare Ergebnisse (vgl. Abb. 83 rechts). Allerdings deuten die Viskositätsuntersuchungen auf einen etwas größeren Bereich von diskreten Kugel-

strukturen hin, die aber auch hier mit erhöhtem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  und erhöhter Temperatur zugunsten der Netzwerkstrukturen aus dem Einphasenbereich verdrängt werden.

Senkt man das Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis auf  $\omega_b=0.33$ , d.h. erhöht man den relativen Ölgehalt in den Proben, so verschiebt sich der Einphasenkanal zu höheren Temperaturen und wird deutlich schmaler. Wie in Abbildung 84 links anhand der NMR-Daten zu sehen ist, wird der O/W-Tröpfchenexistenzbereich dabei deutlich verkleinert. Zwar findet man auch hier bei recht kleinen  $\phi_{B+C}$  noch diskrete Mikroemulsionströpfchen, allerdings wird dieser Bereich sehr früh durch das Einsetzen der Netzwerkbildung begrenzt. Folglich sind für dieses Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis Netzwerke das charakteristische Strukturmerkmal. Diese Änderung ist besonders im direkten Vergleich mit  $\omega_b=0.45$  markant (vgl. Abb. 83), wo sich der diskrete O/W- $\mu$ E-Bereich wesentlich ausgeprägter darstellt.



**Abb. 84:** links: Darstellung des Bereiches der Bildung netzwerkartiger Strukturen im Phasendiagramm des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.33$ . Die gekreuzten Hexagone markieren die Temperaturen der langsamsten Öldiffusion  $T(D_{B,\min})$ , gemessen mit PFGSE-NMR. rechts: Temperaturlage des Viskositätswendepunkts  $\bar{\eta}$  im System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.33$ . Die gestrichelte Linie deutet jeweils den Übergangsbereich von diskreten O/W-Mikroemulsionströpfchen zu Netzwerkstrukturen an (vgl. Tab. 69 und 70).

Aus den Viskositätsmessungen ergibt sich ein sehr ähnliches Bild, wie Abb. 84 rechts verdeutlicht. Netzwerkartige Strukturen sind das dominierende Merkmal der Mikrostruktur und haben den Existenzbereich der O/W-Tröpfchenmikroemulsion

auf einen kleinen Temperatur- und Konzentrationsbereich zurückgedrängt. Sie sind nur noch bei niedrigen Temperaturen und bei sehr hoher Verdünnung zu finden.

Die oben diskutierten Ergebnisse zeigen übereinstimmend, dass für den temperaturabhängigen Übergang von diskreten O/W-Tröpfchen zu selbstorganisierten Netzwerken ein minimaler Membranvolumenbruch von ca.  $\phi_{B+C}=0.06$  notwendig ist. Bei geringeren Membranvolumenbrüchen werden keine netzwerkartigen Strukturen ausgebildet. Dieser Befund bedeutet eine sehr gute Übereinstimmung zu ähnlichen Untersuchungen [103-106], bei denen am homologen System mit *n*-Dekan und C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> ein Wert von 0.05 als minimaler Membranvolumenbruch zur Ausbildung von nicht-kugelförmigen Strukturen gefunden wurde. In den dortigen Studien wurde ein Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis von  $\omega_b \approx 0.45$  untersucht. Darüber hinaus erfährt der Verlauf des Übergangsbereichs von diskreten O/W-Mikroemulsionströpfchen zu zylindrischen Netzwerkstrukturen, der in den Abbildungen 83 und 84 durch die gestrichelten Linien angedeutet ist, durch Untersuchungen von *Chen et al.* [197a] grundsätzliche Bestätigung. Im dort betrachteten ionischen System H<sub>2</sub>O – Dekan – AOT wurde der Übergang von W/O-Mikroemulsionströpfchen zu kontinuierlichen Strukturen als Funktion des Volumenbruchs disperser Phase und Temperatur bestimmt und durch das *sticky hard sphere model* von *Baxter* [197b] beschrieben. Der dort gezeigte Übergang wird mit steigendem Volumenbruch disperser Phase zu immer tieferen Temperaturen weg von der *emulsification failure boundary* verschoben. Wenngleich, wie im folgenden Abschnitt diskutiert wird, die Anwendung des dort verwendeten Perkulationsmodell für das hier betrachtete System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> und O/W-Mizellen fraglich ist, lassen sich dennoch konsistente Netzwerkbildungsbedingungen formulieren.

### 5.1.2 Mechanismus des Kugel-Netzwerk-Übergangs

Wie in den Abschnitten 2.5. und 3.2. dargestellt, werden in der Literatur unterschiedliche Netzwerkbildungsmechanismen diskutiert. Auf der einen Seite finden sich Arbeiten, die die Netzwerkbildung über Perkulationsmechanismen beschreiben [160,161,166,198,199]. Auf der anderen Seite wird für den Übergang der diskreten

O/W-Tröpfchenmikroemulsionen zur bikontinuierlichen Struktur seit einiger Zeit [9,124] eine kontinuierliche Transformation über elongierte und verzweigte Zylindermizellen diskutiert. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Mechanismen ist durch die Betrachtung des Diffusionsprozesses möglich. Während es in perkolierten Aggregaten zu Behinderungen des Diffusionsprozesses kommt, findet in kontinuierlichen Strukturen ungehinderte *Gauss'sche* Diffusion statt.

Um die Natur der Diffusionsprozesse zu untersuchen, wurden demnach einige der oben beschriebenen Messungen unter leichter Variation der experimentellen Bedingungen wiederholt. Bei den bislang beschriebenen NMR-Experimenten wurde die Signalabschwächung

$$\ln \frac{I_{2\tau}}{I_0} = -k \cdot D_i, \text{ mit } k = \gamma^2 G_z^2 \delta^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right), \quad (25)$$

durch  $k$ -Variation über die Veränderung der Pulsdauer  $\delta$  gesteuert, während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. *Knackstedt et al.* [200] und *Angelico et al.* [201] haben durch NMR-Experimente gezeigt, dass eine prinzipielle Identifikation des Diffusionsprozesses durch eine Variation der Zeit zwischen den Gradientenpulsen  $\Delta$  möglich ist, wobei dann  $k$  konstant gehalten wird. Im Fall normaler *Gauss'scher* Diffusion sollte man unabhängig von  $\Delta$  ähnliche Diffusionskoeffizienten erhalten. Hat man es mit dem Austausch zwischen perkolierten, diskreten Objekten zu tun, sollten sich bei Variation der Diffusionszeit  $\Delta$  signifikant andere Diffusionskoeffizienten, in diesem Fall für das Öl, ergeben, weil das Quadrat der eindimensionalen mittleren freien Weglänge

$$\langle |z(t) - z(t=0)|^2 \rangle = 2Dt \quad (50)$$

während der Diffusionszeit  $t=\Delta$  zwischen den Pulsen eine andere ist.

Um dies zu überprüfen, wurde eine Probe des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$  und  $\phi_{B+C}=0.12$  exemplarisch ausgewählt, die sowohl mizellares Wachstum als auch einen Netzwerkbereich als Funktion der Temperatur zeigt. In beiden Bereichen wurden Experimente unter  $\Delta$ -Variation durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst:

**Tab. 6:** Unabhängigkeit der Öl- und Tensiddiffusionskoeffizienten  $D_B$  und  $D_C$  von der Diffusionszeit zwischen den Pulsen  $\Delta$ . Gemessen am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.12$  für zwei unterschiedliche Temperaturen.

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\Delta}{\text{ms}}$	$\frac{D_B}{10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$
16.7	25	0.80	0.80	0.94
16.7	100	0.79	0.80	0.94
16.7	500	0.75	0.79	0.90
16.7	1000	0.80	0.79	0.92
16.7	2000	0.81	0.81	0.86
17.6	25	1.75	1.77	0.97
17.6	25	1.71	1.71	0.95
17.6	100	1.76	1.74	0.95
17.6	500	1.61	1.66	0.93
17.6	1000	1.74	1.75	0.83

Ganz offensichtlich findet man hier weder im Netzwerk- noch im Mizellenbereich eine signifikante Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von  $\Delta$ . Demnach hat man es hier mit normaler *Gauss*'scher Diffusion und einem kontinuierlichen Kugel-Netzwerk-Übergang zu tun. Hinweise auf Perkolation [202a] diskreter Objekte sind hier nicht zu finden [202b].

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass ein erhöhter relativer Ölgehalt in den Proben und höhere Temperaturen die Bildung der selbstorganisierenden Netzwerke in Mikroemulsionen bevorzugt. Auf diese Weise kann das Mikroemulsionssystem sehr effizient größere Mengen von Öl einphasig solubilisieren, eine Aufgabe, die mit Kugelmikroemulsionen so nicht zu lösen wäre. Eine anschauliche Erklärung für dieses Verhalten kann über das weiter vorne besprochene Krümmungsmodell (vgl. Abschnitte 2.3 und 2.5) gegeben werden. Bei Temperaturerhöhung im untersuchten Bereich nähert sich das betrachtete System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  allmählich  $\bar{T}$  an und es wird eine mittlere Krümmung nahe dem Wert null angestrebt. Diese kann der amphiphile Film durch die Ausbildung von Netzwerkstrukturen besser realisieren als durch O/W-Tröpfchen.

Diskutiert man den Kugel-Netzwerkübergang über eine kombinierte Betrachtung aus *bending energy* und Entropie der Netzwerkverzweigung, so erhält man die freie Energiedichte von verzweigten zylindrischen Netzwerken [11] (vgl. Abschnitt 2.5) durch

$$f_n = \int X(m)(\ln X(m) - 1)dm + \rho_z \varepsilon_z - (z-1)\rho_z \ln \rho_z. \quad (21)$$

Die freie Energie ist dann im wesentlichen eine Funktion der Verzweigungsanzahldichte  $\rho_z$  in der Zylindernetzwerkstruktur

$$f_n = -\rho_z \propto \phi_{B+C}^{z/2} e^{-\varepsilon_z}, \quad (22)$$

die wiederum direkt vom Volumenbruch der dispergierten Phase abhängt. Vor diesem Hintergrund kann man verstehen, dass die Netzbildung mit steigendem  $\phi_{B+C}$  bei immer tieferen Temperaturen beobachtet werden kann. Mit steigendem  $\phi_{B+C}$  wird die Verzweigungsanzahldichte  $\rho_z$  immer größer, so dass der letzte Term in (21) immer negativer wird. Bei Temperaturerhöhung hin zur mittleren Temperatur  $\bar{T}$  nimmt die Krümmungsenergie  $\varepsilon_z$  ab, so dass der mittlere Term einen geringeren Beitrag leistet.

## 5.2 L<sub>3</sub>-Phase

Die L<sub>3</sub>-Schwammphase stellt eine faszinierende, noch recht "junge" Struktur [10] in komplexen Fluiden dar, deren Stabilität Gegenstand zahlreicher Diskussionen ist. Die in dieser Arbeit durchgeführten, umfassenden Untersuchungen des Phasenverhaltens und der Mikrostruktur der L<sub>3</sub>-Phase erlauben es, die bisher vorliegenden Modelle zu überprüfen. Anschließend werden die extrem starken Abhängigkeiten der L<sub>3</sub>-Phasendynamik vor dem Hintergrund der ermittelten Stabilitätsbedingungen diskutiert.

### 5.2.1 Stabilität der L<sub>3</sub>-Phase

Wie im Abschnitt 2.3.3 dargestellt, sagt *Morse* [14] den Übergang von der L<sub>α</sub>- zur L<sub>3</sub>-Phase voraus, wenn der Membranabstand  $d$  in die Größenordnung der topologischen Persistenzlänge  $\xi_{\bar{\kappa}}$  kommt, d.h.  $d \approx \xi_{\bar{\kappa}} \ll \xi_{\kappa}$ . Aus der Definition von  $\xi_{\bar{\kappa}}$  (10) ergibt sich die Stabilitätsgrenze der L<sub>α</sub>-Phase zu

$$\ln \phi_c = \frac{6\pi}{5} \left( \frac{\bar{\kappa}}{k_B T} \right). \quad (14)$$

Damit ist  $\bar{\kappa}$  der entscheidende Parameter, der die Stabilität der  $L_\alpha$ - gegenüber der  $L_3$ -Phase definiert.  $\bar{\kappa}$  lässt sich für eine Bilayerstruktur nach *Porte* [65] durch

$$\bar{\kappa}_{bi} = 2\bar{\kappa}_{mono} - 4\epsilon c_{0,mono} \kappa_{mono}. \quad (13)$$

berechnen. Mit der vorangegangenen Bestimmung des Phasenverhaltens und der charakteristischen Längenskalen  $d$  und  $2\epsilon$  durch SANS-Messungen stehen somit die notwendigen Ingredienzien zur Berechnung der biegeelastischen Konstanten  $\bar{\kappa}$  bereit.

### Biegeelastische Konstanten für Monolayer

Um (13) mit Leben zu füllen, benötigt man zunächst die biegeelastischen Parameter der Monoschichten. Aus Messungen der Grenzflächenspannung und Beschreibung der erhaltenen Daten mit Hilfe eines biegeelastischen Ansatzes [6] konnten *Sottmann* und *Strey* [28,54]  $\kappa_{mono}=0.94k_B T$  und  $\bar{\kappa}_{mono}=-0.32k_B T$  für das System  $H_2O - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  berechnen. Allerdings ist nicht ganz klar, ob es sich hierbei um renormalisierte oder bare biegeelastische Konstanten handelt. In dieser Arbeit wird deswegen ein anderer Weg beschritten, um diese Konstanten für das System  $H_2O - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  zu bestimmen. Zur Berechnung von  $\bar{\kappa}_{mono}$  nutzt man aus, dass, wie *Gompper* [16,85] zeigen konnte, die Stabilitätsbedingung für die  $L_\alpha/L_3$ -Phasengrenze [14] auch für die Instabilität der  $L_3$ - und der bikontinuierlichen Phase gegenüber einem Ausscheiden von Exzessphasen, also für den X-Punkt gilt. Somit ergibt sich das bare, nicht-renormalisierte *Gauss*'sche Krümmungsmodul (*saddle splay modulus*) am X-Punkt mit dem Tensidvolumenbruch  $\tilde{\phi}_c=0.055$  zu

$$\bar{\kappa}_{mono} = \frac{5k_B T}{6\pi} \ln \tilde{\phi}_c \approx -0.75k_B T. \quad (51)$$

Zur Ermittlung von  $\kappa_{mono}(\xi)$  die nahe dem X-Punkt im Bulkkontrast durchgeführten SANS-Messungen ausgenutzt werden. Nach Ansätzen von *Pieruschka* und *Safran* [203,204] stehen die aus der *Teubner-Strey*-Anpassung [205] erhaltenen Längenskalen  $d_{TS}=652 \text{ \AA}$  und  $\xi_{TS}=348 \text{ \AA}$  [28] mit der renormalisierten biegeelastischen Konstanten über

$$\kappa_{\text{mono}}(\xi) = \frac{2\pi}{d_{\text{TS}}} \xi_{\text{TS}} \frac{5\sqrt{3}}{64} = 0.45k_B T \quad (52)$$

in Beziehung. Setzt man nun  $\kappa_{\text{mono}}(\xi) = 0.45k_B T$  und die bekannte Länge des  $\text{C}_{12}\text{E}_5$ -Moleküls  $a = 11.8 \text{ \AA}$  [54] in die Definition der Renormalisierung

$$\kappa_{\text{mono}} = \kappa_{\text{mono}}(\xi) + \frac{3k_B T}{4\pi} \ln\left(\frac{d_{\text{TS}}}{2a}\right) = 1.24k_B T \quad (53)$$

ein, so ergibt sich der gesuchte Zahlenwert für den baren, nicht-renormalisierten biegeelastischen Parameter  $\kappa_{\text{mono}}$ . Somit sind die baren biegeelastischen Parameter der Monolayer für das System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$  bestimmt:

$$\kappa_{\text{mono}} = 1.24k_B T$$

$$\bar{\kappa}_{\text{mono}} = -0.75k_B T.$$

### Bestimmung der spontanen Krümmung

Um den biegeelastischen Parameter  $\bar{\kappa}$  des Bilayers berechnen zu können ((13)), wird weiterhin die spontane Krümmung der beiden Monolayer benötigt. Da der Temperaturgang, ähnlich wie in Abb. 12, als linear betrachtet werden kann, gelingt die Berechnung mit

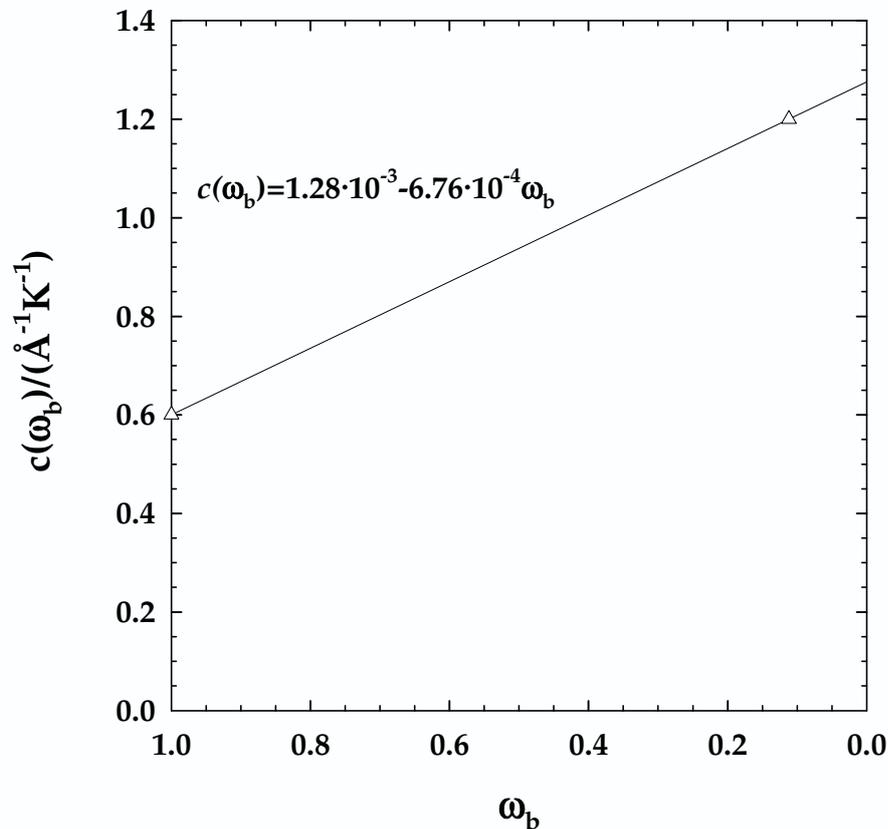
$$c_{0,\text{mono}} = c(\bar{T} - T), \quad (54)$$

wobei  $c = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}\text{K}^{-1}$  [28,61] der Temperaturkoeffizient der Krümmung,  $\bar{T}$  die mittlere Temperatur des Dreiphasenkörpers und  $T$  die aktuell betrachtete Messtemperatur sind. Der obengenannte Temperaturkoeffizient wurde für eine ternäre, symmetrische Mikroemulsion mit einem Öl/(Öl+Wasser)-Volumenverhältnis  $\phi = 0.5$  bestimmt, d.h. mit gleichen Volumina Wasser und Öl. Da die Krümmung des amphiphilen Films sicherlich von der Penetration des Öls zwischen die Tensidschwänze abhängig ist, ist anzunehmen, dass  $c$  eine Funktion des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  ist. Je höher der Ölgehalt in der Membran, desto ausgeprägter sollte die Temperaturabhängigkeit der spontanen Krümmung sein. Näherungsweise kann man die  $\omega_b$ -Abhängigkeit von  $c$  an zwei Punkten festmachen: Am X-Punkt ( $\phi = 0.5$ ,  $\phi_C = 0.055$ ,  $\omega_b = 0.112$ ) ist  $c(\omega_b = 0.112) = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}\text{K}^{-1}$ , im binären System ohne Öl kann man eine Halbierung dieses Wertes, d.h.

$c(\omega_b=1)=0.5 \cdot c(\omega_b=0.112)=0.6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}\text{K}^{-1}$  annehmen [156]. Demnach lässt sich der Einfluss von  $\omega_b$  auf  $c$  durch

$$c(\omega_b) = (1.28 \cdot 10^{-3} - 6.76 \cdot 10^{-3} \omega_b) \text{ \AA}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (55)$$

beschreiben. Abb. 85 stellt diesen Zusammenhang graphisch dar.



**Abb. 85:** Einfluss des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  auf den Temperaturkoeffizienten der spontanen Krümmung  $c$ .

Für die weiteren Berechnungen der mittleren Krümmung des Monolayers wird somit immer die  $\omega_b$ -abhängige Form  $c(\omega_b)$ , entsprechend (55), verwendet. Des weiteren ist zu bedenken, dass die jeweils korrekte mittlere Temperatur  $\bar{T}$  zur Berechnung der mittleren Krümmung verwendet werden muss. Für das reine System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$  ist  $\bar{T} = 38.84 \text{ }^\circ\text{C}$ , durch die Verwendung deuterierter Substanzen, wie  $d_{22}\text{-Dekan}$  ( $\text{C}_{10}\text{D}_{22}$ ) und  $\text{D}_2\text{O}$  wird das Phasenverhalten und somit auch  $\bar{T}$ , um etwa  $-1.5 \text{ }^\circ\text{C}$  verschoben, so dass für Berechnungen mit  $\text{D}_2\text{O} - n\text{-C}_{10}\text{D}_{22} - \text{C}_{12}\text{E}_5$   $\bar{T} = 37.35 \text{ }^\circ\text{C}$  verwendet wird.

### Biegeelastische Parameter für Bilayer

Durch Einsetzen der jeweiligen Daten, die nach den oben beschriebenen Vorgehensweisen erhalten wurden, können zunächst  $\kappa_{bi}=2\kappa_{mono}$  und  $\bar{\kappa}_{bi}$  nach (13) und daraus dann die renormalisierten Konstanten nach

$$\kappa_{bi}(\xi) = \kappa_{bi} - \left( \frac{3k_B T}{4\pi} \ln\left(\frac{d}{a}\right) \right) \quad (56)$$

$$\bar{\kappa}_{bi}(\xi) = \bar{\kappa}_{bi} + \left( \frac{5k_B T}{6\pi} \ln\left(\frac{d}{a}\right) \right) \quad (57)$$

berechnet werden [14,206].

Die Probenzusammensetzung, Messtemperatur, spontane Krümmung des amphiphilen Films, die charakteristischen Strukturgrößen und die relevanten biegeelastischen Parameter, die in den nachfolgenden Abbildungen Verwendung finden, sind zusammengefasst in den Tabellen 7 und 8 zu finden. Detaillierteres Datenmaterial findet sich im Tabellenanhang in den Tabellen 52-54, 71-78.

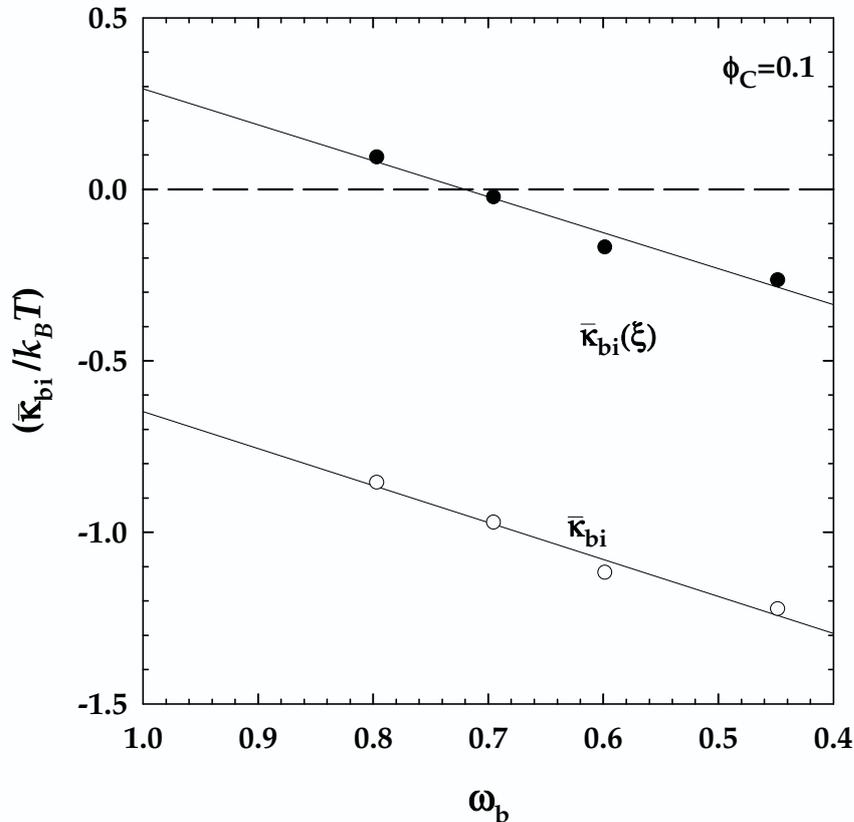
**Tab. 7:** Tabelle zur Bestimmung der biegeelastischen Parameter bei konstantem Tensidvolumenbruch  $\phi_C$  im System  $D_2O - C_{10}D_{22} - C_{12}E_5$  (vgl. 71).

$\omega_b$	$\phi_C$	$\frac{T_{Mess}}{^\circ C}$	$\frac{c_{0,mono}}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} K^{-1}}$	$\frac{\epsilon}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{\bar{\kappa}_{bi}}{k_B T}$	$\frac{d}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{\bar{\kappa}_{bi}(\xi)}{k_B T}$
0.4485	0.0996	39.70	-2.296	24.3	-1.2233	439	-0.2640
0.5985	0.0995	42.76	-4.736	16.3	-1.1171	422	-0.1683
0.6952	0.0995	47.48	-8.206	13.0	-0.9709	422	-0.0221
0.7969	0.0996	55.08	-13.100	9.9	-0.8546	422	0.0942

**Tab. 8:** Tabelle zur Bestimmung der biegeelastischen Parameter bei konstantem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  im System  $D_2O - C_{10}D_{22} - C_{12}E_5$ . (vgl. 72).

$\omega_b$	$\phi_{C,i}$	$\frac{T_{Mess}}{^\circ C}$	$\frac{c_{0,mono}}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} K^{-1}}$	$\frac{\epsilon}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{\bar{\kappa}_{bi}}{k_B T}$	$\frac{d}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{\bar{\kappa}_{bi}(\xi)}{k_B T}$
0.5998	0.1188	43.31	-5.212	16.0	-1.0864	351	-0.1864
0.5985	0.0986	42.76	-4.736	16.3	-1.1171	422	-0.1683
0.6016	0.0507	40.58	-2.821	16.3	-1.2719	956	-0.1062

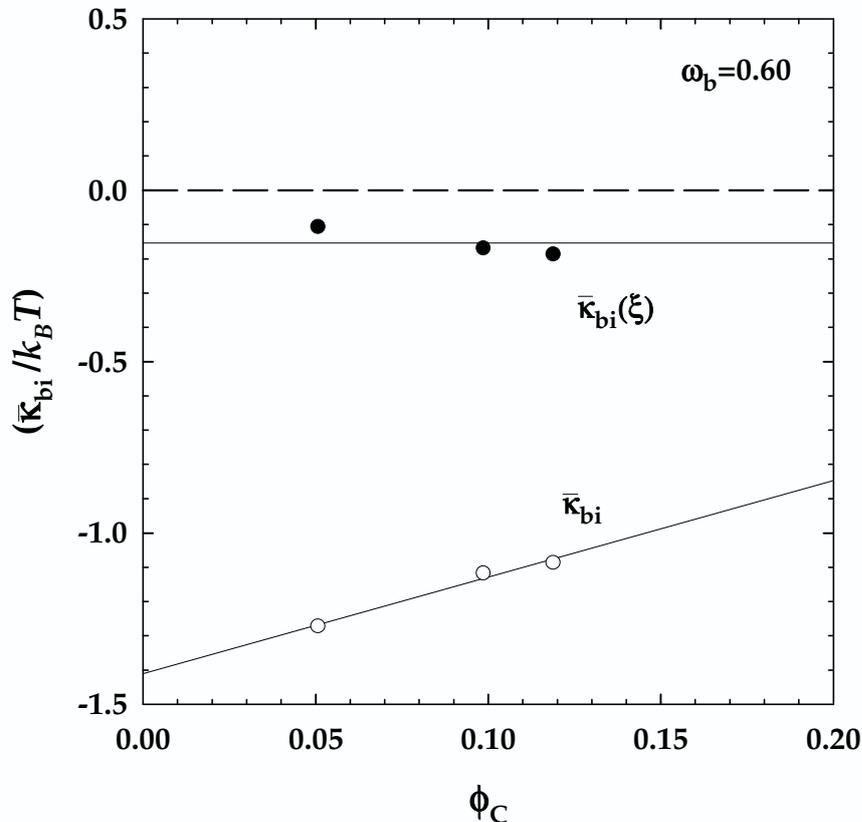
Abbildung 86 zeigt die Variation des renormalisierten biegeelastischen Parameters  $\bar{\kappa}_{bi}(\xi)$  im Vergleich zum baren  $\bar{\kappa}_{bi}$  als Funktion des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisses  $\omega_b$  bei konstantem Tensidvolumenbruch  $\phi_C=0.1$ .



**Abb. 86:** Biegeelastischer Modul der *Gauss*'schen Krümmung (weiße Kreise) und renormalisierter biegeelastischer Modul der *Gauss*'schen Krümmung (schwarze Kreise) als Funktion des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisses  $\omega_b$  bei konstanter interner Grenzfläche  $\phi_C=0.1$  (vgl. Tab. 71).

$\bar{\kappa}_{bi}$  ist über den gesamten betrachteten Konzentrationsbereich von  $\omega_b$  stark negativ und wird mit zunehmendem Ölgehalt in der Membran, d.h. sinkendem  $\omega_b$ , negativer. Da bei konstantem  $\phi_C$  auch der Abstand  $d$  zwischen den Bilayern konstant bleibt, findet sich für  $\bar{\kappa}_{bi}(\xi)$  ein paralleler Verlauf. Der Normierungseffekt beschränkt sich hier auf eine Parallelverschiebung zu höheren Absolutwerten, so dass sich  $\bar{\kappa}_{bi}(\xi)$  in der Größenordnung um den Wert null bewegt. Dieses Verhalten stimmt sehr gut mit der Vorhersage von *Morse* [14] überein, der die Instabilität der  $L_\alpha$ -Phase für  $\bar{\kappa}_{bi}(\xi)=0$  voraussagt.

Analysiert man dagegen die biegeelastischen Parameter bei konstantem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  unter Variation von  $\phi_C$  ergibt sich der in Abbildung 87 gezeigte Verlauf:



**Abb. 87:** Biegeelastischer Modul der *Gauss*'schen Krümmung (weiße Kreise) und renormalisierter biegeelastischer Modul der *Gauss*'schen Krümmung (schwarze Kreise) als Funktion des Tensidvolumenbruchs  $\phi_C$  bei konstantem  $\omega_b$  (vgl. Tab. 72).

Auch hier ist  $\bar{\kappa}_{bi}$  über den gesamten  $\phi_C$ -Bereich stark negativ, nimmt allerdings mit steigendem Tensidvolumenbruch  $\phi_C$  systematisch zu. Da sich, wie oben gezeigt, mit  $\phi_C$  die charakteristische Länge  $d$  ändert, sind die Auswirkungen der Renormalisierung hier besonders interessant. Wie in der Abbildung 87 zu sehen, ist sie bei den kleineren Strukturen bei höheren Werten von  $\phi_C$  weniger stark ausgeprägt als im niedrigen  $\phi_C$ -Bereich. Konsequenterweise werden die Werte für  $\bar{\kappa}_{bi}(\xi)$  hier in unterschiedlichem Maße verschoben, so dass sich letztendlich bei konstantem Ölgehalt in der Membran für  $\bar{\kappa}_{bi}(\xi)$  ein von  $\phi_C$  praktisch unabhängiger Verlauf mit Werten für  $\bar{\kappa}_{bi}(\xi)$  nahe null ergibt. Damit ist auch hier *Morses* [14] Vorhersage  $\bar{\kappa}_{bi}(\xi)=0$  erfüllt.

### Ermittlung der Persistenzlängen

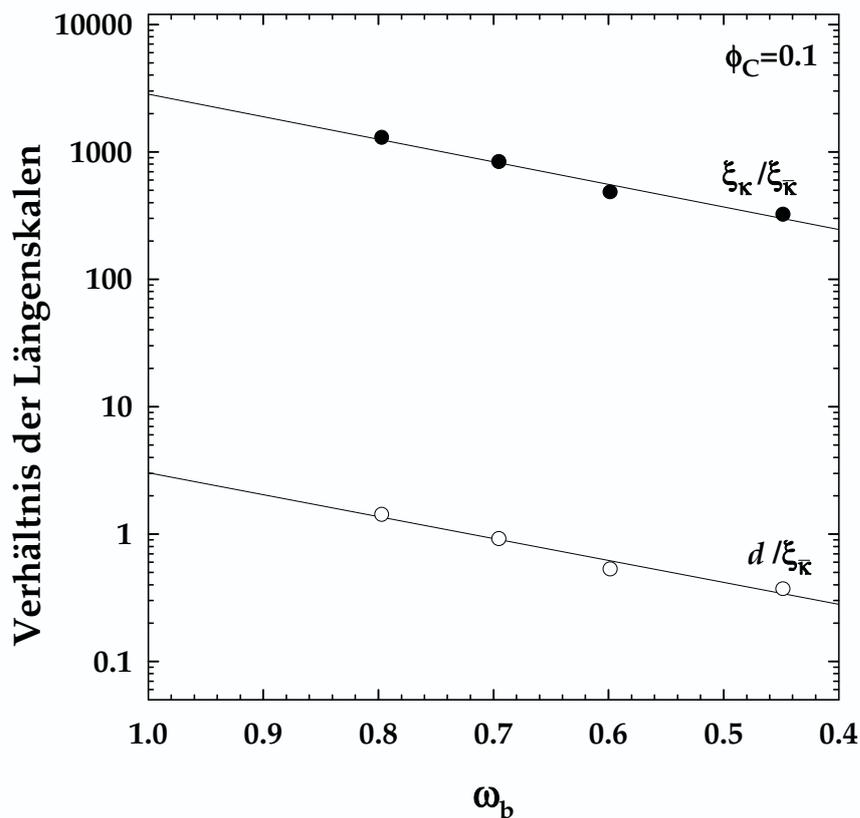
Wie im Abschnitt 2.3.3 bereits erwähnt, gibt es eindeutige Stabilitätskriterien für die L<sub>3</sub>-Schwammphase [14,15,65,68], namentlich, dass  $d \approx \xi_{\bar{\kappa}} \ll \xi_{\kappa}$  erfüllt sein muss. Dies soll nun überprüft werden. Dazu werden die Persistenzlängen für die L<sub>3</sub>-Struktur nach

$$\xi_{\kappa} = a \exp\left(\frac{4\pi\kappa_{bi}}{3k_B T}\right) \quad (58)$$

$$\xi_{\bar{\kappa}} = a \exp\left(-\frac{6\pi\bar{\kappa}_{bi}}{5k_B T}\right) \quad (59)$$

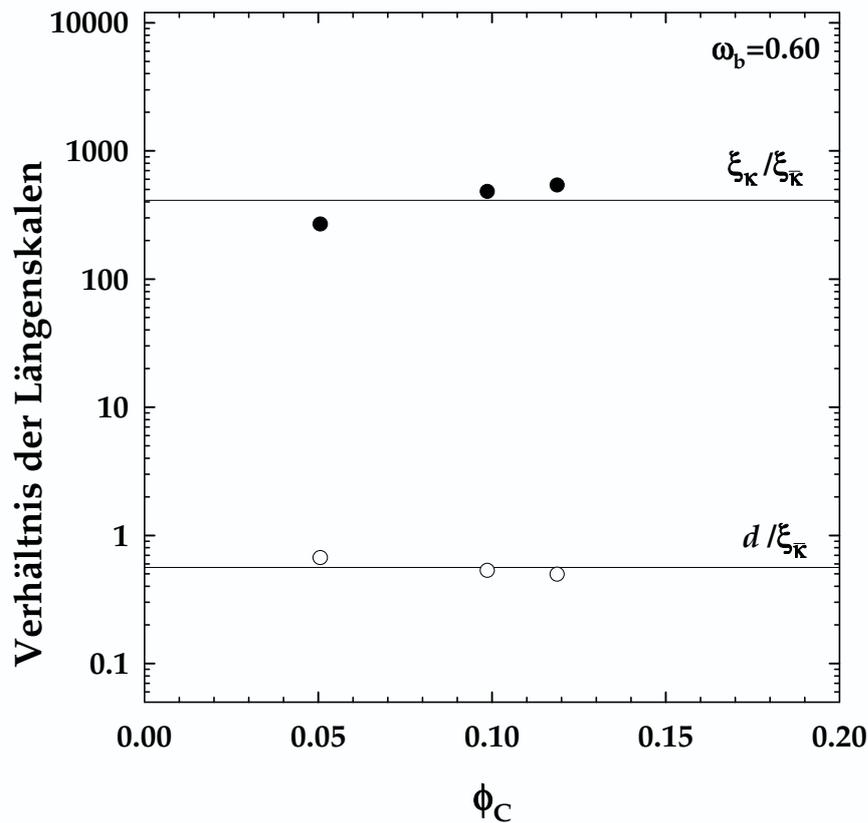
berechnet (vgl. Abschnitt 2.3.3). In den folgenden Abbildungen 88 und 89 wird dann zum einen der Verhältnis  $d/\xi_{\bar{\kappa}}$  und zum anderen das Verhältnis von  $\xi_{\kappa}/\xi_{\bar{\kappa}}$  gegen das Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  bzw. den Tensidvolumenbruch  $\phi_C$  aufgetragen. Die dabei verwendeten Daten finden sich im Tabellenanhang in Tab. 73 und Tab. 74. Die Persistenzlänge  $\xi_{\kappa}$  ist dabei für alle Probenzusammensetzungen konstant, da der biegeelastische Parameter  $\kappa_{bi}=2\kappa_{mono}=2 \cdot 1.24k_B T$ , der  $\xi_{\bar{\kappa}}$  bestimmt ebenfalls konstant ist.

Zunächst wird wieder die Variation der beiden Verhältnisse  $d/\xi_{\bar{\kappa}}$  und  $\xi_{\kappa}/\xi_{\bar{\kappa}}$  mit dem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  bei konstantem  $\phi_C=0.1$  betrachtet. Wie Abbildung 88 zeigt, führt ein erhöhter Ölanteil in der L<sub>3</sub>-Membran, d.h. ein niedrigeres  $\omega_b$ , zu einem erheblichen Anstieg der Persistenzlänge  $\xi_{\bar{\kappa}}$ . Es zeigt sich, dass der Membranabstand  $d$  in der gleichen Größenordnung wie  $\xi_{\bar{\kappa}}$  liegt. Dabei wird der Absolutwert des Quotienten  $d/\xi_{\bar{\kappa}}$  mit sinkendem  $\omega_b$  kleiner, da  $\xi_{\bar{\kappa}}$  zunimmt, während  $d$  wegen des konstanten Tensidvolumenbruchs  $\phi_C=0.1$  unverändert bleibt. Auch das Verhältnis  $\xi_{\kappa}/\xi_{\bar{\kappa}}$  wird mit zunehmendem Ölgehalt in der Membran kleiner, aber über den gesamten Konzentrationsbereich ist  $\xi_{\kappa}$  um einige Größenordnungen größer als  $\xi_{\bar{\kappa}}$ ,  $\xi_{\kappa} \gg \xi_{\bar{\kappa}}$ . Somit ist die Stabilitätsvoraussage von Morse [14]  $d \approx \xi_{\bar{\kappa}} \ll \xi_{\kappa}$  bestätigt.



**Abb. 88:** Vergleich der charakteristischen Länge  $d$  mit der topologischen Persistenzlänge (weiße Kreise) sowie der beiden Persistenzlängen (schwarze Kreise) als Funktion der Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  bei konstantem  $\phi_C=0.1$  (vgl. Tab. 73).

Auch bei der Untersuchung der  $\phi_C$ -Abhängigkeit bei konstantem  $\omega_b$  findet man, wie in Abb. 89 gezeigt, dass  $d$  und  $\xi_K$  sich in derselben Größenordnung bewegen. Im Gegensatz zur  $\omega_b$ -Abhängigkeit ist hier keine nennenswerte Abhängigkeit des Quotienten  $d / \xi_K$  von  $\phi_C$  zu finden. Ursache hierfür ist, dass sowohl  $d$  als auch  $\xi_K$  mit steigendem  $\phi_C$  in vergleichbarem Maße abnehmen. Der Quotient  $d / \xi_K$  nimmt immer einen Wert knapp unter 1 an.



**Abb. 89:** Vergleich der charakteristischen Länge  $d$  mit der topologischen Persistenzlänge (weiße Kreise) sowie der beiden Persistenzlängen (schwarze Kreise) als Funktion des Tensidvolumenbruchs  $\phi_C$  bei konstantem  $\omega_b=0.60$  (vgl. Tab. 74).

Vergleicht man die beiden Persistenzlängen, so zeigt sich ebenfalls keine nennenswerte Abhängigkeit des Quotienten  $\xi_\kappa / \xi_{\bar{\kappa}}$  von  $\phi_C$ . Auch hier ist  $\xi_\kappa$  über den gesamten Konzentrationsbereich mehr als 2 Größenordnungen größer als  $\xi_{\bar{\kappa}}$ .

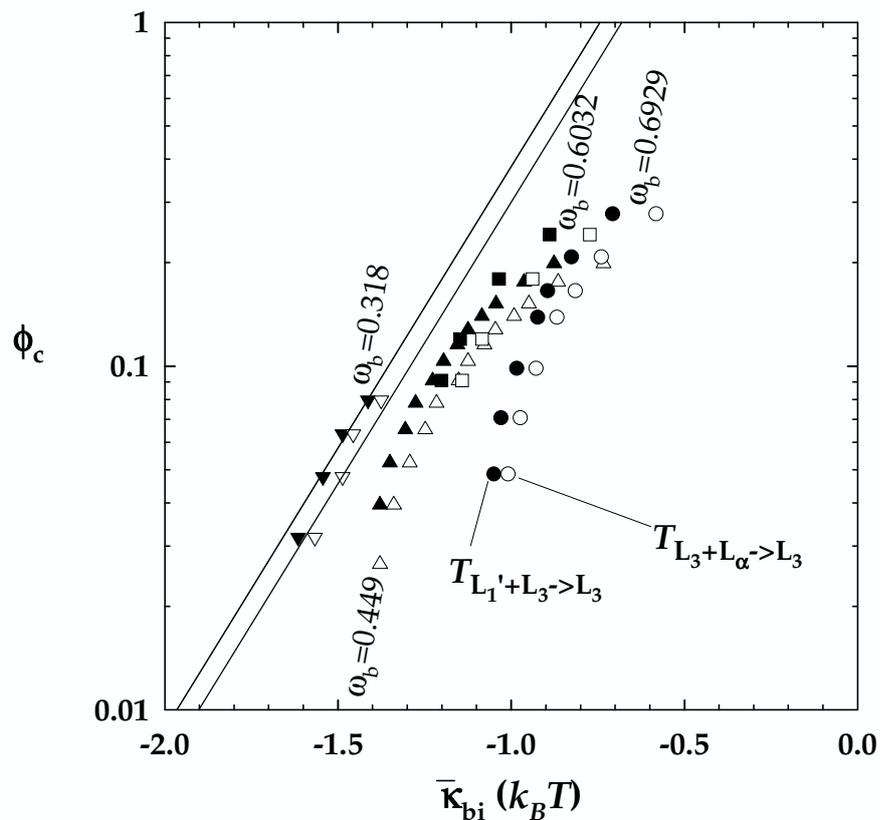
Es lässt sich also zusammenfassend feststellen, dass das eingangs erwähnte Stabilitätskriterium für den  $L_\alpha/L_3$ -Übergang,  $d \approx \xi_{\bar{\kappa}} \ll \xi_\kappa$ , für das betrachtete System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$  erfüllt ist.

Eine besonders anschauliche Überprüfung der von *Morse* vorhergesagten Stabilitätsgrenzen gelingt, indem man den Volumenbruch des Tensid  $\phi_C$  gegen die aus den Phasengrenzen mittels der spontanen Krümmung  $c_{0,\text{mono}}$  und der Bilayerdicke  $2\varepsilon$  nach (13) berechneten baren *Gauss*'schen Module in halblogarithmischer Darstellung wie in Abbildung 90 aufträgt. Dabei markieren die gefüllten Symbole den Übergang von  $L_3 \rightarrow L_1' + L_3$  und die leeren Symbole den Übergang von  $L_3 \rightarrow L_3 + L_\alpha$ . Die durchge-

zogenen Linien stellen die nach *Morse* [14] und *Gompper* [16] berechneten Stabilitätsgrenzen nach

$$\ln \phi_c = \frac{6\pi}{5} \left( \frac{\bar{\kappa}}{k_B T} \right) \quad (14)$$

dar. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, beschreiben diese Geraden mit der Steigung  $6\pi/5$  für alle vier  $\omega_b$  sehr gut die aus dem Phasenverhalten berechneten Datenpunkte.



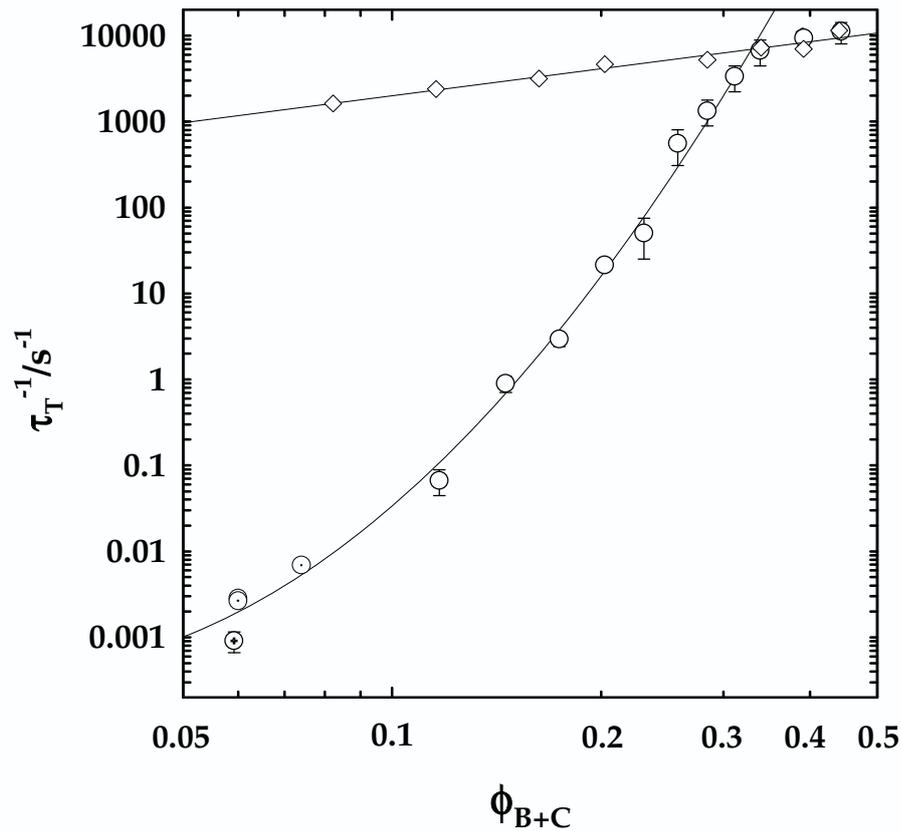
**Abb. 90:** Tensidvolumenbruch  $\phi_c$  als Funktion des biegeelastischen Parameters  $\bar{\kappa}_{bi}$  zur Vorhersage der Phasenübergänge  $L_3+L_\alpha \rightarrow L_3$  (weiße Symbole) und  $L_3 \rightarrow L_1'+L_3$  (schwarze Symbole) für vier verschiedene Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnisse  $\omega_b$  unter Verwendung der Daten aus Abb. 62. Die durchgezogene Linie gibt den theoretisch zu erwartenden Verlauf nach Gl. (14) mit der Steigung  $(6\pi/5k_B T)$  wieder (vgl. Tabellenanhang 75, 76, 77 und 78).

Somit ist eine Vorhersage des Phasenverhaltens bei gegebener Variation des biegeelastischen Parameter  $\bar{\kappa}_{bi}$  möglich. Darüber hinaus scheint bestätigt werden zu können, dass es sich hier um eine generelle Beschreibungsmöglichkeit der  $L_3$ -Phase handelt, da auch am homologen System  $H_2O/NaCl - n$ -Oktan -  $C_{10}E_4$  ähnlich gute Übereinstimmungen gefunden werden konnten [19].

## 5.2.2 Kinetik der L<sub>3</sub>-Phase

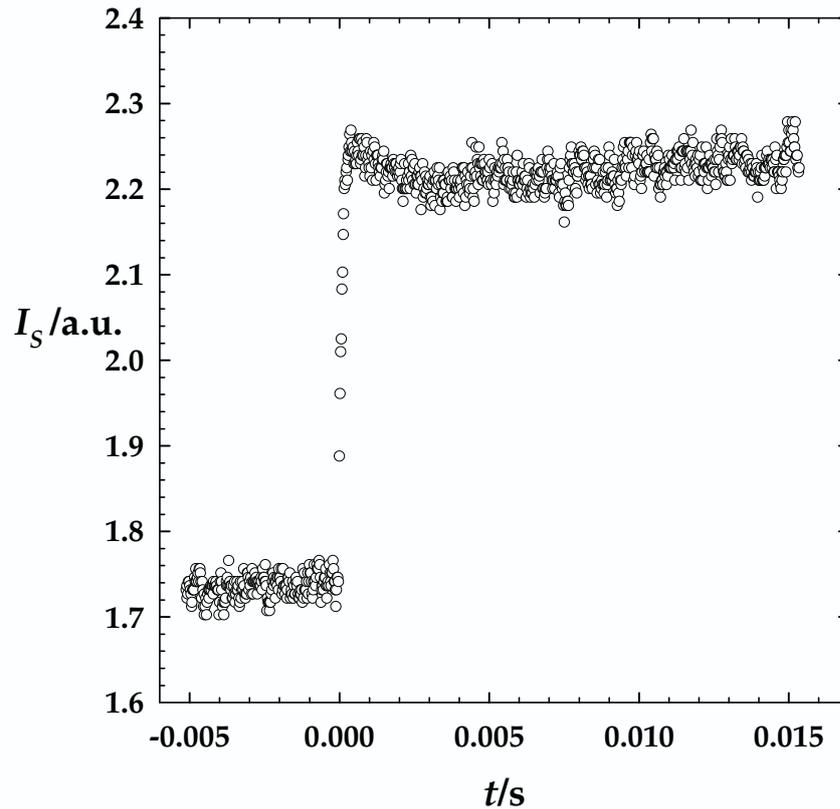
### Vergleich unterschiedlicher Prozesse

Wie in Abschnitt 4.3 dargestellt und diskutiert, treten in der L<sub>3</sub>-Phase mehrere Prozesse auf. Im Mittelpunkt der folgenden Diskussion stehen Fluktuationsprozesse ohne Änderung der Topologie, die mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung untersucht wurden, und topologievariante Prozesse, die durch verschiedene relaxationskinetische Experimente studiert wurden. Um die experimentell gefundenen Zeitkonstanten  $\tau_{\text{DLS}}^{-1}$  und  $\tau_{\text{T}}^{-1}$  miteinander vergleichen zu können, wurden die erhaltenen Signale unter demselben Streuvektor von  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  detektiert. Die Daten für  $\tau_{\text{DLS}}^{-1}$  beziehen sich auf Messungen in der Temperaturmitte des L<sub>3</sub>-Kanals, die für  $\tau_{\text{T}}^{-1}$  auf Sprünge auf die jeweilige Binodaltemperatur. Trägt man die Relaxationszeitkonstanten der beiden Methoden DLS (Rauten) und T-Sprung (Kreise) in einer doppellogarithmische Auftragung gegen den Membranvolumenbruch  $\phi_{\text{B+C}}$  auf, so ergibt sich das in Abb. 91 gezeigte Bild. Die Relaxationszeitkonstanten aus den Temperatursprungexperimenten  $\tau_{\text{T}}^{-1}$  überstreichen als Funktion von  $\phi_{\text{B+C}}$  mehrere Größenordnungen, während  $\tau_{\text{DLS}}^{-1}$  nur eine ausgesprochen schwache Abhängigkeit zeigt. Für den unteren und mittleren Membranvolumenbruchbereich ist  $\tau_{\text{T}}^{-1} \ll \tau_{\text{DLS}}^{-1}$ . Im hohen Konzentrationsbereich, d.h. ab etwa  $\phi_{\text{B+C}} \geq 0.34$ , liegen die Zeitkonstanten der beiden Methoden in derselben Größenordnung, d.h.  $\tau_{\text{T}}^{-1} \approx \tau_{\text{DLS}}^{-1}$ . Dies ist auch der Bereich, in dem sich die  $q^2$ -Abhängigkeit von  $\tau_{\text{T}}^{-1}$  entwickelt (vgl. Abb. 75) und gleichzeitig die  $q^2$ -Abhängigkeit von  $\tau_{\text{DLS}}^{-1}$  bei großen  $q$ -Werten verloren geht (vgl. Abb. 71).



**Abb. 91:** Vergleich der Zeitkonstanten aus Temperatursprungexperimenten  $\tau_T^{-1}$  (Kreise) und dynamischer Lichtstreuung  $\tau_{DLS}^{-1}$  (Rauten) am System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$  für  $\alpha_b=0.449$ . Die Werte für beide Methoden beziehen sich auf  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (nach [75]).

Dies legt den Schluss nahe, dass hier ein Wechselspiel zweier Prozesse zu beobachten ist. Dieses Wechselspiel wird, zumindest qualitativ, deutlich, wenn man die zeitabhängigen Streulichtintensitätskurven der Temperatursprungexperimente bei hohen  $\phi_{B+C}$  betrachtet. Dort finden sich nämlich als Resultat der Prozessüberlagerung häufig Schultern bzw. Buckel in den Kurven (vgl. Abb. 92), wodurch sie nicht mehr nach (43) anpassbar sind.



**Abb. 92:** Schulterbildung in den zeitabhängigen Lichtstreuukurven bei Temperatursprungexperimenten, exemplarisch für  $\phi_{B+C}=0.3916$ ,  $\alpha_b=0.449$ .

In solchen Fällen müsste der Verlauf der Streulichtintensität mit der Zeit durch eine Kombination mehrerer Exponentialfunktionen

$$\frac{I_S(t)}{I_0} = 1 + \frac{\Delta I_S}{I_0 \left(1 - \frac{\tau_T}{\tau_c}\right)} \left( \left( \sum_i A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right) \right) \quad (60)$$

beschrieben werden, die die wenig verschiedenen Relaxationszeitkonstanten der einzelnen Prozesse beinhaltet. Weichen die Relaxationszeiten der beiden Prozesse stark voneinander ab, so ist im Allgemeinen nur der langsamere angestossene Prozess zu beobachten. Im unteren und mittleren Konzentrationsbereich kann man in der DLS die Dynamik der strukturellen Fluktuation beobachten, die ohne eine Änderung der Topologie einhergehen, da hier keine Störung am System induziert wird. Stört man das System, hier durch den Temperatursprung, ändert sich die Topologie des Systems und man beobachtet in Temperatursprungexperimenten die Relaxation in die neue topologische Gleichgewichtslage, da dieser Prozess wesentlich langsamer ist als der der Fluktuationen. Im hohen Konzentrationsbereich wird im  $T$ -

Sprung nur noch die Fluktuationsreaktion beobachtet, da hier die Fluktuationen den langsamen Prozess darstellen, während die topologische Relaxation zu schnell ist.

Nachdem nun die Wechselwirkung zwischen topologischen und topologieinvarianten Relaxationsprozessen bei hohen Membranzumbrüchen diskutiert worden ist, wird im Folgenden der Übergang zwischen zwei topologischen Relaxationsprozessen bei kleinen Membranzumbrüchen  $\phi_{B+C}$  näher untersucht, der sich in Abbildung 93 durch ein Abflachen der  $\tau_T^{-1} \propto \phi_{B+C}^{n(\omega_b)}$ -Abhängigkeit andeutet.

Bei der Analyse der Temperatursprungexperimente im Abschnitt 4.3.2 wurde bereits erwähnt, dass man die Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  vom Membranzumbruch  $\phi_{B+C}$  im mittleren Konzentrationsbereich näherungsweise durch einen Zusammenhang der Form

$$\tau_T^{-1} \propto \phi_{B+C}^{n(\omega_b)} \quad (48)$$

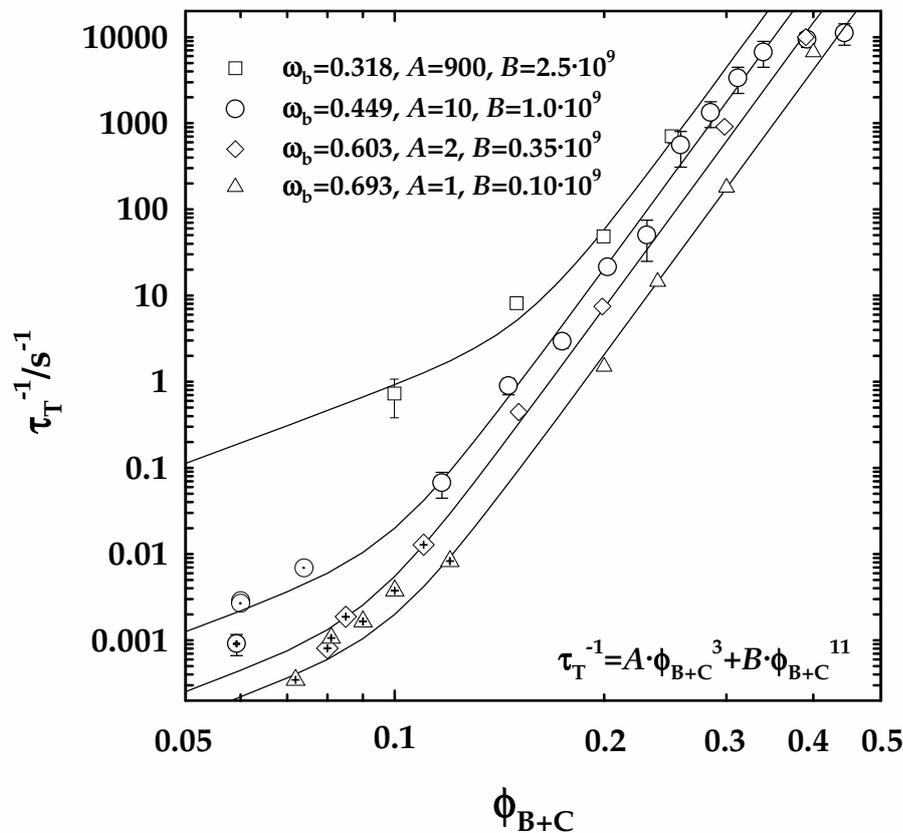
beschreiben kann, wobei der Exponent  $n(\omega_b)$  eine Funktion des Ölteils in der Membran  $\omega_b$  ist. Der Bereich kleiner Membranzumbrüche kann durch diesen Ansatz aber nicht quantitativ beschrieben werden. Dort wird ein flacherer Verlauf der Abhängigkeit beobachtet. Hier kann man die erhaltenen Relaxationszeitkonstanten mit einem deutlich kleineren Exponenten, z.B. nahe dem Wert  $n=3$ , anpassen. Der parabolische Gesamtverlauf aller Kurven könnte dann als das Resultat der Überlagerung zweier linearer Regime verstanden werden. Eine solche Beobachtung wurde auch beim homologen System  $H_2O/NaCl - n\text{-Oktan} - C_{10}E_4$  gemacht [19]. Die in der Literatur beschriebenen Resultate aus kinetischen Untersuchungen [80,81], deren Messungen im hochverdünnten  $L_3$ -Bereich einen Verlauf  $\tau^{-1} \propto \phi^3$  zeigten, würden demnach im weniger  $\phi_{B+C}$ -abhängigen Bereich des ersten Regimes liegen.

Nimmt man einen solchen Verlauf  $\tau^{-1} \propto \phi^3$  im niedrigen Konzentrationsbereich an, so ergibt sich aus den Messungen dieser Arbeit für den hohen und mittleren Konzentrationsbereich einen universeller, hoher Exponenten von  $n=11$ . Dem entsprechend lässt die Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  vom Membranzumbruch  $\phi_{B+C}$  als eine Kombination der Form

$$\tau_T^{-1} = A \cdot \phi_{B+C}^3 + B \cdot \phi_{B+C}^{11} \quad (61)$$

beschreiben, wobei dann nur noch die Vorfaktoren  $A$  und  $B$  von Ten-

sid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  abhängen. Eine solche Interpretation der relaxationskinetischen Daten ist in Abb. 93 gezeigt.



**Abb. 93:** Abhängigkeit der topologischen Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  vom Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$ . Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung der Messdaten nach (61) dar, wonach für den verdünnten und konzentrierten Bereich unterschiedliche Abhängigkeiten zu finden sind, deren Anteile durch die Vorfaktoren  $A$  und  $B$  gewichtet wird.

Wie bereits oben erwähnt, wurde eine grundsätzlich ähnliche Beschreibung der relaxationskinetischen Daten für das kürzerkettige System  $H_2O/NaCl - n$ -Oktan –  $C_{10}E_4$  verwendet [19]. Auch hier wurde für den verdünnten Bereich eine  $\phi_{B+C}^3$ -Abhängigkeit verwendet, für den mittleren und hohen Konzentrationsbereich allerdings nur ein Exponent von 8.8 statt 11 wie in dieser Arbeit. Ähnlich wie bei der Untersuchung der biegeelastischen Parameter deutet sich damit an, dass die Tensidkettenlänge auf die Dynamik der  $L_3$ -Phase einen erheblichen Einfluss hat. Das in dieser Arbeit untersuchte längerkettige System  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan –  $C_{12}E_5$  zeigt für mittlere und hohe Membranvolumenbrüche eine deutlich ausgeprägtere Abhängigkeit der topologischen Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  von  $\phi_{B+C}$ , wobei der Bereich

der  $\phi_{B+C}^3$ -Abhängigkeit im Vergleich zum kürzerkettigen System bei kleineren  $\phi_{B+C}$  liegt.

Zur Beschreibung dieser unterschiedlichen relaxationskinetischen Bereiche wird ein Ansatz zum Verständnis der Abläufe infolge eines Temperatursprungexperiments benötigt. Einleitend wird postularisch ein Relaxationsmechanismus angenommen, bei dem das Temperatursprungereignis die spontane Krümmung der amphiphilen Monolagen abrupt ändert. Die daraus entstehende Frustration der gesamten Bilayerstruktur wird dann durch das Ausbilden von Passagen zwischen benachbarten Tensiddoppelschichten gemildert.

Diese Passagenbildung ist im wesentlichen als ein zweistufiger Prozess zu verstehen. Im ersten Schritt müssen sich die benachbarten Membranen treffen, erst dann wird durch das Aufreißen der Membran eine Passage gebildet [65,208]. Man kann den beobachteten Relaxationsprozess und seine Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  in Anlehnung an (17) als

$$\tau_T^{-1} = \tau^{-1} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (62)$$

beschreiben. Der erste Term,  $\tau^{-1}$ , ist im wesentlichen ein Maß für das Zusammentreffen zweier Membranen und wird hauptsächlich von der Membransteifigkeit  $\kappa$  und dem Membranabstand  $d$  abhängen. Der zweite Term,  $\exp(-E_A/RT)$ , drückt die Wahrscheinlichkeit der Passagenbildung nach der erfolgreichen Kollision zweier Membranen aus. Es ist zu erwarten, dass hier die Bilayerdicke  $2\epsilon$  eine Rolle spielen wird, ebenso die spontane Krümmung der Monolagen  $c_{0,mono}$  und damit auch  $d$ .

Für den etwas vereinfachenden Fall der  $L_\alpha$ -Phase kann man die Kollisionswahrscheinlichkeit demnach recht einfach zu

$$\tau^{-1} \propto \frac{1}{\kappa d^3} \quad (63)$$

errechnen [209]. Bei der Übertragung auf die  $L_3$ -Phase sind zwei Bereiche unterschiedlicher Betrachtung zu berücksichtigen: Fluktuationsprozesse auf einer kleinen lokalen Skala, in der die  $L_3$ - und die  $L_\alpha$ -Phase vergleichbar flach sind, und Prozesse, die sich in der Größenordnung der charakteristische Länge  $d$  abspielen. Für Prozesse

bei kleinen Volumenbrüchen  $\phi_C$  und damit großen, schwachgekrümmten Strukturen, sollte der Fluktuationsprozess durch

$$\tau^{-1} \propto \frac{1}{\kappa d^3} \propto \phi_C^3 \quad (64)$$

beschrieben werden. Bei großen  $\phi_C$  und damit kleinen, stärker gekrümmten Strukturen ist für die Betrachtung der  $L_3$ -Struktur der Einfluss der  $q$ -abhängigen Biegesteifigkeit  $\kappa(q) \approx q^{-\alpha}$  zu berücksichtigen [209]. In diesem Strukturbereich ist zu erwarten, dass die biegeelastische Energie durch einen Ansatz der Form

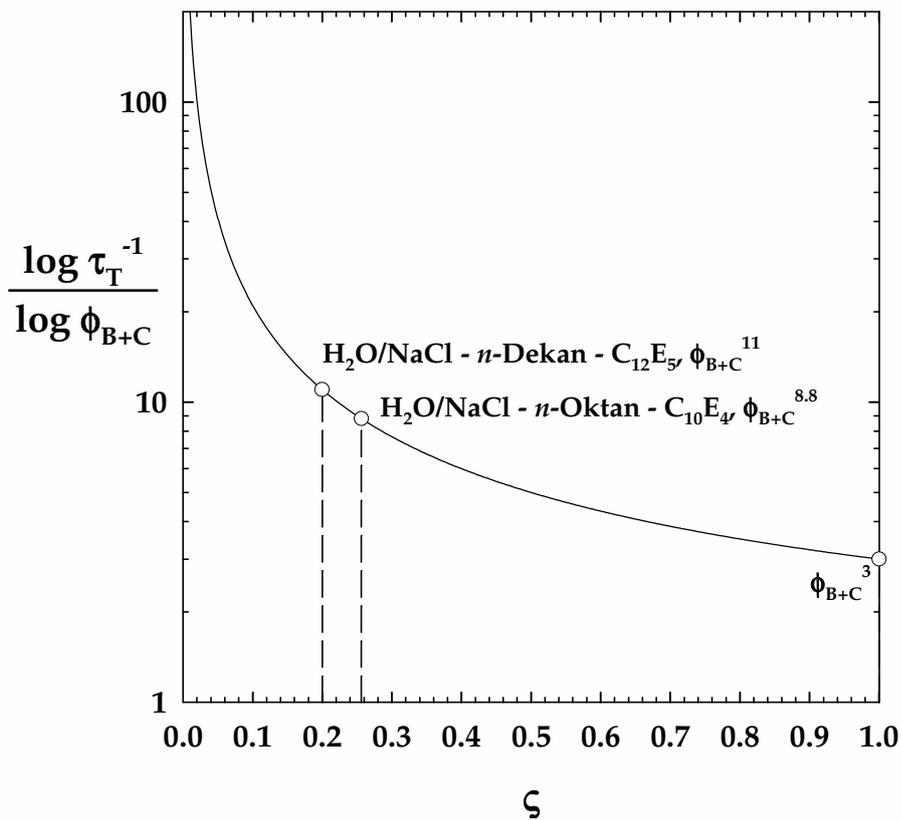
$$E \propto \sum_q q^{4-\alpha} |h_q|^2 \quad (65)$$

beschrieben werden kann, wobei  $\alpha$  den sogenannten *wandering exponent*  $\zeta = \frac{2-\alpha}{2}$  einführt [210]. Diese langreichweitigen Moden sind die Triebkraft für die Membrankollisionen. Mit einer durchschnittlichen Wahrscheinlichkeit von einer Kollision pro Volumeneinheit  $d^{\frac{2}{\zeta}+1}$  kann man  $\tau^{-1}$  zu

$$\tau^{-1} \propto \frac{T}{\kappa_{bi}} \phi_C^{\frac{2}{\zeta}+1} \quad (66)$$

bestimmen [209].  $\tau^{-1}$  ist stark vom Tensidvolumenbruch  $\phi_C$  und  $\zeta$  abhängig. Da sich der *wandering exponent* in der Größenordnung  $0 < \zeta < 1$  bewegt, können Exponenten deutlich größer als die bisher beobachteten 3 realisiert werden. Mit Hilfe dieser Überlegungen sollte es möglich sein, die Kinetik der  $L_3$ -Phase zumindest qualitativ zu verstehen.

In der nachfolgenden Abbildung 94 sind die für die beiden homologen Systeme  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  und  $H_2O/NaCl - n$ -Oktan -  $C_{10}E_4$  gefunden funktionellen Zusammenhänge zwischen der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  und dem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  in Bezug auf den *wandering exponent* dargestellt. Für  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  wurde der Zusammenhang  $\tau_T^{-1} = A \cdot \phi_{B+C}^3 + B \cdot \phi_{B+C}^{11}$  gefunden, beim  $H_2O/NaCl - n$ -Oktan -  $C_{10}E_4$   $\tau_T^{-1} = A' \cdot \phi_{B+C}^3 + B' \cdot \phi_{B+C}^{8.8}$ . Damit wird, unabhängig von der Kettenlänge und in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von *Miller et al.* [80,81], im verdünnten Bereich ein universaler Exponent von 3 gefunden. Diesem Wert entspricht der Grenzfall des *wandering exponents*  $\zeta=1$ .



**Abb. 94:** Zusammenhang des *wandering exponent* mit den Exponenten der topologischen Relaxationsprozesse. Für das langkettige System  $\text{H}_2\text{O/NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$  wird im mittleren Konzentrationsbereich ein Exponent von 11 gefunden, dem ein  $\zeta$ -Wert von 0.2 entspricht. Beim kürzerkettigen System  $\text{H}_2\text{O/NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  sinkt der Exponent auf 8.8 [19],  $\zeta$  steigt auf 0.26. Für beide Systeme wird bei kleinen  $\phi_{B+C}$  der Relaxationsprozess durch den Exponenten 3 und  $\zeta=1$  beschrieben.

Der Ablauf des Relaxationsprozesses im mittleren Konzentrationsbereich zeigt dagegen eine deutliche Abhängigkeit von der Tensidkettenlänge. Für das durch einen insgesamt flexibleren amphiphilen Film gekennzeichnete System  $\text{H}_2\text{O/NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  wird hier ein Exponent von 8.8 gefunden, was  $\zeta=0.26$  entspricht. Das längerkettige System  $\text{H}_2\text{O/NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$  dagegen weist einen Exponenten von 11 auf, wodurch ein kleinerer Wert des *wandering exponent*  $\zeta=0.2$  gefunden wird. Da  $\zeta$  mit den biegeelastischen Modulen zu variieren scheint, ist also zu erwarten, dass für noch langkettigere Tensidsysteme kleinere  $\zeta$ -Werte gefunden werden. Daraus würden dann noch ausgeprägtere Abhängigkeiten der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  vom Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  resultieren.

### Passagenbildungsenergie

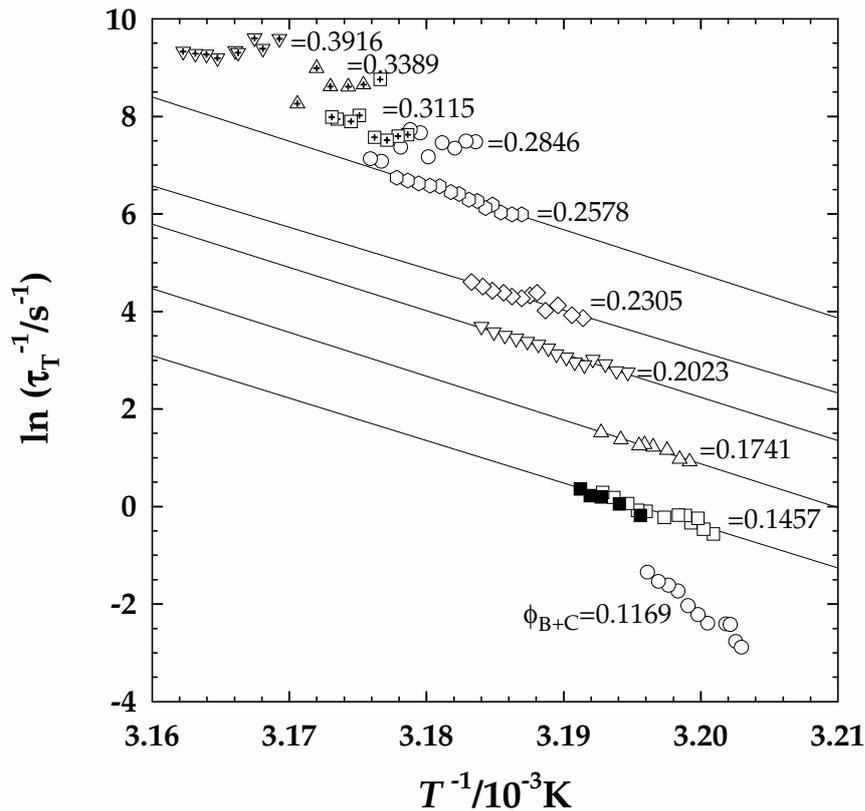
Wie oben beschrieben, lässt sich die Zeitkonstante des topologischen Relaxationsprozesses  $\tau_T^{-1}$  mit einem aus zwei Termen bestehenden Ansatz

$$\tau_T^{-1} = \tau^{-1} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (62)$$

beschreiben. Der erste, schon ausführlich diskutierte Term  $\tau^{-1}$  charakterisiert dabei die Wahrscheinlichkeit der Kollision zweier Bilayer und ist im wesentlichen eine Funktion des Membranzwischenraums  $\phi_{B+C}$ . Der zweite Term beschreibt die Temperaturabhängigkeit und charakterisiert den Energieaufwand zur Bildung einer Passage zwischen zwei Bilayern, wobei  $\omega_b$  der Steuerungsparameter ist.

Wie in Abschnitt 4.3.2.4 gezeigt, ist eine systematische Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstante von der Sprungendtemperatur experimentell beobachtbar. Abbildung 95 zeigt die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_T^{-1}$  für verschiedene Membranzwischenräume  $\phi_{B+C}$  bei konstantem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b=0.449$  in Anlehnung an eine *Arrhenius*-Auftragung der Form (62).

Um die Natur der Aktivierungsenergie interpretieren zu können, muss dabei zunächst sichergestellt werden, dass die Ausgangstemperatur  $T_0$  keinen Einfluss auf die erhaltene Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  hat. Um dies zu überprüfen, sind für  $\phi_{B+C}=0.1457$  in Abb. 95 zwei Datensätze eingetragen. Diese beziehen sich auf vergleichbare Sprungendtemperaturen  $T_{\text{end}}$ , allerdings bei unterschiedlichen Ausgangstemperaturen. Es ist leicht zu erkennen, dass man bei den betrachteten Temperatursprungexperimenten unabhängig von der Ausgangstemperatur bei Sprüngen auf die gleiche Endtemperatur identische Werte für die Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  erhält. Damit ist gezeigt, dass für die untersuchten topologischen Relaxationsprozesse die effektive Sprunghöhe nicht entscheidend ist, sondern der Endzustand mit  $T_{\text{end}}$ , in welchen die Relaxation erfolgt.



**Abb. 95:** Arrhenius-Auftragung zur Beschreibung der Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten von der Sprungendtemperatur  $T_{\text{end}}$ . System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ ,  $\omega_b=0.449$ . Der Temperaturgang der Proben des mittleren Konzentrationsbereiches lässt sich nach (62) beschreiben. Für  $\phi_{B+C}=0.1457$  sind die zum Vergleich die Daten für zwei unterschiedliche Ausgangstemperaturen (weiße und schwarze Quadrate) eingetragen (nach [75]).

Betrachtet man nun die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_T^{-1}$  als Funktion des Membranvolumenbruchs  $\phi_{B+C}$ , so erkennt man zwei bzw. drei Bereiche mit unterschiedlichem Verhalten. Am interessantesten erscheint hierbei der Bereich der mittleren Membranvolumenbrüche  $0.1457 \leq \phi_{B+C} \leq 0.2578$ , in dem man unabhängig von  $\phi_{B+C}$  dieselbe Abhängigkeit von der Endtemperatur des Temperatursprungexperiments beobachtet. Hier gelingt eine Anpassung der experimentellen Werte nach (62) sehr gut, so dass aus der Geradensteigung eine Art Aktivierungsenergie  $E_A$  bestimmt werden kann. Diese nimmt für alle Proben des mittleren  $\phi_{B+C}$ -Bereichs einheitlich einen Wert von  $E_A=(730 \pm 50)$  kJ/mol an. Bei kleinerem  $\phi_{B+C}$  geht diese systematische Abhängigkeit etwas verloren, bei höheren  $\phi_{B+C}$  ist keine Abhängigkeit mehr zu beobachten. Hier liegt die Vermutung nahe, dass sich das Einsetzen der weiter oben beschriebenen Interaktion der topologievarianten ( $\tau_T^{-1}$ ) und topologieinvarianten Prozesse ( $\tau_{\text{DLS}}^{-1}$ ) bemerkbar macht.

Der aus dem *Arrhenius*-Ansatz ermittelte Wert für die Aktivierungsenergie unterstützt in bedeutender Weise die eingangs beschriebene Sichtweise zum Relaxationsmechanismus der L<sub>3</sub>-Phase nach Temperatursprüngen. Die durch einen Temperatursprung ausgelöste Temperaturerhöhung bewirkt eine Zunahme der Passagenanzahl, wonach zum Ausbilden der Passagen eine gewisse Aktivierungsenergie aufgewendet werden muss. *Sens et al.* [211] haben die Aktivierungsenergiebarriere zu  $\Delta F \approx 300k_B T$  berechnet, was hochgerechnet einem Wert von etwa 700-800 kJ/mol entspricht. Dies bedeutet eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der theoretischen Vorhersage und dem experimentellen Befund  $E_A = (730 \pm 50)$  kJ/mol. Ähnliche Aktivierungsenergien wurden auch bei den homologen Systemen H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O/NaCl – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>/C<sub>10</sub>E<sub>0</sub> gefunden [18,19,197]. Einschränkend ist darauf hinzuweisen, dass diese Art der Untersuchung bereits eine Art von Interpretation bezüglich der betrachteten Reaktionsordnung und –mechanismen vorweg nimmt. Hier wird näherungsweise eine Reaktion erster Ordnung angenommen, streng bewiesen ist diese Annahme aber nicht.

Wie in diesem Kapitel diskutiert, lassen sich die stark variierenden Relaxationszeiten von einigen hundert Mikrosekunden für recht konzentrierte Proben bis hinauf zu etlichen Minuten, fast Stunden, für sehr verdünnte Proben zumindest qualitativ über einen *Arrhenius*-Ansatz beschreiben. Aus der Analyse der Temperaturabhängigkeit der topologischen Relaxationszeitkonstanten konnte die Ausbildung von Passagen zwischen zwei Bilayern unabhängig vom Membranzvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  als Relaxationsmechanismus und dessen Aktivierungsenergie  $E_A$  bestimmt werden. Weiterhin ergibt die Analyse der  $\phi_{B+C}$ -Abhängigkeit von  $\tau_T^{-1}$  die Wahrscheinlichkeit der zur Passagenbildung führenden Bilayerkollisionen, die durch den ersten Term im *Arrhenius*-Ansatz beschrieben wird. Dabei hängt dieser in der Form  $\tau_T^{-1} = A \cdot \phi_{B+C}^3 + B \cdot \phi_{B+C}^n$  vom Membranzvolumenbruch ab, wobei der Exponent  $n$  stark durch die Kettenlänge des Tensid bzw. die Eigenschaften des amphiphilen Films beeinflusst wird. So erhöht sich der von *Wehling* [19] gefundene Wert von  $n=8.8$  am System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> auf  $n=11$  für das hier betrachtete System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>. Diese extrem langsame Dynamik bei sehr effizienten Tensiden im niedrigen Konzentrationsbereich sollte man als kritisch bei der Betrachtung

tung zahlreicher technischer Anwendungen und bei der Betrachtung von Phasendiagrammen in solchen Regionen ansehen.

## 6 Zusammenfassung

Wenngleich in den vergangenen Jahrzehnten eine Vielzahl von Untersuchungen zur Aufklärung der Mikrostruktur und Dynamik der Strukturbildung an Mikroemulsionen durchgeführt wurden, blieben eine Reihe von Fragen unbeantwortet. Insbesondere die Eigenschaften der Mikroemulsionen bei Annäherung an den sogenannten optimalen Zustand blieben lange unklar. Es zeigte sich, dass hier Netzwerkstrukturen eine wesentliche Rolle spielen. Die Natur dieser faszinierenden Strukturen näher zu ergründen war das Ziel dieser Arbeit. Allen Untersuchungen war gemein, dass Strukturtypen betrachtet wurden, die beim Durchlaufen der mittleren Temperatur  $\bar{T}$  durch Selbstorganisationsprozesse entstehen (Abb. 9). Unter diesen Bedingungen wechselt die spontane Krümmung des amphiphilen Films ihr Vorzeichen und weist bei der Phaseninversionstemperatur (PIT) einen Wert nahe null auf.

Zunächst wurde der Übergang von diskreten Öl-in-Wasser-Mikroemulsionströpfchen zu selbstorganisierten Netzwerken bei Annäherung an  $\bar{T}$  von tiefen Temperaturen her kommend betrachtet. Seit langem werden netzwerkartige Strukturen als Zwischenstufe beim Übergang von O/W-Mizellen zur bikontinuierlichen Struktur innerhalb des durchgängigen Einphasenkanals diskutiert [9]. Bisher existieren in der Literatur nur wenige systematische und temperaturabhängige Untersuchungen zur Entstehung dieser Struktur. Daher wurde dieses Phänomen hier am System H<sub>2</sub>O (A) – *n*-Oktan (B) – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> (C) mit einer Reihe von Methoden untersucht. So konnte das Einsetzen der Netzwerkbildung durch polarisierte und depolarisierte dynamische Lichtstreuung qualitativ beobachtet werden (Abb. 21-23, 26). Eine genauere Lokalisierung des Kugel-Netzwerkübergangs war durch Messungen der NMR-Selbstdiffusion möglich. Aus der Analyse der Diffusion der einzelnen Mikroemulsionskomponenten Wasser, *n*-Dekan und C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> wurde die strukturelle Umwandlung als Funktion von Probenzusammensetzung und Temperatur bestimmt (Abb. 36, 42). Ergänzende Messungen der Viskosität (Abb. 44 und 45) bestätigten in Übereinstimmung mit den NMR-Experimenten die mit DLS und NMR gefundenen Kugel-Netzwerkübergänge. Wie die Kombination dieser Methoden (Abb. 83 und 84) zeigte, erfordert die Netzwerkbildung einen minimalen Membranvolumenbruch von

$\phi_{B+C}=0.06$ . Hier setzt der Übergang zu netzwerkartigen Strukturen bei hohen Temperaturen nahe der oberen Phasengrenze  $1 \rightarrow \bar{2}$  ein. Ein hoher Membranvolumenbruch dagegen begünstigt die Netzwerkbildung schon bei tieferen Temperaturen nahe der *emulsification failure boundary*, d.h. bei hohen Membranvolumenbrüchen sind Netzwerke das bestimmende Strukturelement innerhalb des Einphasenkanals.

Neben diesen an der Aufklärung der Grundlagen orientierten Untersuchungen der Netzwerkstruktur, ist die Fixierung dieser dreidimensionalen verbundenen Struktur auch vom anwendungstechnischen Standpunkt gesehen von großem Interesse. Unter Ausnutzung der Ergebnisse von *Lade* [20] zeigten Viskositätsmessungen, dass auch in diesen Systemen Netzwerkstrukturen vorliegen (Abb. 50). Mikroemulsionspolymerisationsreaktionen ermöglichten, die in der Ausgangsmikroemulsion vorliegende Netzwerkstruktur als *template* zu nutzen und Teilstrukturen des Netzwerkes durch die Polymerisationsreaktion zu fixieren. Vor und nach der Polymerisation wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 55, 56) gemacht. Der Umsatzverlauf während der Polymerisationsreaktion wurde, im Gegensatz zu den von *Lade* [20] durchgeführten aufwendigen kalorimetrischen Messungen, durch zeitaufgelöste Messungen der dynamischen Lichtstreuung auf sehr einfache Art bestimmt (Abb.58).

Eine andersartige Netzwerkstruktur findet man in der  $L_3$ -Phase, die hier im System  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  näher untersucht wurde. Sie befindet sich in einer Region im Phasenprisma, bei der man sich der mittleren Temperatur  $\bar{T}$  von hohen Temperaturen und damit von leicht um das Wasser herum gekrümmtem amphiphilen Film her kommend annähert. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu den zylinderförmigen Netzwerkstrukturen in der  $L_1$ -Phase ist, dass man es bei der  $L_3$ -Phase mit einer Struktur aus Tensiddoppelschichten zu tun hat (Abb. 8). Zur Untersuchung der  $L_3$ -Phase wurde das temperaturabhängige Phasenverhalten als Funktion des Membranvolumenbruchs  $\phi_{B+C}$  und des  $C_{12}E_5/(C_{12}E_5+n$ -Dekan)-Verhältnis  $\omega_b$  untersucht (Abb. 61). Hierbei liegt der  $L_3$ -Kanal über einen relativ weiten Konzentrationsbereich als Band mit recht geringer Temperatúrausdehnung von unter 1.5 K vor, das sich als Funktion von  $\phi_{B+C}$  und gleichzeitigem Temperaturanstieg aufweitet, während eine Erhöhung des Ölanteils in der Bilayermembran die

Kanäle zu tieferen Temperaturen verschiebt und an Ausdehnung verlieren lässt. Diese systematischen Untersuchungen des Phasenverhaltens erlaubten dann, die Aufklärung der Mikrostruktur mit Hilfe von Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen (Abb. 66, 67 und 68). Somit konnten die charakteristischen Strukturgrößen der  $L_3$ -Phase, der Abstand  $d$  zwischen zwei Bilayern und die Membrandicke  $2\varepsilon$  gemessen und ihre Abhängigkeit vom Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  und Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  bestimmt werden (Abb. 69, 70).

Die Erkenntnisse aus Phasenverhalten und Mikrostruktur erlaubten als nächsten Schritt die Bestimmung der biegeelastischen Konstanten. Diese ermöglichten die Berechnung der Persistenzlängen  $\xi_k$  und  $\xi_{\bar{k}}$  der  $L_3$ -Phase als Funktion des Tensidvolumenbruchs  $\phi_C$  (Abb. 86, 88) und von  $\omega_b$  (Abb. 87, 89). Es zeigte sich, dass die Persistenzlängen zum Bilayerabstand  $d$  im Verhältnis  $d \approx \xi_{\bar{k}} \ll \xi_k$  stehen, so dass entschieden werden konnte, dass dem *Gauss*'schen Krümmungsanteil bei der Stabilität der  $L_3$ -Phase die entscheidende Rolle zukommt. Aufgrund der somit bestätigten Theorie nach *Morse* [14] konnte ein Stabilitätsdiagramm (Abb. 90) der  $L_3$ -Phase berechnet werden.

Die Motivation für diese aufwendige Analyse war die Notwendigkeit, der sehr komplexen Dynamik von  $L_3$ -Phasen eine rationale Grundlage zu geben, denn seit 1997 wurde intensiv hieran geforscht [17-19,75,83]. Der Beitrag, der in dieser Arbeit geleistet wird, ist der, dass zwei unterschiedliche Relaxationsprozesse identifiziert wurden und deren Interaktion. Fluktuationsprozesse, die ohne Topologieänderung ablaufen, wurden mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung charakterisiert. Sie zeigten eine geringe Empfindlichkeit ihrer Relaxationszeitkonstanten  $\tau_{DLS}^{-1}$  auf Änderungen des Membranvolumenbruchs  $\phi_{B+C}$  (Abb. 71). Die Anwendung verschiedener relaxationskinetischer Experimente, wie  $T$ -Sprung, langsamer  $T$ -Sprung und isotherme Scherung (Abb. 73, 76, 77), ermöglichte das Studium topologievarianter Relaxationsprozesse. Hierbei wurde eine extrem starke Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  als Funktion des Membranvolumenbruchs  $\phi_{B+C}$  für verschiedene  $\omega_b$  gefunden. So variierte  $\tau_T^{-1}$  über mehr als sieben Größenordnungen, vom Mikrosekunden- bis in den Stundenbereich (Abb. 80), bei einer vergleichsweise geringen Variation des Membranvolumenbruchs  $\phi_{B+C}$ . Über einen weiten Konzentra-

tionsbereich ließ sich diese Abhängigkeit durch  $\tau_T^{-1} \propto \phi_{B+C}^{n(\omega_b)}$  beschreiben, wobei der Exponent zwischen  $n=7$  für hohen Ölanteil in der Membran und  $n=12$  bei großen  $\omega_b$  variierte.

Bei sehr kleinen  $\phi_{B+C}$  wurde eine systematische Abweichung hiervon hin zu etwas höheren Werten von  $\tau_T^{-1}$  gefunden, die allerdings deutlich weniger ausgeprägt ist als beim kürzerkettigen System von *Wehling* [19]. Die Beschreibung der topologischen Relaxationsprozesses ist über den gesamten Konzentrationsbereich durch  $\tau_T^{-1} = A \cdot \phi_{B+C}^3 + B \cdot \phi_{B+C}^{11}$  möglich (Abb. 93). Eine ähnlich stark ausgeprägte Abhängigkeit zeigt die Untersuchung des Einflusses von  $\omega_b$  auf die Relaxationszeitkonstante,  $\tau_T^{-1}(\omega_b)$  bei konstanter interner Grenzfläche (Abb. 81). Eine *Arrhenius*-Abhängigkeit von der Endtemperatur  $\tau_T^{-1}(T_{\text{end}})$  liefert eine Aktivierungsenergie  $E_A=(730\pm 50)$  kJ/mol, die dem Energieaufwand zur Passagenbildung zugeordnet wurde [211].

Die Bündelung der Ergebnisse dieser Arbeit aus Mikrostruktur, Stabilität und Dynamik bestätigt das Bild einer extremen Zunahme der Passagenzahl und beschleunigte Topologiedynamik für ölgeschwollene  $L_3$ -Schwammstrukturen, wie man sie im nachhinein aus den meisten theoretischen Beschreibungen hätte vorhersagen können. Natürlich lässt auch jede noch so umfassende Arbeit einige Frage offen. So konnte mit dieser Arbeit die Stabilität der  $L_3$ -Phase umfassend beschrieben und dramatische Trends in der Dynamik aufgezeigt werden, aber eine umfassende und quantitative Beschreibung der extremen Abhängigkeiten in der Dynamik, z.B. mit Hilfe des *wandering exponents* steht weiterhin aus.

<b>7 Experimentelle Methoden .....</b>	<b>190</b>
<b>7.1 Verwendete Substanzen.....</b>	<b>190</b>
<b>7.2 Phasenverhalten von Mikroemulsionen .....</b>	<b>191</b>
7.2.1 Zusammensetzungsvariablen .....	191
7.2.2 Messung des Phasenverhaltens .....	193
7.2.3 Einfluss von Salzzugabe.....	194
<b>7.3 Methoden zur Untersuchung der Mikrostruktur.....</b>	<b>194</b>
7.3.1 Densimetrie .....	194
7.3.2 Viskosimetrie.....	195
7.3.3 Lichtstreuexperimente - Allgemein .....	197
7.3.4 Dynamische Lichtstreuung .....	198
7.3.4.1 Aufbau der Lichtstreuanlage .....	198
7.3.4.2 Messungen an Mikroemulsionen .....	200
7.3.4.3 Auswertungssoftware CONTIN/BATCON 3 .....	201
7.3.4.4 Gang der Auswertung .....	201
7.3.5 Kleinwinkelneutronenstreuung .....	202
7.3.5.1 Methode .....	203
7.3.5.2 SANS-Probenpräparation.....	205
7.3.6 Transmissionselektronenmikroskopie .....	205
7.3.7 NMR-Selbstdiffusion.....	207
7.3.7.1 Methode .....	207
7.3.7.2 Präparation und Charakterisierung der NMR-Proben .....	214
7.3.7.3 Durchführung der Messungen .....	214
<b>7.4 Relaxationskinetische Methoden.....</b>	<b>216</b>
7.4.1 Temperatursprungexperimente .....	216
7.4.1.1 Aufbau der Temperatursprunganlage.....	216
7.4.1.1.1 Hochspannungsentladeeinheit.....	217
7.4.1.1.2 Bestimmung der Zellkonstanten der Temperatursprunganlage.....	219
7.4.1.1.3 Thermostatisierung.....	220
7.4.1.1.4 Aufbau des Messblocks.....	223
7.4.1.1.5 Optischer Aufbau - Detektion .....	224
7.4.1.1.6 Datenerfassung.....	226
7.4.1.2 Durchführung von Temperatursprungexperimenten.....	227
7.4.1.2.1 Befüllung der Anlage.....	227
7.4.1.2.2 Kalibrierung der Höhe eines Temperatursprunges .....	227
7.4.1.2.3 Bestimmung der Abkühlzeit $\tau_c$ der Apparatur .....	232
7.4.1.2.4 Kalibriermessungen mit Mikroemulsionen:.....	235
7.4.1.3 Experimentelle Schwierigkeiten .....	237
7.4.2 Bestimmung des Zusammenhangs zwischen $\tau_{DLS}^{-1}$ und $\tau_T^{-1}$ .....	239
7.4.3 Bestimmung langer Relaxationszeiten.....	240
7.4.3.1 "Langsamer" T-Sprung.....	240
7.4.3.2 Isotherme Scherung.....	241
<b>7.5 Mikroemulsionspolymerisation .....</b>	<b>242</b>
7.5.1 Initiierung durch $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlung .....	242
7.5.2 Thermische Initiation durch Radikalstarter .....	246
7.5.3 Online Polymerisation.....	248

## 7 Experimentelle Methoden

Im experimentellen Teil sollen kurz die Grundlagen vermittelt werden, die zum Nachvollziehen der durchgeführten Experimente notwendig sind. Die Reihenfolge versucht sich dabei an der praktischen Abfolge zu orientieren, die der Experimentator meistens durchläuft. Zunächst werden deshalb die verwendeten Substanzen beschrieben, anschließend werden die Grundzüge zur Bestimmung des Phasenverhaltens dargestellt. Es schließen sich die Methoden der Mikrostrukturuntersuchung und die experimentellen Möglichkeiten zur Untersuchung der Kinetik an. Abschließend wird die Fixierung der Mikrostrukturen durch die Mikroemulsionspolymerisation beschrieben.

### 7.1 Verwendete Substanzen

Grundsätzlich gilt: Soweit nicht ausdrücklich erwähnt, wurden alle Komponenten ohne weitere Reinigung wie vom Hersteller bezogen verwendet. Das für die Untersuchungen verwendete Wasser wurde durch zweifache Destillation von vollentsalztem Wasser über eine Quarzkolonne gereinigt. Für die H<sub>2</sub>O/NaCl-Lösungen wurde Wasser verwendet, welches in einer MILLIPORE®-Anlage (Typ MILLI-Q RG, Firma MILLIPORE, Eschborn, Deutschland) gereinigt und entionisiert wurde. Zum Ansetzen der 0.1 n NaCl-Lösung wurde eine 0.1 n NaCl-TITRISOL®-Maßlösung (Firma MERCK, Darmstadt, Deutschland) verwendet.

**Tab. 9:** Verwendete Substanzen mit Reinheitsgrad, Deuterierungsgrad, Dichte bei 25°C und Bezugsquelle.

Substanz	Reinheitsgrad	$\rho$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Bezugsquelle
C <sub>12</sub> E <sub>5</sub>	> 99 %	0.967	FLUKA/SIGMA-ALDRICH bzw. NIKKO CHEMICALS Co. (Lund-Proben)
<i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	> 99 %	0.730	SIGMA-ALDRICH
H <sub>2</sub> O/NaCl		0.998	MERCK
<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	> 99 %	0.703	SIGMA bzw. MERCK (Lund-Proben)
C <sub>10</sub> E <sub>4</sub>	> 98 %	0.959	BACHEM bzw. NIKKO CHEMICALS Co. (Lund-Proben)

Substanz	Reinheitsgrad	$\frac{\rho}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	Bezugsquelle
C <sub>10</sub> E <sub>6</sub>	> 99 %	0.987	FLUKA/SIGMA-ALDRICH
HMA	99 %	0.885	SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS INC.
D <sub>2</sub> O	> 98 % (99.9% D)	1.105	CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES
<i>n</i> -C <sub>8</sub> D <sub>18</sub>	> 99 % (99% D)	0.815	CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES
<i>n</i> -C <sub>10</sub> D <sub>22</sub>	> 99 % (99% D)	0.845	CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES
2,6-Dimethylpyridin		0.991	2,6-Dimethylpyridin wurde für die Messungen durch Destillation von Lutidin aufgearbeitet, die Reinigungsprozedur ist in [212] beschrieben.

Tab. 10: Kohärente Streulänge  $b_{\text{coh}}$  der betrachteten Isotope [213].

Isotop	<sup>1</sup> H	<sup>2</sup> H (2D)	<sup>12</sup> C	<sup>14</sup> N	<sup>16</sup> O
$\frac{b_{\text{coh}}}{10^{-13} \text{ cm}}$	-3.741	6.671	6.6511	9.37	5.803

## 7.2 Phasenverhalten von Mikroemulsionen

In diesem Abschnitt werden zunächst die wichtigsten Größen zur Angabe der Probenzusammensetzung definiert. Anschließend wird die experimentelle Bestimmung des Phasenverhaltens und der Einfluss von Salzen auf das Phasenverhalten kurz beschrieben.

### 7.2.1 Zusammensetzungsvariablen

Untersuchungen der Eigenschaften von Mikroemulsionen beginnen in der Regel mit der Bestimmung des Phasenverhaltens. Die hier untersuchten ternären Systeme sind bei konstantem Druck durch die Wahl dreier unabhängiger Variablen definiert. Diese verwendeten Variablen sind die Temperatur  $T$ , das Volumenverhältnis des Tensids zur Mischung aus Öl (B) und Tensid (C)

$$\omega_b = \frac{V_C}{V_B + V_C} \quad (67)$$

und das Volumenverhältnis der Summe aus Tensid und Öl zur gesamten Mischung

$$\phi_{B+C} = \frac{V_B + V_C}{\sum_i V_i} \quad (68)$$

Im Fall der im Rahmen dieser Arbeit ausführlich untersuchten, mit Öl geschwollenen Bilayerstrukturen wird  $\phi_{B+C}$  auch als Membranvolumenbruch bezeichnet, da Öl und Tensid, beispielsweise in der Schwammstruktur der  $L_3$ -Phase, die Membran bilden. Ein sinnvolles Maß für die interne Grenzfläche ( $S/V$ ), die ausschließlich von den Tensidmolekülen gebildet wird, ist der Tensidvolumenbruch

$$\phi_C = \frac{V_C}{\sum_i V_i} \quad (69)$$

Bei quaternären Systemen, hier hauptsächlich bei der Verwendung eines polymerisierbaren Co-Öles (B1), wird das Verhältnis der Öle durch

$$\beta = \frac{m_{B1}}{m_{B1} + m_{B2}} \quad (70)$$

bzw.

$$\phi_\beta = \frac{V_{B1}}{V_{B1} + V_{B2}} \quad (71)$$

definiert. Im Rahmen der kinetischen Untersuchungen wurden statt der reinen Komponente Wasser (A) fast immer  $H_2O/NaCl$ -Lösungen verwendet, im Falle der Temperatursprungexperimente von der Konzentration  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , für die isotherme Scherung  $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Dies entspricht als  $NaCl$  (E) - Massenbruch

$$\varepsilon = \frac{m_E}{m_E + m_A} \quad (72)$$

Darüber hinaus werden, hauptsächlich bei der Diskussion der Systemeffizienz, die Öl/(Öl+Wasser)-Verhältnisse

$$\phi = \frac{V_B}{V_A + V_B}, \quad \alpha = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad (73,74)$$

und der Tensidmassenbruch

$$\gamma = \frac{m_c}{\sum_i m_i} \quad (75)$$

verwendet.

### 7.2.2 Messung des Phasenverhaltens

Generell wurden die Probenzusammensetzungen durch Einwaage der Komponenten bestimmt. Für bestimmte Schnitte durch das Phasenprisma hat sich die Verwendung von Stammlösungen bewährt. So wurden für Schnitte in die wasserreiche Ecke des Phasenprismas Stammlösungen mit festen Tensid/(Tensid+Öl) Verhältnissen  $\omega_b$  angesetzt, die dann nach Bedarf mit der wässrigen Komponente verdünnt wurden. Bei Einzelmessungen wurden die einzelnen Komponenten direkt eingewogen.

Die hergestellten Lösungen wurden mit einem TEFLON-ummantelten Rührmagneten versehen und in einem durch einem Polyethylenstopfen verschlossenen, gradierten Reagenzglas mit geradem Boden und einem Fassungsvermögen von ca. 15 ml wie folgt charakterisiert:

Das verschlossene Probenröhrchen wurde in ein durch einen Einhängethermostat temperierbares und durchsichtiges Glasbecken mit Magnetrührer gehängt. Durch intervallweises Einschachteln der Temperatur wurden  $T_{2\phi \rightarrow 1}$  als untere und  $T_{1 \rightarrow 2\phi}$  als obere Entmischungstemperatur ermittelt. Mit diesem, in der Dissertation von *Sottmann* [28] genauer beschriebenen Aufbau ist die Bestimmung der Phasenübergangstemperatur mit einer Genauigkeit von  $\Delta T \leq \pm 0.05$  K möglich. Da der Übergang vom einphasigen in den zweiphasigen Zustand kinetisch gehemmt ist, wurde darauf geachtet, dass zur exakten Temperaturbestimmung der Phasenübergang immer in der Richtung  $2\phi \rightarrow 1\phi$  gemessen wurde.

Die Identifikation der lamellaren Phase  $L_\alpha$  und der Schwammphase  $L_3$  war mit Hilfe zweier gekreuzter Polarisatoren möglich. Die  $L_\alpha$ -Phase zeigt auch bei ausgeschaltetem Magnetrührer Anisotropie und ein sehr ausgeprägtes Farbenspiel, während die  $L_3$ -Phase nur Strömungsdoppelbrechung, d.h. ein hell/dunkel-Muster, zeigt.

### 7.2.3 Einfluss von Salzzugabe

Um Temperatursprünge an Mikroemulsionen durchführen zu können, muss die Messlösung eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit besitzen. Einphasige Mikroemulsionen des Typs Wasser (A) - Öl (B) - nichtionisches Tensid (C) zeigen praktisch keine elektrische Leitfähigkeit, weshalb anstelle von Wasser beim Ansetzen der Mikroemulsionsproben eine wässrige 0.1 n NaCl-Lösung verwendet wurde. Hier muss man bedenken, dass sich, wie *Kahlweit* und *Strey* [22,152] gezeigt haben, die Zugabe einer vierten Komponente, nämlich des lyotropen Salzes NaCl, auf das Phasenverhalten auswirkt. Lyotrope Salze, dies sind nach dem HSAB-Konzept Salze harter Basen (bzw. Säuren) und harter Säuren (bzw. Basen), vergrößern die obere Mischungslücke und verringern dadurch die gegenseitige Löslichkeit von nichtionischem Amphiphil und Wasser; das Tensid wird also durch eine solche Salzzugabe hydrophober gemacht.

Es ist dementsprechend zu erwarten, dass beim quasiternären System die jeweiligen Phasenübergänge bei tieferen Temperaturen zu beobachten sind als beim ternären System.

## 7.3 Methoden zur Untersuchung der Mikrostruktur

Für die Diskussion fast aller Phänomene von Mikroemulsionen ist eine Kenntnis der Mikrostruktur unerlässlich. Deren Untersuchungsmöglichkeiten werden im Folgenden, einschließlich der indirekten Hilfsmethode beschrieben. Neben der Viskosimetrie stehen diverse Streumethoden, Selbstdiffusions-NMR und die Transmissionselektronenmikroskopie im Mittelpunkt.

### 7.3.1 Densiometrie

Als Hilfsmethode zur Strukturuntersuchung mit Hilfe der Viskosimetrie wird die Densiometrie benötigt, da die Probendichte bei den Viskositätsmessungen ein wichtiger Auswertungsparameter ist. Die Dichtemessungen erfolgten mit einem digitalen Dichtemessgerät DMA 602 P (PAAR, Graz, Österreich) nach Absolutkalibrierung mit Cyclohexan. Zur Bestimmung der Dichte  $\rho$  wurde dabei die Resonanz-

frequenz eines elektromechanischen, u-förmigen Biegeschwingers gemessen. Ein an das Dichtemessgerät angeschlossener HAAKE F6 Thermostat (Karlsruhe, Deutschland) ermöglichte temperaturabhängige Messungen. Circa 1.5 ml der zu untersuchenden Substanz wurde mit einer temperierten Spritze blasenfrei in den vortemperierten Biegeschwinger eingespritzt, die Füllöffnung anschließend mit einem TEFLON-Stopfen verschlossen. Blasenfreiheit und Probenhomogenität konnten durch ein beleuchtbares Sichtfenster überprüft werden. Die eigentliche Messung wurde durch einen PC gesteuert, der auch die Temperaturstabilität ( $\Delta T/\Delta t < 0.05 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) überwacht und regelt. Die vom Rechner ausgegebenen Dichten wurden in  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  angegeben und stellten den Mittelwert aus 10 Einzelmessungen dar. Die mittlere Standardabweichung betrug typischerweise  $\pm 2\cdot 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Der experimentell zugängliche Bereich lag zwischen  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Unter  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  kann sich an und in der Apparatur Kondenswasser bilden, über  $65^\circ\text{C}$  ist die Temperaturkalibrierung nicht mehr gegeben.

### 7.3.2 Viskosimetrie

Zur Bestimmung der Viskosität  $\eta$  stand ein HAAKE-Kugelfallviskosimeter (Typ 001-1926) mit PC-Steuerung und -Temperaturregelung zur Verfügung. Auch hier ermöglichte ein angeschlossener Thermostat die temperaturabhängige Messung im Bereich von  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Wie bei der Densimetrie waren Messungen unter  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  wegen Kondenswasserbildung nur bei günstigen Wetterbedingungen, d.h. niedriger Luftfeuchtigkeit, möglich. Etwa 1 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit wurde blasenfrei in eine Präzisionsglasspritze eingefüllt, in der sich eine mit Gold ummantelte, geeichte Eisenkugel befand. Diese Spritze wurde dann senkrecht in den thermostatisierten Messraum des Viskosimeters eingeführt. Ein magnetischer Aufzugmechanismus hebt die Kugel nach oben und lässt sie dann frei. Die fallende Kugel löst nacheinander zwei Lichtschranken wohldefinierten Abstandes aus, der angeschlossene PC zeichnet die dazwischenliegende Fallzeit auf. Aus Kugeldurchmesser, -masse und Fallzeit (100-9999 ms) bei bekannter Fallstrecke (2 cm) und Temperatur wird dann die Viskosität errechnet. Die Stokes-Kraft  $F_r=6\pi\eta vr$  in einem viskosen Medium ist proportional zur Fallgeschwindigkeit  $v$ , dem Radius des kugelförmigen Objekts  $r$  und der Viskosität des Mediums  $\eta$ . Für den oben beschrie-

benen Fall der Au-Kugel mit bekanntem Radius bedeutet dies, dass die Viskosität bei Kenntnis der Dichten von Kugel und Probe aus der Fallgeschwindigkeit  $v$  durch

$$\eta = \frac{2 \cdot (\rho_{\text{Kugel}} - \rho_{\text{Probe}}) \cdot g \cdot r_{\text{Kugel}}^2}{9 \cdot v} \quad (76)$$

ermittelt werden kann. Da  $v=s/t$  ist, kann man aus der Fallzeit  $t$  bei bekannter Strecke  $s$  leicht die Viskosität errechnen:

$$\eta = C_{\text{app}} \cdot (\rho_{\text{Kugel}} - \rho_{\text{Probe}}) \cdot t \quad (77)$$

Ähnlich wie bei der Densimetrie repräsentiert der vom Rechner ausgegebene Wert den Mittelwert aus mindestens fünf Einzelmessungen. Bei hohen Standardabweichungen erhöht das System die Anzahl der Einzelmessungen selbständig.

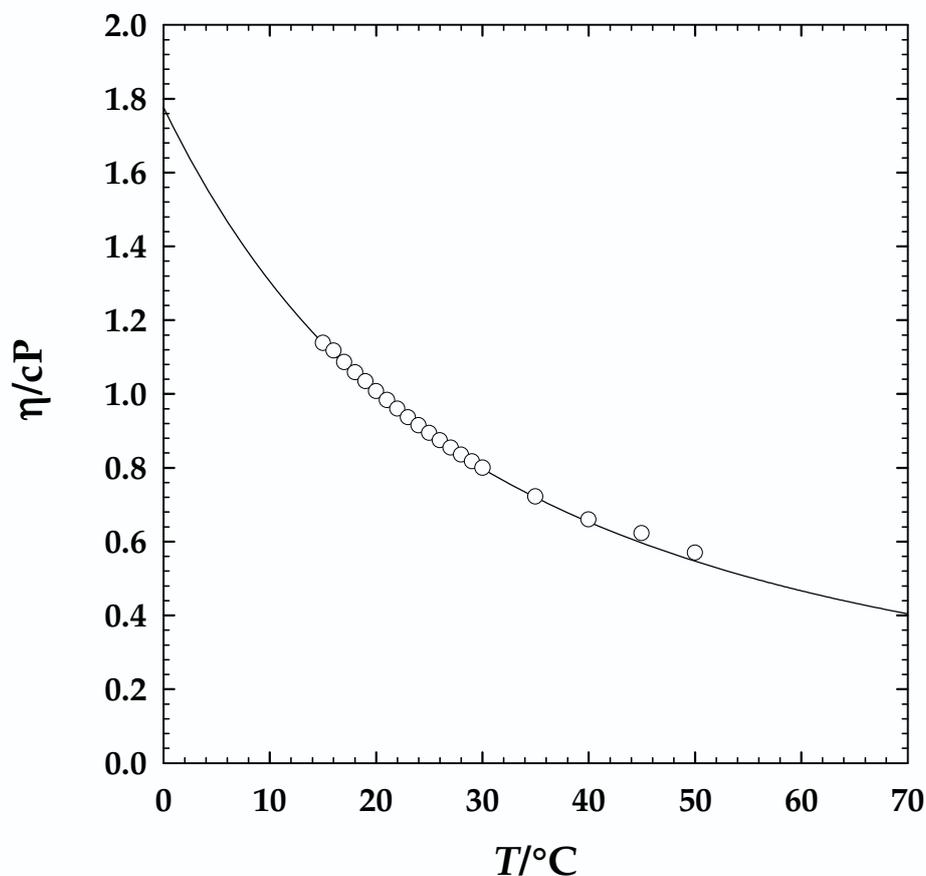
Für die Messungen in den einzelnen Viskositätsbereichen standen vier verschiedene Spritzen mit unterschiedlich schweren und großen Kugeln zur Verfügung. Die Spritzen und deren Messbereiche sind in Tab. 11 zusammengefasst.

Tab. 11: Messbereiche der Viskosimeterspritzen.

Spritze	$\frac{\eta}{\text{cP}}$
1	$0.3 \leq \eta \leq 2.0$
2	$2.0 \leq \eta \leq 15$
3	$15 \leq \eta \leq 30$
4	$30 \leq \eta \leq 200$

Bei den Messungen ist insbesondere zu beachten, dass sich, beispielweise durch Ausgasen der Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen, keine Luftblasen im Probenvolumen bilden, da sich diese bevorzugt als ein den Fall bremsendes Luftpolster unter der Kugel sammeln, und somit das Messergebnis verfälschen. Weiterhin konnten keine Langzeitmessungen mit NaCl-haltigen Proben vorgenommen werden, da kleinste Risse in der vergoldeten Oberfläche eine Oxidation des Eisenkerns der Kugel durch das Salzwasser bewirkten. Aus ähnlichen Gründen bedingten freiwerdende Fe-Ionen bei hohen Temperaturen die ungewünschte Initiation der Polymerisation. Oxidierte Kugeln wurden gegen neue Kugeln ausgetauscht und durch eine

Messung der Viskosität von entgastem Wasser (Spritze 1) bzw. Kalibrierölen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) (Spritzen 2, 3 und 4) kalibriert. Die folgende Abbildung 96 zeigt eine solche exemplarische Messung von Wasser (weiße Symbole) im Vergleich mit Literaturdaten [214] (durchgezogene Linie). Bei Temperaturerhöhung sinkt die Viskosität des Wasser. Hierbei stimmen die Messpunkte im gesamten Temperaturbereich mit Literaturdaten überein. Wäre hier eine systematische Abweichung beobachtet worden, müsste die apparative Konstante  $C_{App}$  in (77) neu bestimmt werden.



**Abb. 96:** Viskosität von entgastem, bidestilliertem Wasser (O) im Vergleich mit Literaturdaten [214] (Linie).

### 7.3.3 Lichtstreuexperimente - Allgemein

Bei einigen der anschließend beschriebenen Messmethoden wird als Detektionsgröße die Intensität des gestreuten Lichts benutzt. Aus der zeitlichen Änderung der Streulichtintensität können zum einen dynamische Fluktuationsprozesse unter-

sucht und damit der Diffusionskoeffizient  $D$  sowie der hydrodynamische Radius  $r_h$  bestimmt werden. Zum anderen kann die starke Temperaturabhängigkeit von Streulichtintensitäten zur Untersuchung von Relaxationsprozessen bei Temperatursprungexperimenten ausgenutzt werden.

Ein Lichtstrahl wird beim Durchgang durch ein Medium abgeschwächt. Die Intensität des eingestrahnten Lichtes wird dabei durch Absorption im Medium und durch Streuung an den Teilchen im Medium auf die Intensität des transmittierten Lichts verringert. Durch Streuung in trüben Medien werden Lichtstrahlen, die nicht in Blickrichtung, verlaufen sichtbar. Dies ist ein Effekt, den *Tyndall* zuerst an Kolloiden beobachtet hat.

In den hier betrachteten Fällen liegt kohärente Streuung vor: Monochromatisches Licht definierter Wellenlänge, vorzugsweise Laserlicht, ändert durch die Streuung lediglich die Intensität, den Polarisationszustand und die Fortpflanzungsrichtung; Phase und Frequenz bleiben von der Streuung unbeeinflusst. Aus diesen Änderungen der drei zuerst genannten Eigenschaften lassen sich Rückschlüsse auf die Natur der Teilchen (Dimensionen, Molekulargewicht) ziehen.

### 7.3.4 Dynamische Lichtstreuung

Eine weitere Lichtstremethode ist die dynamische Lichtstreuung (DLS). Sie misst die zeitliche Entwicklung der Lichtstreuintensität. Wie im Folgenden gezeigt wird, kann man mit dieser Methode leicht Relaxationszeitkonstanten  $\tau^{-1}$  und damit auch Diffusionskoeffizienten ermitteln.

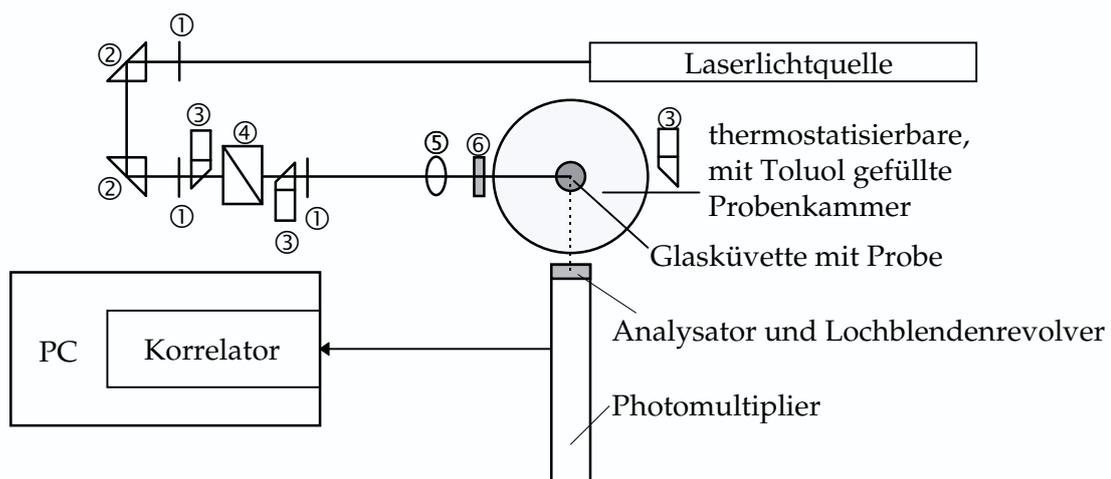
#### 7.3.4.1 Aufbau der Lichtstreuanlage

Für die Lichtstreuexperimente wird ein kommerzielles Lichtstreuспекrometer der Firma ALV (Langen, Deutschland) verwendet. Der Aufbau ist schematisch vereinfacht in Abbildung 97 dargestellt. Im Laufe der Untersuchungen wurde die Anlage mehrfach umgebaut, wobei die Elemente ②, ③ und ④ entfielen.

Als Lichtquelle dient dabei ein 50 mW He/Ne-Laser der Firma NEC (Japan, Model GLG 5740, Seriennummer 231), der Licht mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 632.8$

nm emittiert. Der Laser, der Strahlengang mit Umlenkspiegeln und Linsensystem, die Messzelle und der Goniometerarm mit Photomultiplier sind auf einer optischen Bank montiert.

Der Primärstrahl gelangt über mehrere Irisblenden ①, einen Abschwächer ④ und eine Fokussierlinse ⑤ sowie durch den Polarisator ⑥ in die Messzelle. Das Streulicht der Probe geht durch einen zweiten Polarisator, den Analysator und wird dann von einem am Goniometerarm angebrachten Photomultiplier detektiert. Die Stellung beider Polarisatoren ist so gewählt, dass nur senkrecht zur Ebene des Goniometerarms polarisiertes Licht durchgelassen wird. Beide Polarisatoren stehen bei der "VV-Anordnung", bei der nur polarisierte Streuung detektiert wird, vertikal ( $0^\circ$ ). Die Intensität des Primärstrahls wird vor und hinter der Messzelle von Photodioden ③ detektiert.



**Abb. 97:** Schematischer Aufbau der dynamischen Lichtstreuanlage.

Im Rahmen dieser Arbeit kam, neben der oben erwähnten VV-Anordnung, noch eine weitere Stellung von Polarisator und Analysator zueinander zur Anwendung. Bei dieser "VH-Anordnung" ist der Analysator um  $90^\circ$  in die Horizontale gedreht, sodass nur noch die depolarisierte Streuung detektiert wird.

Die thermostatisierte Probenkammer besteht aus Quarzglas und ist mit Toluol gefüllt, dessen Brechungsindex mit dem des Quarzglases nahezu übereinstimmt. Die Probe, ein Hohlzylinder aus Borosilicat-Glas (Länge ca. 6 cm, Durchmesser 1 cm, Lichte Weite 0.8 cm), wird durch eine konische Quetschvorrichtung aus DELRIN® in der Messzelle zentriert gehalten. Die Temperatur in der Messzelle wird durch einen

Thermostaten (Typ Lauda RC 20) geregelt, so dass die Temperatur der Probe auf  $\Delta T = \pm 0.02$  K konstant gehalten werden kann.

Der Goniometerarm kann mit Hilfe eines Schrittmotors einen Winkelbereich von  $30^\circ$  bis  $150^\circ$  überstreichen. Somit kann der Photomultiplier die Intensität des vom Streuvolumen emittierten Lichtes als Funktion des Streuwinkels detektieren. Diese Information gelangt als Photonenzählrate in den ALV-5000 MULTIPLE-TAU<sup>®</sup>-Digital-Korrelator, der als Interfacekarte in einem PC (HP VECTRA RS/25C, 80386 CPU; nach dem Umbau: DELL 466/T, 80486 CPU) eingebaut ist. Der Korrelator berechnet die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion  $G^{(2)}(t)$  in Echtzeit (siehe folgenden Abschnitt). Zu dieser Berechnung stehen ihm 256 Kanäle zur Verfügung, die in einem "lag-time"-Bereich von  $2 \cdot 10^{-6}$  s bis 3221 s logarithmisch verteilt sind. Weitere Einzelheiten zum Aufbau der Anlage sind bei *Engelhardt* [215] zu finden.

#### 7.3.4.2 Messungen an Mikroemulsionen

Zur Durchführung der dynamischen Lichtstremessungen an Mikroemulsionen wurde diese homogen in eine Glasküvette (Lichte Weite 0.8 mm) überführt. Proben zur längeren Aufbewahrung wurden mit flüssigem N<sub>2</sub> eingefroren, kurz evakuiert und abgeschmolzen. Nach dem Abschmelzen wurden die Proben anhand der Lage ihrer Phasengrenzen auf Veränderungen überprüft. Proben zur weiteren Verwendung mit anderen Methoden oder Weiterbehandlung wurden lediglich mit einem PE-Stopfen verschlossen. Die charakterisierte Probe wurde nach Möglichkeit einphasig in den Strahlengang eingeführt, anschließend für etwa 10 min thermisch equilibriert. Dabei diente kurzes Umschütteln der Probe zur Überprüfung der Einphasigkeit der Probe bzw. mehrfaches kurzes Umschütteln zur Rehomogenisierung.

Die dynamischen Lichtstremessungen wurden im Allgemeinen unter den Winkeln  $\vartheta$  in der Abfolge von  $\vartheta = 90^\circ, 30^\circ, 40^\circ \dots 140^\circ, 150^\circ, 90^\circ$  jeweils dreimal hintereinander durchgeführt. Der Durchmesser der Blende betrug bei stark streuenden Proben 100  $\mu\text{m}$ , bei schwacher Streuintensität 200 bzw. 400  $\mu\text{m}$ . Die Messzeit, die zum Erhalt einer stabilen Autokorrelationsfunktion benötigt wurde, betrug wegen der meist stark streuenden Proben maximal 60 s.

### 7.3.4.3 Auswertungssoftware CONTIN/BATCON 3

Zur routinemäßigen Auswertung der dynamischen Lichtstremessungen wird das Softwarepaket BATCON3 von *Topp* [216] verwendet. Dieses Programmpaket ist eine Batch-File-Anwendung, die den ALV-Datensatz einliest und mit den vorgegebenen "lag-times" kombiniert. Anschließend wird die erzeugte Datei in ein für das Programm CONTIN (*Provencher* [191]) lesbares Format umgeschrieben. CONTIN führt eine inverse Laplace-Transformation durch. Das Ergebnis dieser Analyse liefert die gewünschten Linienbreiten und damit die Zeitkonstanten mit deren Verteilung. Aus der gewonnenen Zeitkonstante wird dann der entsprechende Diffusionskoeffizient  $D$  berechnet.

### 7.3.4.4 Gang der Auswertung

Bei statischen Streulichtmessungen werden mittlere Streulichtintensitäten gemessen; die dynamische Lichtstreuung ist eine Messung des dynamischen "Spektrums" der Intensitätsfluktuationen, also der zeitlichen Änderung der Streulichtintensität. Als Ergebnis von dynamischen Lichtstremessungen wird eine Autokorrelationsfunktion  $G^{(2)}(t)$  erhalten, die mit der Funktion  $g^{(1)}(t)$  über die sogenannte *Siegert-Beziehung*

$$G^{(2)}(t) = B \left( 1 + c |g^{(1)}(t)|^2 \right) \quad (78)$$

verknüpft ist.

Durch Division durch die Basislinie  $B$  ergibt sich die normierte Autokorrelationsfunktion

$$g^{(2)}(t) = \frac{G^{(2)}(t)}{B} = 1 + c |g^{(1)}(t)|^2. \quad (79)$$

Hieraus erhält man den ensemblegemittelten dynamischen Strukturfaktor  $g^{(1)}$ :

$$\left[ g^{(1)} \right]^2 = g^{(2)}(t) - 1 \quad (80)$$

$$g^{(1)} = \int_0^{\infty} A(\Gamma) \cdot \exp(-\Gamma \cdot t) d\Gamma \quad (81)$$

$$g^{(1)} = \exp\left(-2 \cdot \frac{t}{\tau}\right) \quad (82)$$

Hierbei entspricht  $\tau^{-1}$  der Zeitkonstante der Autokorrelationsfunktion  $g^{(2)}(t)$ , sodass der Faktor 2 in (82) im wesentlichen aus Gl. (80) resultiert.

Die zentral benutzte Gleichung der Auswertung ist die *Landau-Placzek-Beziehung*

$$\Gamma = \frac{1}{2\tau} = Dq^2. \quad (23)$$

Die Linienbreite  $\Gamma$  (in  $s^{-1}$ ), aus der man die Zeit  $\tau$  berechnen kann wird mit Hilfe des Auswertungsprogrammes CONTIN [191] bestimmt.

Der Impulsübertrag (Betrag des Wellenvektors) ergibt sich nach

$$q = 4\pi \frac{n_D}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (83)$$

Hier sind  $\lambda$  die Wellenlänge des Lasers,  $n_D$  der Brechungsindex des Mediums bei der Wellenlänge  $\lambda$  und  $\theta$  der Streuwinkel. Durch Extrapolation  $q \rightarrow 0$  aus  $\Gamma(q)$  kann man den Diffusionskoeffizienten  $D$  bestimmen:

$$D = D^0 = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\Gamma}{q^2} \quad (84)$$

Sind die betrachteten Streuobjekte kugelförmig, so lässt sich mit der *Stokes-Einstein-Beziehung* (24) durch Einsetzen des gemessenen Diffusionskoeffizienten  $D$  der hydrodynamische Radius  $r_h$  der Teilchen bei bekannter Messtemperatur  $T$  und Viskosität  $\eta$  des Mediums bestimmen:

$$r_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (24)$$

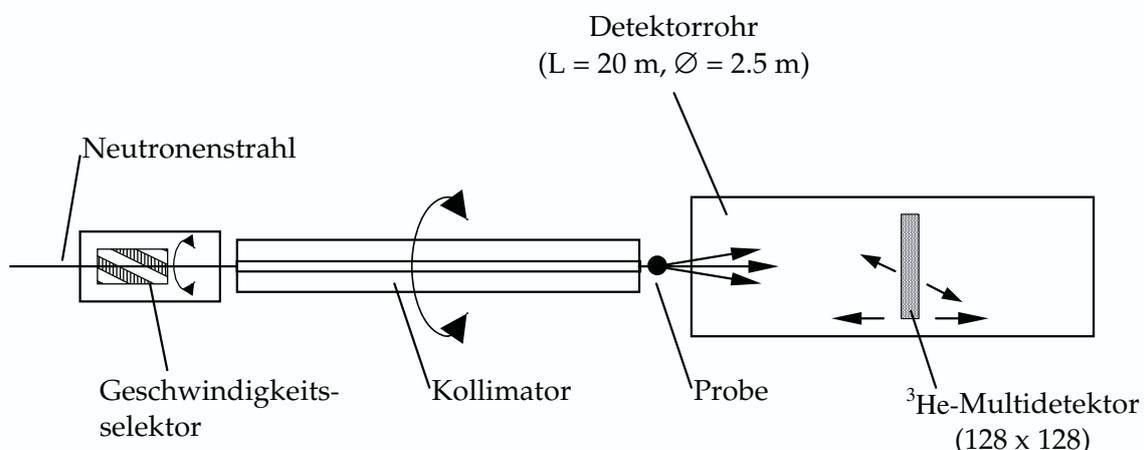
### 7.3.5 Kleinwinkelneutronenstreuung

Die Methode der Kleinwinkelneutronenstreuung (*Small Angle Neutron Scattering*) wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um die Mikrostruktur der L<sub>3</sub>-Phase und insbesondere die Strukturgrößen Bilayer-Abstand  $d$  und Bilayerdicke  $2\epsilon$  zu bestimmen. Zur Untersuchung so feiner Mikrostrukturen ist simples Licht ( $\lambda=300-650$  nm) irgendwann einfach zu langwellig. Um den  $q$ -Bereich zu kleineren Strukturen erweitern zu können, greift man auf die wesentlich kurzwelligeren Neutronen ( $\lambda=0.6$

nm) zurück. Dabei hat SANS gegenüber anderen Methoden, wie der Kleinwinkelröntgenstreuung den entscheidenden Vorteil, dass  $^1\text{H}$  eine wesentlich andere Streulänge als das Isotop  $^2\text{D}$  besitzt [28]. Durch geeignete Substitution der normalen H-haltigen Komponenten durch deren deuterierte Äquivalente kann man verschiedene Kontraste einstellen.  $\text{D}_2\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+2}-\text{C}_i\text{E}_j$  liefert den sogenannten Bulk-Kontrast, aus dem nur die Bestimmung von  $d$  möglich ist. Hier detektiert man den Streulängendichteunterschied zwischen den beiden Volumenphasen.  $\text{D}_2\text{O}-\text{C}_n\text{D}_{2n+2}-\text{C}_i\text{E}_j$  liefert den sogenannten Film-Kontrast, wobei man den Streulängendichteunterschied zwischen den Volumenphasen und dem Tensidfilm detektiert. Somit ist eine gleichzeitige Bestimmung von  $d$  und  $2\varepsilon$  möglich.

### 7.3.5.1 Methode

Die hier verwendeten Daten der Kleinwinkelneutronenstreuung wurden am Institut-Laue-Langevin (ILL) in Grenoble, Frankreich gemessen. Die Experimente wurden am Instrument D22 durchgeführt, dessen Aufbau schematisch in Abb. 98 gezeigt ist.



**Abb.98:** Schematischer Aufbau des Neutronenstreuexperiments D22 am ILL in Grenoble [185].

Durch den Zerfall von  $^{235}\text{U}$  in zwei Uranspaltstücke (X,Y) werden netto zwei Neutronen gewonnen [217]:



Diese "heißen" Neutronen werden durch  $\text{D}_2\text{O}$  und flüssiges  $\text{D}_2$  moderiert und zum D22-Experiment geleitet. Aus dem "kalten" Neutronenstrahl ( $3\text{\AA} < \lambda < 40\text{\AA}$ )

werden mit Hilfe eines Turbinengeschwindigkeitsselektors Neutronen der gewünschten Wellenlänge  $\lambda=6 \text{ \AA}$  mit einer Wellenlängenverbreiterung  $\Delta\lambda/\lambda = 0.10$  ausgewählt und im Kollimator gebündelt [218]. Sie streuen an der Probe und ergeben auf dem Detektor ein auswertbares Streumuster. Dieser wird durch ein Cd-Blech (*beam stop*) gegen Überlastung durch den transmittierten Primärstrahl geschützt. Er besteht aus einer  $128 \times 128$  Pixelmatrix von  $^3\text{He}$ -Zellen. Bei einer Pixelgröße von  $0.75 \times 0.75 \text{ cm}^2$  ergibt sich daraus eine Detektionsfläche von  $0.96 \times 0.96 \text{ m}^2 = 0.92 \text{ m}^2$ .

In den untersuchten Mikroemulsionen wurden Strukturgrößen im Bereich  $10 \text{ \AA} \leq d \leq 1000 \text{ \AA}$  erwartet. Aus der *Bragg*-Beziehung

$$\lambda = 2d \sin \frac{\theta}{2} \quad (86)$$

und der Definition des Streuvektors

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (87)$$

ergibt sich

$$q = \frac{2\pi}{d}, \quad (88)$$

woraus sich die erforderliche Wellenlänge  $\lambda$  und der zu detektierende Winkelbereich  $\theta/2$  errechnen lässt. Für Neutronen ergibt sich ein Brechungsindex von  $n = 1$  und der zugängliche Streuwinkelbereich liegt bei  $0.1^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ . Um den vollen  $q$ -Bereich ausschöpfen zu können, wurde bei zwei verschiedenen Probe-Detektor-Abständen gemessen,  $d_{SD} = 1.96 \text{ m}$  und  $d_{SD} = 17.56 \text{ m}$ . Bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 6 \text{ \AA}$ , einer Kollimatorlänge von  $l = 11.2 \text{ m}$  und einer Detektorposition  $0.400 \text{ m}$  off-axis konnte somit ein  $q$ -Bereich von  $0.0031 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.470 \text{ \AA}^{-1}$  untersucht werden.

Die Rohdaten wurden zur Ausblendung defekter Pixel maskiert und anschließend radial gemittelt. Die Absolutintensität wurde durch den Abzug des inkohärenten Untergrundes und die Normierung auf  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Weitere Details zum Ablauf der Messung und Auswertung finden sich in [5,28,54,184,187].

### 7.3.5.2 SANS-Probenpräparation

Die in Grenoble untersuchten Proben wurden in Köln in Schraubdeckelgläsern mit TEFLON-Kappen (Schott, Mainz, Deutschland) eingewogen und wie oben beschrieben charakterisiert. Zur Kontrolle wurden die Phasengrenzen in Grenoble in einem mitgebrachten Wasserbecken mit Zubehör nochmals überprüft. Die Proben wurden dann mit einer Pasteurpipette homogen in 1 mm dicke Quarzküvetten (HELLMA, Müllheim, Deutschland) überführt. Diese Quarzküvetten werden dann in einem, am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie (Göttingen) und in der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie (Universität zu Köln) entwickelten, Zellhalter im Neutronenstrahl montiert. Im Zusammenspiel mit einem leistungsstarken Thermostaten (LAUDA RC 20) kann mit dieser Zellhalterung eine Temperaturkonstanz von  $\pm 0.03$  K erreicht werden. Die Temperatur kann durch zwei von einander unabhängige Thermometer direkt neben der Küvette gemessen werden. Vor dem Beginn der eigentlichen Messung wurde nach Umstülpen des Zellhalters durch ein Sichtfenster die Homogenität der Probe sichergestellt.

Dies ist ein wichtiger Aspekt bei der Untersuchung der  $L_3$ -Phase. Aufgrund der teilweise sehr schmalen  $L_3$ -Kanäle, die nur wenige zehntel Grad breit sind, ist mit besonderer Sorgfalt auf das homogene Einfüllen der Proben in die Küvetten zu achten. Kleine Entmischungen können durch das Umschütteln des Probenhalters erkannt und beseitigt werden.

### 7.3.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Auch bei der Transmissionselektronenmikroskopie hat man mit Streuung bzw. Beugung zu tun. Hier wechselwirkt ein Elektronenstrahl mit dem Präparat. Die Elektronenmikroskopie als hochauflösende Abbildungsmethode ermöglicht die direkte und modellfreie Untersuchung der Mikrostruktur von Mikroemulsionen. Dies ist ein nennenswerter Unterschied zu indirekten und modellbehafteten Methoden wie z.B. SANS und DLS. Da es sich im Rahmen dieser Arbeit nur um eine am Rande eingesetzte Hilfsmethode handelt, werden die Prinzipien der verschiedenen Abbildungstechniken hier im Folgenden nur sehr knapp umrissen. Eine sehr ausführliche Darstellung der gegenwärtigen experimentellen Möglichkeiten findet sich

bei *Burauer* [46]. Hier ist auch die neuentwickelte Methode der Gefriebruchdirektabbildung, *Freeze Fracture Direct Imaging* (FFDI) detailliert erläutert. Zur Beschreibung der weiteren Methoden wird für die Gefrierbruchmethode *Freeze Fracture Electron Microscopy* (FFEM) auf die Arbeit von *Jahn et al.* [44], für die Cryo-Direktabbildung *Cryo-Direct Imaging* (cryo-DI) auf die Arbeiten von *Talmon* [219,220] und *Almgren et al.* [221] verwiesen.

Prinzipiell stehen zwei unterschiedliche Wege zur Abbildung von Mikroemulsionen offen: die direkte Abbildung (*Direct Imaging*) und die Herstellung von Oberflächenabdrücken, sogenannten Repliken (*Freeze Fracture*). Beiden Methoden ist zunächst gemein, dass die zu untersuchende Probe auf einer Art Objektträger fixiert werden muss. Dazu wird ein Proben-Netz in einem Cu-Sandwich mit Hilfe einer Pinzette in die thermostatisierte Probenflüssigkeit eingetaucht. Nach Einstellung des Gleichgewichts wird das Probensandwich durch einen Schnapp-Mechanismus binnen weniger Millisekunden in flüssiges Ethan nahe seines Siedepunkts getaucht. Durch die extrem hohe Kühlrate von ca.  $9000 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  [46] wird die vor der Abkühlung vorliegende Mikrostruktur fixiert. Anschließend wird das Sandwich unter flüssigem Stickstoff weiter bearbeitet.

In der cryo-DI wird das gefrorene Präparat auf dem durch flüssigen Stickstoff gekühlten Cryo-Stab montiert und in das Hochvakuum des Elektronenmikroskops eingeführt. Nach der Justage des Mikroskops kann dann die Probe direkt betrachtet werden. Da es sich wie beschrieben um eine eingefrorene Mikroemulsion handelt, ist die Probe bei diesem Verfahren empfindlich gegen Strahlenschäden und kann nach dem Ende der Untersuchung nicht konserviert werden.

Diese Problem besteht bei FFEM nicht, da hier das Probensandwich nach dem Bruch in flüssigem Stickstoff zunächst mit einem kontrastgebenden Film aus Tantal/Wolfram und dann mit einem stabilisierenden Kohlefilm bedampft wird. Durch diese Prozedur werden die Oberflächenstrukturen der Mikroemulsion repliziert. Die eigentliche Mikroemulsion selber wird durch Waschen mit Aceton von den Repliken entfernt. Als Lohn für die aufwendigere Präparation können diese dann ohne weiteren Aufwand gelagert und beliebig oft in das Elektronenmikroskop einge-

schleust werden; außerdem ist der Metall/Kohlefilm gegen die für die Abbildung erforderlichen Elektronendosen unempfindlich.

Eine Kombination aus beiden Methoden stellt die FFDI dar. Hier wird ein vor der eigentlichen Präparation bedampftes Sandwich gebrochen und direkt unter Cryo-Bedingungen untersucht. Die Qualität der durch diese Methode gewonnenen Bilder ist sehr hoch, die Quantität nur beschränkt, da nur an einigen wenigen, dünnen Filmrisstellen genug Elektronen transmittieren und ein Bild liefern. Weite Teile eines Netzchens sind wegen der zu hohen Schichtdicke "schwarz".

### 7.3.7 NMR-Selbstdiffusion

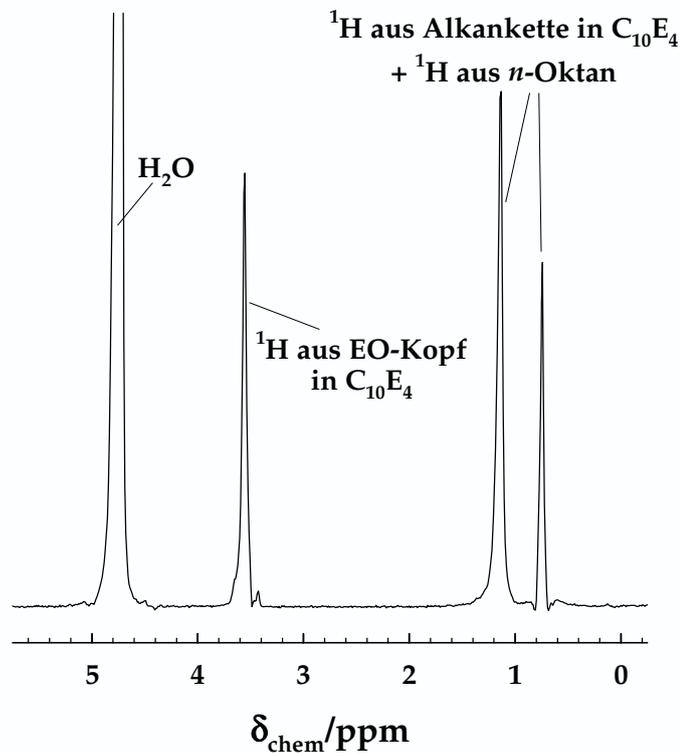
Die in dieser Arbeit durchgeführten NMR-Experimente dienten der Untersuchung der Entstehung netzwerkartiger, ausgedehnter, systemüberspannender Strukturen ausgehend von diskreten Öl-in-Wasser-Tröpfchenstrukturen. Diese Experimente fanden in der Zeit von November bis Dezember 1998 am Institut für Physikalische Chemie I, Universität Lund/Schweden unter der Anleitung von *Björn Håkanson* und unter Betreuung von Dr. *Ulf Olsson* statt. Dieser Forschungsaufenthalt wurde durch ein Stipendium des DAAD (Bonn) finanziert.

#### 7.3.7.1 Methode

Der prinzipielle Aufbau eines solchen NMR-Experiments ist hinreichend oft beschrieben worden [5,175,222] und soll deshalb hier nur grob umrissen werden. Die theoretischen Grundlagen und Definitionen der Kernspinresonanz können den einschlägigen Lehrbüchern entnommen werden [223,224].

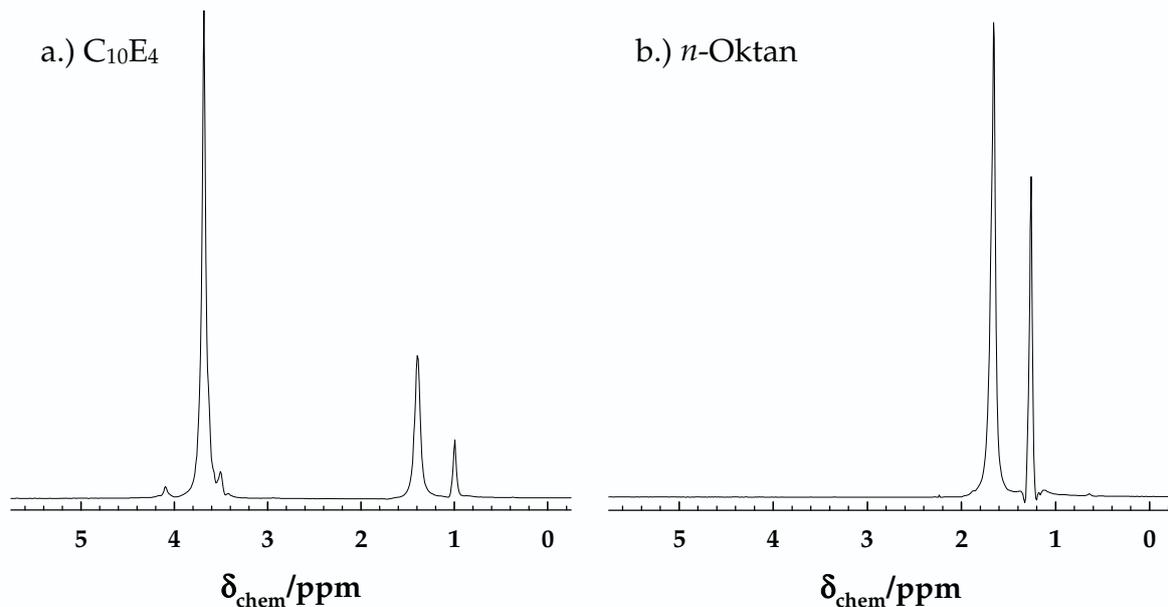
Der wesentliche Aspekt, der die PFGSE-NMR (Pulsed Field Gradient Spin Echo Nuclear Magnetic Resonance) von der "gewöhnlichen" NMR, z.B. zur Strukturaufklärung in der organischen Chemie, unterscheidet, steht in der bewussten Induktion eines Gradienten im Magnetfeld. Ohne das Anlegen eines Gradienten erhält man die vertrauten Spektren. Abbildung 99 zeigt den typischen Habitus eines eindimensionalen 100 MHz-Spektrums einer typischen Mikroemulsionsprobe des Systems H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> mit einem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b=0.45$  und einem Wasseranteil von  $\phi_A=0.76$ . Es liegt kein Feldgradient an. Im Wesentlichen zeigt das nicht phasenkorrigierte Spektrum in Abbildung 99 vier Resonanzen bei gut trennbaren

Werten der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{chem}}$ . Bei tiefem Feld, d.h. ca.  $\delta_{\text{chem}} = 4.7$  ppm, findet sich ein sehr breites und hohes Signal, dessen volle Intensitätshöhe aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeigt ist. Es ist den  $^1\text{H}$ -Protonen des Wasser zuzuordnen. Mit Hilfe dieser Resonanz kann die ppm-Skala relativ skaliert werden, da  $\delta_{\text{chem}}(\text{H}_2\text{O}) = 4.65$  ppm aus der Literatur bekannt ist [225]. Bei mittlerem Feld, bei  $\delta_{\text{chem}} = 3.6$  ppm, findet sich das Resonanzsignal der  $^1\text{H}$ -Protonen aus dem hydrophilen Ethylenoxid-Kopf des Tensids  $\text{C}_{10}\text{E}_4$ . Diese erfahren durch ihre Bindungsnähe zum Sauerstoff eine Tieffeldverschiebung. Die Protonen der hydrophoben Alkanketten des  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  ergeben zwei Resonanzsignale bei hohem Feld. Aufgrund der hohen chemischen und magnetischen Ähnlichkeit sind die Signale der Alkylkette des Tensids und des Alkans  $n$ -Oktan nur extrem schwer zu unterscheiden.



**Abb. 99:** 100 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (1D) ohne Phasenkorrektur einer typischen Mikroemulsionsprobe des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan}/\text{C}_{10}\text{E}_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_A=0.76$ . Es liegt kein Feldgradient an.

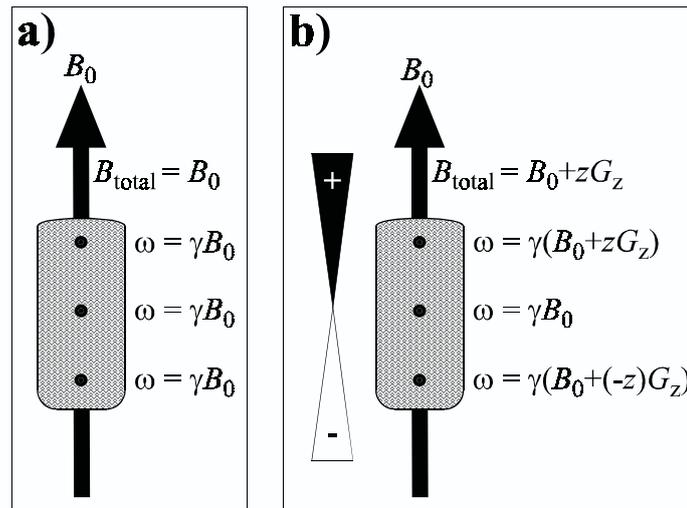
Durch Vergleich mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der reinen Komponenten  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  und  $n$ -Oktan (s. Abb. 100 a und b) kann gezeigt werden, dass die beiden Peaks bei  $\delta_{\text{chem}} = 1$  ppm in der Hauptsache dem Öl zuzuordnen sind.



**Abb. 100:** a.) 100 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des reinen Tensids  $\text{C}_{10}\text{E}_4$ , b.) 100 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des reinen Öls  $n$ -Oktan. Beide Spektren ohne Phasenkorrektur.

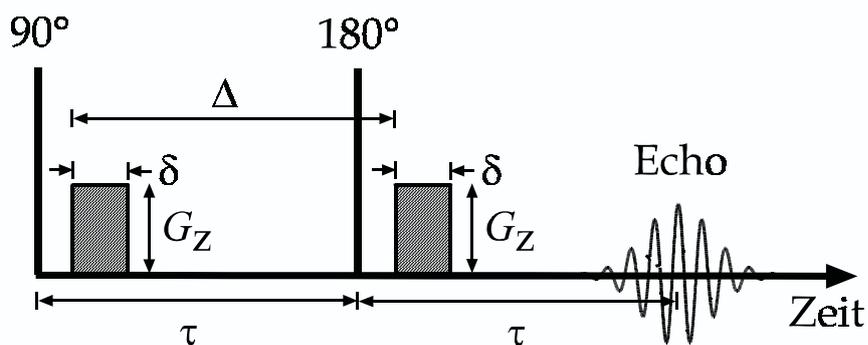
Die Spektren zeigen nicht die Feinstruktur (Multipletts) in den Peaks, wie man sie von Geräten mit höherer Frequenz und Auflösung gewohnt ist. Sie ist hier auch nicht erwünscht, da es bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten um die Verfolgung der Intensitätsänderung der Peaks geht, die für ein markantes Singulett besser zu verfolgen ist, als für ein breites Multiplett.

Durch die Verwendung eines Feldgradienten verschiebt sich der Akzent der Messungen. Während bei "normalen" NMR-Messungen ein möglichst homogenes Feld Ziel der Bemühungen ist, wird jetzt ein in Stärke und Dauer wohldefinierter Gradient eingesetzt. Abbildung 101 verdeutlicht diesen Unterschied, durch die Darstellung der Variation der *Larmor*-Frequenz  $\omega = \gamma B_0$  entlang der  $z$ -Achse.



**Abb. 101:** Larmor-Frequenzen  $\omega$  an verschiedenen Positionen innerhalb des Probenvolumens. Ohne Gradient (a)) ist das Magnetfeld homogen, d.h.  $\omega$  ist unabhängig vom Ort. Bei Anlegung eines Gradienten (b)) entlang der z-Achse ändert sich die jeweilige Larmor-Frequenz (aus [5]).

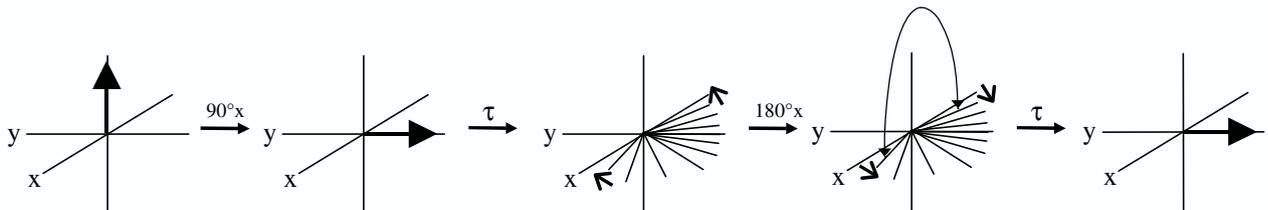
Die im Falle eines Gradienten (Fall b)) unterschiedlichen Werte für  $\omega$  sind die Basis für das nachfolgend beschriebene Experiment. Abb. 102 gibt schematisch die Pulssequenz eines  $^1\text{H}$ -PFGSE-NMR-Experiments nach *Stejskal et al.* [226] wieder. Es handelt sich um eine modifizierte Form eines *Hahn*-Spin-Echo-Experimentes, dem zwei Gradientenpulse wohldefinierter Gradientenstärke  $G_z$  und Gradientenpulsdauer  $\delta$  hinzugefügt wurden.



**Abb. 102:** Schematische Darstellung des PFGSE-NMR-Experiments. Die gezeigte *Stejskal-Tanner*-Spin-Echo-Pulssequenz [226] stellt eine Modifikation der *Hahn*-Spin-Echo-Pulsfolge dar. Die Proportionen der Zeitachse bezüglich  $\delta$  und  $\Delta$  entsprechen nicht denen im realen Experiment.

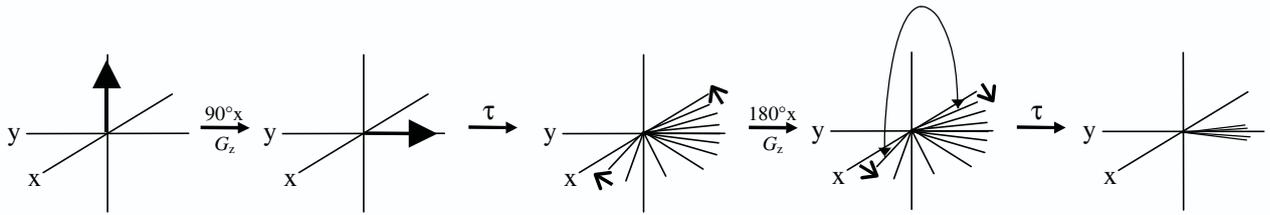
Eingeleitet wird das *Hahn*-Spin-Echo-Experiment durch einen  $90^\circ$ -Puls, der den Vektor der Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_{0,z}$  von der z-Achse parallel zum  $B_0$ -Feld in die  $x,y$ -Ebene kippt. Unmittelbar nach diesem r.f.-puls beginnt die transversa-

le Quermagnetisierung  $M_{xy}$  über zwei verschiedene Mechanismen zu relaxieren. Die direkte Rückkehr zur Magnetisierung in die  $z$ -Richtung erfolgt mit der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$ , die hier ohne weitere Bedeutung ist. Die transversale Relaxationszeit  $T_2$  beschreibt den Magnetisierungsverlust in der  $x,y$ -Ebene durch Spin-Spin-Relaxation; dieser Prozess wird auch Dephasierung genannt. Dabei ist  $T_1 > T_2$ , wobei  $T_1$  im Bereich einiger Sekunden liegt. Als Ursache für die Dephasierung kann man die verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Einzelspins in der  $x,y$ -Ebene anführen. Hierbei führt das Auseinanderlaufen der Einzelspins zu einem "Auffächern". Nach der Zeit  $\tau$  erfolgt ein  $180^\circ_x$ -Puls, mit dem die Refokussierung der Quermagnetisierung eingeleitet wird, indem die Einzelspins unter Beibehaltung ihrer Bewegungsrichtung um  $180^\circ$  gedreht werden. Die zusammenlaufenden Einzelspins erzeugen nach der Zeit  $2\tau$  ein Spin-Echo, das dem Experiment seinen Namen gibt.



**Abb.103:** Pulsesequenz als Vektordiagramm. Ohne Gradientenpuls erhält man eine vollständige Refokussierung.

Bis hierhin kann nur die normale Spin-Spin-Relaxation beobachtet werden, die für die Moleküldiffusion nicht sehr sensitiv ist. Diese Sensitivität wird durch die Modifikation nach *Stejskal-Tanner* mit Hilfe der zwei identischen Gradientenpulse eingeführt. Durch die Diffusion der Moleküle entlang der  $z$ -Achse während der Beobachtungszeit  $\Delta$  wird ein erheblicher Intensitätsverlust beobachtet, der über das normale  $T_2$ -Maß hinaus geht. Je schneller die Moleküle diffundieren, desto größer ist die Strecke bezüglich der  $z$ -Achse, die sie in der Zeit  $\Delta$  zwischen den Pulsen zurücklegen. Demnach hat der zweite Gradientenpuls einen anderen Effekt auf das Molekül als der erste, die Refokussierung ist unvollständig. Ursache hierfür ist die Änderung der *Larmor*-Frequenz  $\omega$  als Funktion des Ortes bei der Diffusion entlang der  $z$ -Achse (vgl. Abb.101).



**Abb. 104:** Pulssequenz als Vektordiagramm. Mit Gradientenpuls wird die Refokussierung unvollständig. Bedingt durch die Diffusion wird das Signal abgeschwächt.

Die Intensitätsabnahme des NMR-Signals wird durch

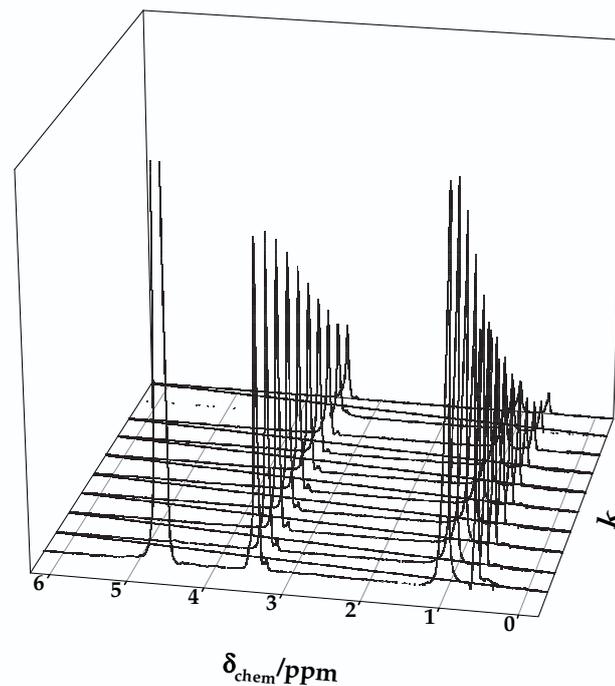
$$I(\delta, \Delta, G_z, \tau) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \cdot \exp\left(-\gamma^2 G_z^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D\right) \quad (89)$$

beschrieben [226].  $I(\delta, \Delta, G_z, \tau)$  ist die zum jeweiligen Zeitpunkt messbare Echointensität.  $I_0$  ist die Signalintensität zur Zeit  $t=0$ ,  $\tau$  die Zeitspanne zwischen den beiden r.f.-Pulsen,  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis ( $\gamma(^1\text{H})=26.7519 \cdot 10^7 \cdot \text{rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [227]),  $G_z$  die Stärke des Gradientenpulses,  $\delta$  die Dauer des Gradientenpulses,  $\Delta$  die Zeit zwischen den Gradientenpulsen, während derer die Moleküle diffundieren und  $D$  der gesuchte Diffusionskoeffizient. (89) kann vereinfacht werden, indem man die Zeit zwischen den Pulsen  $\tau$  konstant hält, so dass der erste Exponentialterm, der die  $T_2$ -Relaxation beschreibt, konstant bleibt und in  $I_0$  aufgenommen werden kann. Im zweiten Exponentialterm wurde während eines Experiments nur  $\delta$  inkrementell geändert, alle andere Größen wurden konstant gehalten. Somit kann (89) vereinfacht als

$$\ln \frac{I_{2\tau}}{I_0} = -k \cdot D \quad \text{mit} \quad k = \gamma^2 G_z^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) \quad (90)$$

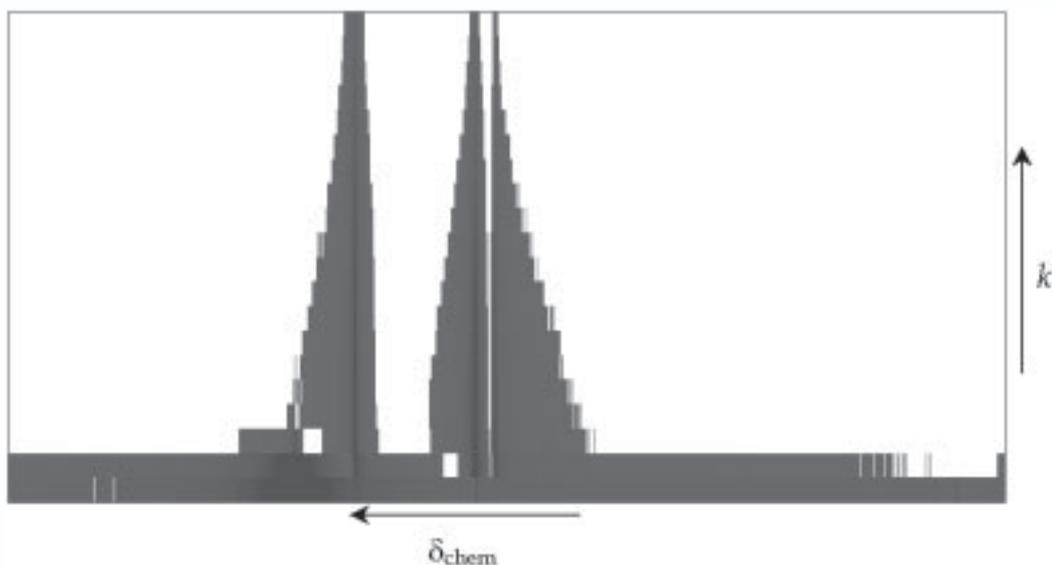
geschrieben werden.

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten  $D$  gelingt dann in einer einfachen Auftragung der Intensitätsabnahme gegen den Parameter  $k$  aus der Geradensteigung. Die Darstellung kann dreidimensional wie in Abb. 105 oder zweidimensional wie in Abb. 106 erfolgen.



**Abb. 105:** Dreidimensionale Darstellung eines PFGSE-NMR-Experiments.  $x$ -Achse: chemische Verschiebung,  $y$ -Achse: Parameter  $k$ ,  $z$ -Achse: Signalintensität.  $k$  wird durch Verlängerung der Pulsdauer  $\delta$  variiert. Mit  $k$  nehmen die Signalintensitäten der einzelnen Komponenten ab. Bei ca. 4.8 ppm findet sich das Signal von  $\text{H}_2\text{O}$ , bei ca. 3.5 ppm das Signal von  $\text{C}_{12}\text{E}_5$ , bei ca. 1 ppm das  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ -Signal.

In der zweidimensionalen Auftragung wird die dritte Dimension, d.h. die Signalintensität, durch die Verwendung unterschiedlicher Farben repräsentiert. Rote Farbe bedeutet eine schwache Intensität, blau/violett hohe Intensität. Abb. 106 stellt eine solche Projektion von Abb. 105 in die  $x,y$ -Ebene dar.



**Abb. 106:** Zweidimensionale Projektion des PFGSE-Experiments in Abb. 105 in die  $x,y$ -Ebene. Die Intensität wird durch die Farben wiedergegeben.

### 7.3.7.2 Präparation und Charakterisierung der NMR-Proben

Die NMR-Proben wurden in Lund jeweils frisch durch Verdünnen von Stammlösungen mit festem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  angesetzt. Die Proben wurden in kleine Schraubdeckelgläschen eingewogen und zwischen den Messungen im Kühlschrank bei ca.  $T=4$  °C aufbewahrt. Zur Charakterisierung stand ein doppelwandiges, wassergefülltes Becherglas mit einem Volumen von 2 l zur Verfügung, in dem die Proben an Kupferdrähten aufgehängt vollständig versenkt wurden. In der Doppelwand zirkulierte ebenfalls Wasser als Thermostatisierflüssigkeit unter Verwendung eines LAUDA RC6 Thermostaten; die Genauigkeit der Temperaturkontrolle lag bei  $\pm 0.05$  K (Hg-Thermometer). Mit Hilfe einer Magnetrührplatte ließen sich sowohl die Proben als auch das Wasser im Messbehälter rühren. Die Phasengrenzen wurden dann, wie weiter oben beschrieben, durch intervallweises Einschachteln der Temperatur bestimmt. Anschließend wurden jeweils ca. 200  $\mu$ l bzw. 400  $\mu$ l der Proben mit Hilfe einer *Eppendorf*-Pipette in Einweg-NMR-Röhrchen, Lichte Weite 0.5 cm (Typ 88500TT, Dr. Glaser AG, Basel, Schweiz) überführt. Die Proben im NMR-Röhrchen wurden dann mit einer *i*-Propanol/Trockeneis-Mischung eingefroren, und das offene Ende der Röhrchen durch Abschmelzen verschlossen. Unmittelbar vor dem Einsetzen der Proben in das NMR-Gerät wurde das Phasenverhalten der Proben im NMR-Röhrchen noch einmal überprüft. Die einphasige Probe wurde dann möglichst rasch in die spindelförmige Probenhalterung eingesetzt und im temperierten NMR-Gerät an einem Bindfaden versenkt. Dort verblieb die Probe für ca. 5-10 min zur Thermostatisierung. Anschließend wurde sie noch einmal kurz zur Überprüfung der Einphasigkeit herausgeholt. Nach weiteren 5 min Wartezeit wurde das Messprogramm gestartet.

### 7.3.7.3 Durchführung der Messungen

Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Mikroemulsionskomponenten Wasser, Alkan und nichtionisches Tensid stand in Lund ein 100 MHz-Spektrometer (DMX 100, Bruker, Deutschland) zur Verfügung. Da die betrachtete chemische Verschiebung der markanten  $^1\text{H}$ -Peaks der einzelnen Komponenten sehr unterschiedlich war, reicht diese Auflösung aus. Bei geringen Unterschieden in der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{chem}}$ , d.h. bei sehr eng benachbarten Signalen, wäre ein

Spektrometer mit höherer Frequenz (z.B. DMX 200) zur klaren Unterscheidung der Signale notwendig gewesen. Das DMX 100 wurde für die Selbstdiffusionsexperimente mit einem Feldgradientenmesskopf ausgestattet, der eine maximale Magnetfeldstärke von 2.71 T/m bei einer Stromstärke von 40 A liefert. Die anliegende Feldstärke kann am DMX 100 nur manuell in 14 Schritten von 0.0295 T·m<sup>-1</sup> bis 2.71 T·m<sup>-1</sup> geregelt werden [228]. Die akquirierten Rohdaten werden auf einer SGI-Workstation (SILICON GRAPHICS INDY MIPS R4600) gespeichert und mit dem UNIX-basierten XWIN-NMR-Softwarepaket [229] in der Frequenzdomäne ausgewertet. Zur Auswertung und Spektrenbearbeitung außerhalb der UNIX-Plattform wurde das Softwarepaket MESTRE-C [229a] verwendet.

Zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten vom Öl und Tensid wurden Feldgradienten von  $0.118 \text{ T}\cdot\text{m}^{-1} \leq G_z \leq 0.672 \text{ T}\cdot\text{m}^{-1}$  angelegt. Die für die Diffusion zwischen den Pulsen zur Verfügung stehende Zeit  $\Delta$  betrug im Regelfall  $\Delta = 100 \text{ ms}$ . Während eines NMR-Experiments wurde als einziger Parameter die Gradientenpulsdauer  $\delta$  variiert, meist in 20 oder 40 äquidistanten Schritten von  $\delta = 1 \text{ ms}$  zu  $\delta = 20 \text{ ms}$ . Die Diffusion von Wasser wurde jeweils unmittelbar davor oder danach mit einer anderen Messprozedur ermittelt. Dies ist erforderlich, da bei den oben beschriebenen Bedingungen das schnell diffundierende Wasser schon nach 3-4 Schritten "weggepult" ist. Es muss deshalb bei einem sehr schwachen  $G_z = 0.0295 \text{ T}\cdot\text{m}^{-1}$  gemessen werden, gleichzeitig wird die Zeit zwischen den Pulsen auf  $\Delta = 500 \text{ ms}$  vergrößert und  $\delta$  in 20 Schritten von  $\delta = 0.5 \text{ ms}$  auf  $\delta = 10 \text{ ms}$  gesteigert. Auf diese Weise ergibt sich aus der Betrachtung des Intensitätsabfalls bei der jeweiligen chemischen Verschiebung der 20 – 40 eindimensionalen NMR-Spektren ein 2D-Spektrum.

Der in Lund vorhandene Aufbau ermöglicht die temperaturabhängige Aufnahme von NMR-Spektren. Der Teil des Spektrometers, in dem sich die Probe während der Messung befindet, wird durch das Wechselspiel eines Heiz- und eines Kühlgebläses thermostatisiert. Dazu wird von unten warme Luft mit  $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$  auf das Probenröhrchen geblasen, von der Seite kalte Luft mit  $T=-5 \text{ }^\circ\text{C}$  in jeweils veränderlichen Anteilen. Die Genauigkeit dieser Methode liegt bei ca.  $\pm 0.1 \text{ K}$  und wurde durch ein Thermoelement überprüft, das anstelle der Probe im NMR-Gerät versenkt wurde.

Naheliegenderweise kann diese Art der Probesthermostatisierung einen Temperaturgradienten und damit auch Konvektion in der Probe erzeugen [230,231].

Am Diffusionsmesskopf erfolgte mit Hilfe von 3 Stäbchen die  $x,y,z$ -Positionierung der Probe relativ zu den Magnetfeldachsen, das sogenannte *shimming*: dazu werden bei laufender Aufnahme des *Free Induction Decay* (FID) die Positionen bis zu einem maximalen Wert des FID-Integral variiert. Diese Prozedur kann abgekürzt werden oder ganz entfallen, wenn alle Proben einer Messreihe nahezu das gleiche Volumen und die gleiche Füllhöhe im NMR-Röhrchen haben bzw. immer an der gleichen Spindelposition sitzen.

## 7.4 Relaxationskinetische Methoden

Die grundlegende Idee relaxationskinetischer Untersuchungen ist, eine Variable zu identifizieren, deren Änderung sich relativ schnell und wohldefiniert durchführen lässt. Das zu untersuchende System reagiert mit einer gewissen Trägheit auf diese Änderung, und relaxiert von der alten in die neue Gleichgewichtslage durch die Änderung einer charakteristischen Eigenschaft, die man verfolgen kann. Im Folgenden werden dazu einige Möglichkeiten vorgestellt.

### 7.4.1 Temperatursprungexperimente

Das Prinzip der in dieser Arbeit benutzten Temperatursprunganlage basiert darauf, dass durch die Entladung eines Kondensators durch die in der Messzelle befindliche Probenlösung eine sprunghafte Temperaturerhöhung in der Probe erzeugt wird. Damit wird die Gleichgewichtslage des Systems verschoben. Der Relaxationsprozess wird durch die zeit- und winkelabhängige Messung des Streulichts verfolgt.

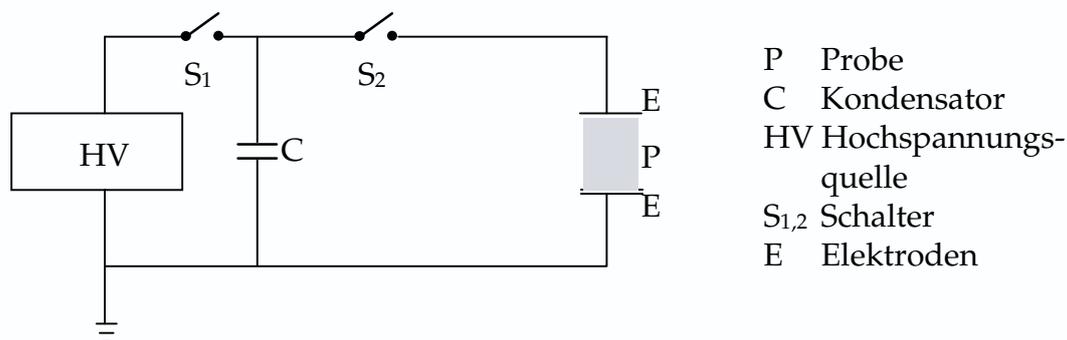
#### 7.4.1.1 Aufbau der Temperatursprunganlage

Die Temperatursprunganlage besteht im Wesentlichen aus den folgenden Elementen: Der Hochspannungsentladeeinheit zur Erzeugung des Temperatursprungs, der optischen Einheit zur Detektion des Streulichts und einer thermostatisierbaren Messzelle.

### 7.4.1.1.1 Hochspannungsentladeeinheit

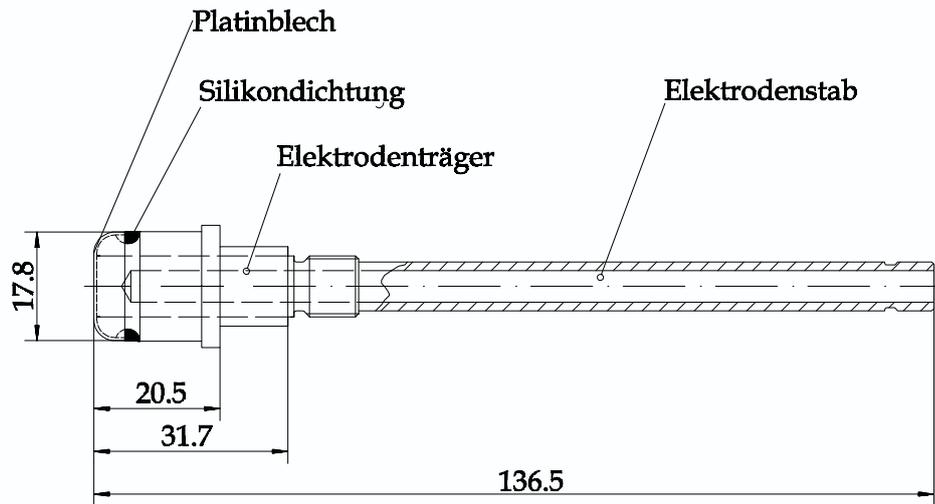
Der Temperatursprung wird mittels einer Hochspannungsentladung eines Kondensators durch die in der Messzelle befindliche Probe P erzeugt. Die Speicherung der elektrischen Energie übernimmt ein Kondensator C der Kapazität  $C = 10 \text{ nF}$ , der von einer Hochspannungsquelle HV aufgeladen wird (siehe Abb. 107). Die Amplitude des Temperatursprunges kann durch die Veränderung der am Kondensator anliegenden Spannung gesteuert werden. Dabei sind für Temperatursprünge von  $\Delta T = 0.05 \text{ K}$  bis  $\Delta T = 0.85 \text{ K}$  Spannungen von  $U_{cap} = 2.5 \text{ kV}$  bis  $U_{cap} = 11 \text{ kV}$  erforderlich. Die genaue Abhängigkeit wird durch Kalibrierung bestimmt.

Nach dem die Hochspannungsquelle den Kondensator geladen hat, wird die leitende Verbindung durch Öffnen von  $S_1$  unterbrochen. Zur Abgabe der im Kondensator gespeicherten Energie wird durch eine pneumatische Vorrichtung der Schalter  $S_2$  durch Annäherung der Elektroden geschlossen, so dass der Kondensator C über die Messzelle entladen wird.



**Abb. 107:** schematischer Aufbau der Temperatursprunganlage (Hochspannungsentladeeinheit). Durch die Verkürzung einer Funkenstrecke wird der Schalter  $S_2$  geschlossen, der Kondensator C entlädt die gespeicherte Energie durch die Messzelle mit der Probe P.

Wie in Abb. 108 gezeigt, bestehen die Elektroden aus Pt-Bleichen, die auf einen Messingträger gelötet sind. Somit haben die Proben nur zum Edelmetall Platin Kontakt. Dadurch können Zersetzungsreaktionen ausgeschlossen werden, die bei unedlen oder reaktiven Oberflächen auftreten können.



**Abb. 108:** Aufbau der Elektroden der Temperatursprunganlage. Über den Messingstab ist im vorderen Teil ein Pt-Blech getrieben. In die obere Elektrode ist zusätzlich ein Thermistor integriert.

Die Höhe eines Temperatursprunges in der Messzelle kann durch die Beziehung

$$\Delta T = \frac{C \cdot U_{cap}^2}{2 \cdot \rho \cdot C_{p,s} \cdot V_{eff}} \equiv a \cdot U_{cap}^2 \quad (91)$$

mit  $C$  Kapazität des Kondensators (hier 10nF)

$U_{cap}$  am Kondensator abfallende Spannung (hier 2.5-11kV)

$\rho$  Dichte der Mischung

$C_{p,s}$  spezifische, isobare Wärmekapazität

$V_{eff}$  für den Entladevorgang aktives Zellvolumen

$a$  Apparatkonstante

berechnet werden [212,232,233].

Die charakteristische Aufheizzeit  $\tau_h$  hängt, vom experimentellen Standpunkt aus gesehen, im wesentlichen vom Gesamtwiderstand der Zelle incl. Lösung  $R_{Zelle}$

$$\tau_h = \frac{R_{Zelle} \cdot C}{2} \quad (92)$$

ab. Mit einem typischen Zellenwiderstand von  $R_{Zelle} \leq 2 \text{ k}\Omega$  und einer festgelegten

Kondensatorkapazität  $C=10$  nF ergibt sich damit eine Aufheizzeit von  $\tau_h \leq 1$   $\mu$ s. Damit können Relaxationsprozesse in Mikroemulsionssystemen untersucht werden, die um etwa eine Größenordnung über der Aufheizzeit liegen, d.h.  $\tau_h \cdot 10 \leq \tau$ . Ansonsten ist eine Unterscheidung der zwei Prozesse, d.h.  $\tau$  von  $\tau_h$  nicht mehr möglich.

#### 7.4.1.1.2 Bestimmung der Zellkonstanten der Temperatursprunganlage

Zur Bestimmung der Zellgeometrie und der exakten Leitfähigkeit der Proben ist eine Messung der Zellkonstanten  $L/a$  der Messzelle erforderlich. Zur Ermittlung von  $L/a$  ( $L$  = Abstand der Elektroden,  $a$  = Elektrodenfläche) wurden KCl-Lösungen verschiedener Konzentration (hier z.B.  $c_{\text{KCl}}^{(1)} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und  $c_{\text{KCl}}^{(2)} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) verwendet, und der *Ohm'sche* Widerstand  $R$  der Anordnung mittels einer Brückenschaltung nach *Wheatstone* gemessen. Dabei ist  $R$  umgekehrt proportional zur spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$  der KCl-Lösung:

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{L}{a} \quad (93)$$

$\kappa$  ist die Gesamtleitfähigkeit der KCl-Lösungen und setzt sich aus den spezifischen Leitfähigkeiten von Wasser  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$  und KCl  $\kappa_{\text{KCl}}$  zusammen. Somit gilt:

$$\text{Konzentration 1: } \frac{1}{R^{(1)}} = (\kappa_{\text{KCl}}^{(1)} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \frac{a}{L} \quad (94)$$

$$\text{Konzentration 2: } \frac{1}{R^{(2)}} = (\kappa_{\text{KCl}}^{(2)} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \frac{a}{L} \quad (95)$$

Die spezifische Leitfähigkeit ergibt sich aus der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  und der betreffenden Konzentration  $c^{(i)}$ :

$$\kappa = \Lambda \cdot c^{(i)} \quad (96)$$

Zur Beschreibung der Äquivalentleitfähigkeit von wässrigen KCl-Lösungen bei 25 °C mit Konzentrationen unter  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  wurde die empirische Beziehung (97) nach *Justice* [234]

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^+} = 149.89 - 94.87 \cdot \sqrt{\frac{c^{(i)}}{c^+}} + 58.63 \cdot \frac{c^{(i)}}{c^+} \cdot \log \frac{c^{(i)}}{c^+} + 229 \cdot \frac{c^{(i)}}{c^+} - 264.3 \cdot \left( \frac{c^{(i)}}{c^+} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (97)$$

mit  $\Lambda^+ = 1 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $c^+ = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

herangezogen.

Durch die Messung von zwei verschiedenen konzentrierten KCl-Lösungen ist der Formfaktor der Messzelle durch

$$\frac{L}{a} = \frac{\kappa_{KCl}^{(1)} - \kappa_{KCl}^{(2)}}{(R^{(1)})^{-1} - (R^{(2)})^{-1}} \quad (98)$$

bestimmbar.

Aus den in Tab. 12 gezeigten Leitfähigkeiten und Widerständen von vier verschiedenen konzentrierten KCl-Lösungen ergibt sich ein mittlerer Wert für die Zellkonstante von

$$\frac{L}{a} = (2.37 \pm 0.04) \text{ cm}^{-1}.$$

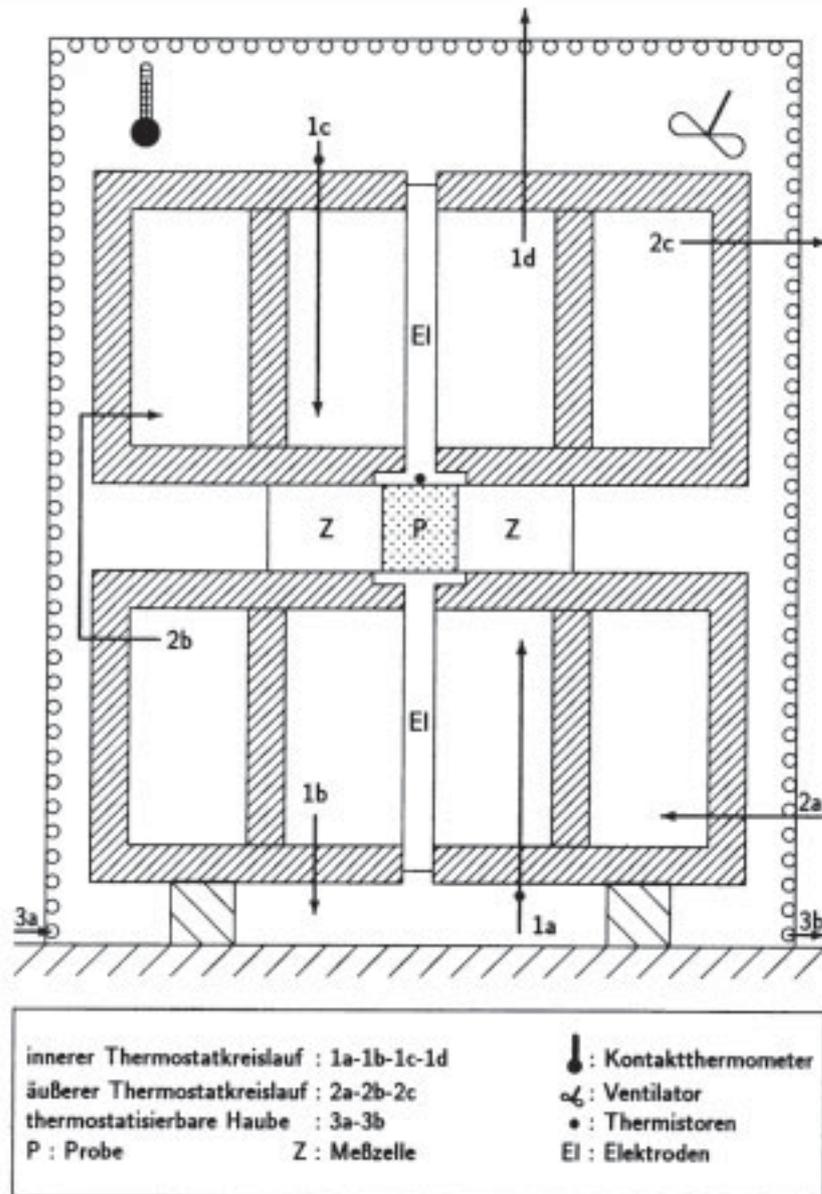
**Tab. 12:** Ermittlung der Zellkonstante der Temperatursprunganlage aus Leitfähigkeitsmessungen.

$\frac{c_{KCl}^{(i)}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 10^{-4}}$	$\frac{\Lambda}{\Lambda^+}$	$\frac{\kappa}{\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 10^{-5}}$	$\frac{R}{\Omega}$	$\frac{L}{a}$ $\text{cm}^{-1}$		
1.0005	148.9402	1.4901	138300			
10.005	146.9340	14.701	15925	2.3776		
40.005	144.1767	57.671	4031	2.3326	2.3192	
100.05	141.2561	141.000	1683	2.3812	2.3816	2.4151

### 7.4.1.1.3 Thermostatisierung

Da das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden, und insbesondere das der L<sub>3</sub>-Phase, stark temperaturabhängig ist, muss eine Thermostatisierung der Zelle bzw. der Probe mit einer Genauigkeit von mindestens  $\pm 0.02$  °C gewährleistet werden. Dies geschieht durch zwei getrennte Thermostatisierkreisläufen, wie in Abb. 109 gezeigt. Der Zellblock selber wird durch das Transformatoröl temperiert, das durch einen inneren (1a→1b→1c→1d) und dann durch einen äußeren (2a→2b→2c) Kreislauf fließt. Um den Messblock ist eine isolierende Haube gebaut; der Luftraum unter der Haube wird durch den zweiten Kreislauf (3a→3b), der mit Wasser/Diethylenglykol betrieben wird, bei konstanter Temperatur gehalten, die in etwa der Messtemperatur entspricht.

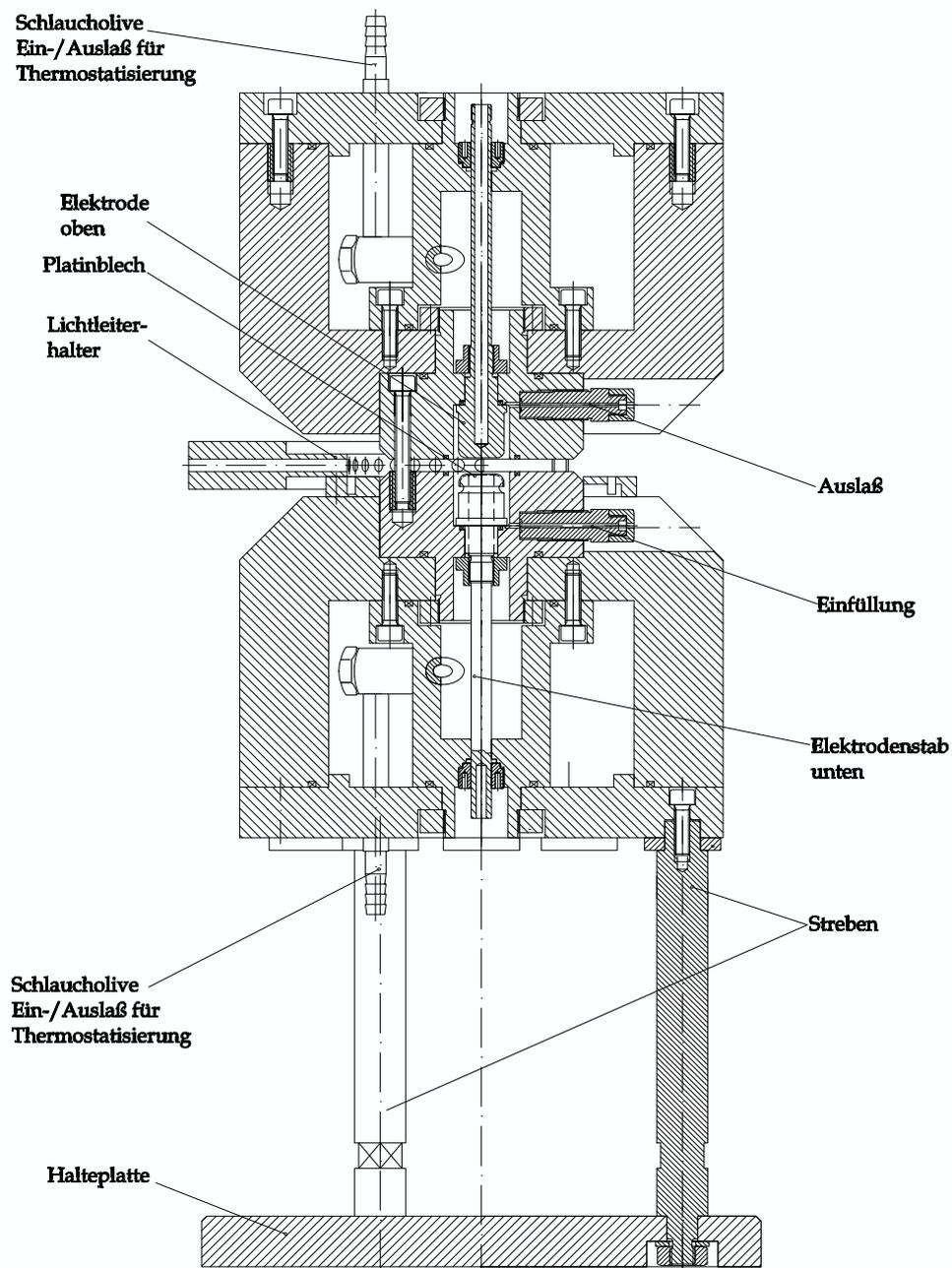
Hierdurch lässt sich die Temperatursprunganlage mit einer Genauigkeit von  $\Delta T = \pm 0.01$  K temperieren. Dies ist bemerkenswert, da an die untere Elektrode (vgl. Abb. 110) der Kondensator mit einem fingerdicken Kupferkabel angeschlossen ist. Dieser, die Wärme gut leitende Teil des Aufbaus, strebt, da er Raumtemperatur hat, einen Wärmeaustausch mit der Messzelle an. Die Temperatur der Messzelle liegt dabei in der Regel nicht bei Raumtemperatur; bei den hier untersuchten Mikroemulsionsproben liegt sie zumeist deutlich darüber. Ohne ausreichende Thermostatisierung würde die Temperatur also nach unten abweichen und sich die Probe irreversibel von  $L_3 \rightarrow L_3 + L_\alpha$  entmischen.



**Abb. 109:** Thermostatisierung des Messblocks (Schema) nach *Beckmann* [212]. Der innere und der äußere Thermostatkreislauf sind mit Transformatoröl gefüllt, zur Thermostatisierung der Haube wird ein Wasser / Diethylenglykol-Gemisch verwendet.

Zur Bestimmung der Temperatur in der Messzelle wird der Widerstand des in die obere Elektrode eingearbeiteten Thermistors (s. Abb. 108) mit Hilfe einer *Wheatstone*'schen Brücke abgeglichen. Mittels einer bekannten Kalibrierfunktion kann die Temperatur in der Messzelle somit auf  $\Delta T = \pm 0.01$  K bestimmt werden.

## 7.4.1.1.4 Aufbau des Messblocks



**Abb. 110:** Aufbau der Messzelle der Temperatursprunganlage (Seitenansicht).

Eine Seitenansicht der Messzelle ist in Abb. 110 dargestellt. Die Probe wird durch die tiefer als der Auslass liegende Einfüllöffnung in die Messzelle gegeben, bis sie den ganzen Probenraum um die Elektroden ausfüllt. An die untere Elektrode wird über ein dickes Kupferkabel der Kondensator, an die obere das Erdungskabel angeschlossen. Die im Schnitt um die Elektrode angedeuteten Hohlräume nehmen die Thermostatisierflüssigkeit auf.

#### 7.4.1.1.5 Optischer Aufbau - Detektion

Die "Reaktion" der Mikroemulsion auf die Störung der Gleichgewichtslage durch den Temperatursprung wird mit Hilfe der Veränderung der Lichtstreuintensität als Funktion der Zeit untersucht. Als Lichtquelle wird hierbei ein "Millenia II"-Laser der Firma SPECTRA-PHYSICS GmbH (Darmstadt, Deutschland) verwendet. Es handelt sich um einen continuous-wave Diodenlaser, der sichtbares Licht der Wellenlänge  $\lambda = 532 \text{ nm}$  (grün) mit einer Leistung von 0.2 - 2 W emittiert.

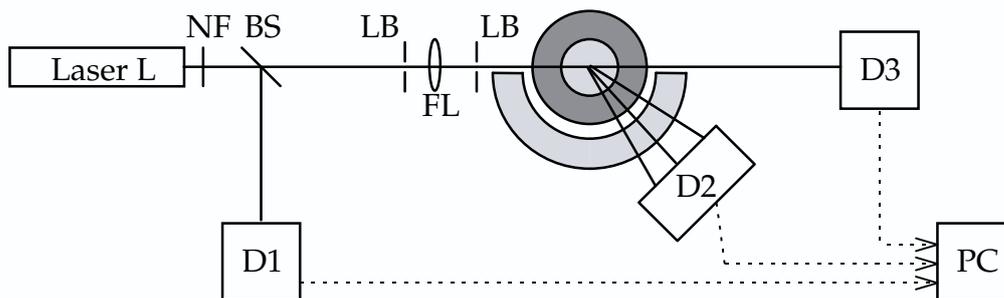
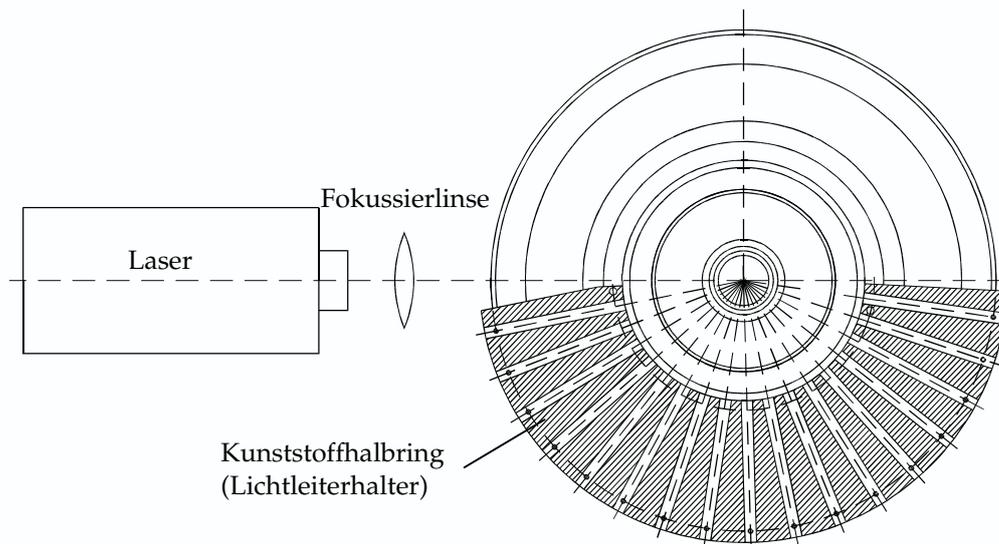


Abb. 111: Aufbau der Temperatursprunganlage (optische Einheit).

Der von der Laserlichtquelle emittierte Lichtstrahl trifft auf den Strahlteiler (*Beamsplitter*) BS, an dem ein Teil des Lichts im  $90^\circ$ -Winkel abgelenkt und von der Photodiode D1 registriert wird. Dies ist die Referenzintensität  $I_{ref}$ , die proportional zur Laserintensität  $I_0$  ist. Somit können Schwankungen der Laserintensität ermittelt werden. Bei Bedarf (z. B. bei der Befüllung der Anlage) kann der Strahl durch einen Neutralfilter NF (optische Dichte OD 3.0) abgeschwächt werden. Der Hauptteil des Strahls läuft anschließend durch eine Fokussiereinheit, die aus zwei Lochblenden LB und der Fokussierlinse FL besteht. Durch die Lochblende werden störende Reflexe ausgeblendet. Die Linse fokussiert den Laserstrahl in der Probenzelle so, dass an der die Transmission  $I_{trans}$  registrierende Photodiode D3 der Lichtstrahl kreisförmig ist und den Detektionsbereich gleichmäßig ausleuchtet. Dabei minimiert die verwendete Linse die Zylinderlinsenwirkung der Quarzglasprobenzelle.

Die Messsignale der Photodioden D1 und D3 sowie die der bis zu 5 Photomultiplier (D2) werden zusammen mit dem von der Hochspannungsquelle ausgesendeten *trigger*-Signal über ein Karteninterface von einem PC (Pentium PCU) aufgezeichnet.

Um die zeitliche Änderung der Intensität des gestreuten Lichts bei verschiedenen Winkeln und das transmittierte Licht messen zu können, wurde um den Messzellenblock ein Kunststoffhalbring mit Bohrungen bei den entsprechenden Winkeln angebracht. Wie die nachfolgende Abb. 112 zeigt, können dadurch Lichtleiter in geeigneter Weise an die Messzelle herangeführt werden.



**Abb. 112:** Aufbau der Temperatursprunganlage (optische Einheit, Halbringhalterung für Lichtleiter).

Durch die Lichtleiter wird das gestreute Licht zu insgesamt 5 Photomultipliern geleitet (2 x Typ DIA-PMF, Seriennr. 0042 und 0049, Firma Dialog, Düsseldorf, im folgenden als "Dialog 42" bzw. "Dialog 49" bezeichnet; sowie 3 x Typ H5784-01, Firma Hamamatsu, Herrsching a. Ammersee, im folgenden als "Hamamatsu PM1", "...PM2" bzw. "...PM3" bezeichnet), wo das Streulicht unter 5 verschiedenen Winkeln detektiert wird. Die Empfindlichkeiten der Photomultiplier sind einzeln und von einander unabhängig regelbar. Dialog 42 und Dialog 49 haben feste Einrastpositionen, d.h. es können zwischen 1 und 12 Verstärkerkaskaden („Dynoden“) als Empfindlichkeiten gewählt werden. Bei PM1, PM2 und PM3 ist die Empfindlichkeit stufenlos über ein Potentiometer regulierbar.

Wenn nicht ausdrücklich anders spezifiziert gilt die folgende Zuordnung der Photomultiplier zu den Winkeln  $\theta$ :

**Tab. 13:** Zuordnung der Photomultiplier zu den Winkeln.

Detektor	$\theta/^\circ$
Dialog 42	40
Dialog 49	90
Hamamatsu PM1	120
Hamamatsu PM2	140
Hamamatsu PM3	60

#### 7.4.1.1.6 Datenerfassung

Die aus den Streulichtmessungen erhaltenen Daten können mit zwei unterschiedlichen AD-Karten aufgezeichnet werden, abhängig davon, in welchem zeitlichen Auflösungsbereich die zu bestimmende Relaxationszeit liegt. Für Prozesse mit  $1 \text{ ms} \leq \tau$  werden die Daten mit einer kommerziellen Karte des Typ BMC PC-20 der Firma Conrad (Hirschau, Deutschland) aufgezeichnet. Es handelt sich um eine 12 bit-AD-Karte, die die analogen Spannungssignale in digitale Informationen umwandelt. Die Karte verarbeitet Spannungen zwischen max. +10 V und -10 V bei einer maximalen Auflösung von 20  $\mu\text{s}$ . Sie ist in einen PC mit Pentium-CPU eingebaut. Im Zeitbereich  $\tau \leq 1 \text{ s}$  wird eine AD-Karte des Typs NuDAQ PCI-9812 (ADLink Technology Inc., USA) benutzt. Während die erstbeschriebene Karte durch die maximale Auflösung von 20  $\mu\text{s}$  zu schnellen Prozessen hin begrenzt ist, aber ihre 1024 Datenpunkte über ein beliebig langes Zeitintervall verteilen kann, ist die zweitbeschriebene Karte durch ihre maximale Aufzeichnungsdauer von ca. 1 s zu langsamen Zeiten hin limitiert.

Mit den beschriebenen AD-Karten werden die von den Photomultipliern gelieferten Spannungen, die ein Maß für die Streulichtintensitäten  $I_S$  sind, sowie  $I_{ref}$  und  $I_{trans}$  aufgezeichnet. Den Messdaten wird von den Karten eine Zeitachse zugefügt und als ASCII-Datei gespeichert.

Um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern, werden die Spannungssignale der Photomultiplier vor der Aufzeichnung noch durch einen Filter (rise-time-Filter) geglättet. Dieser überlagert zur Verringerung des Rauschens das verrauschte Signal mit einer exponentiell abfallenden Dämpfungsfunktion mit variabler Zeitkonstante.

Um die Aufzeichnung der Relaxationskurven zu starten verwendet man den durch das pneumatische Auslösen der Entladung gesendeten Impuls (*trigger*-Impuls) vom Kondensator. Dieser Impuls definiert den exakten Beginn des Temperatursprungs. Man setzt zur Ermittlung von  $I_0$ , der Streulichtintensität vor dem Sprung, einen *pre-trigger*-Zeitraum fest (üblicherweise 25%), in dem die gemessenen Streulichtintensitäten in einem kurzen Zeitraum vor dem Temperatursprung vom Rechner registriert werden. Allerdings ist der vom Kondensator ausgehende Puls sehr kurz ( $<10 \mu\text{s}$ ) und kann von der verwendeten BMC PC-20 12 bit-AD-Karte nicht direkt registriert werden. Deshalb wird ein Pulsgeber (Tektronix Typ 114, Portland, USA) zwischengeschaltet, der durch den kurzen Puls zur Abgabe eines 1 ms breiten Rechtecksignals angeregt wird. Dessen positive (ansteigende) Flanke kann von der Karte dann als *trigger*-Signal registriert werden.

#### 7.4.1.2 Durchführung von Temperatursprungexperimenten

Im folgenden werden die zur Durchführung und Auswertung notwendigen Kalibriermessungen und der prinzipielle Ablauf einer Messung dargestellt.

##### 7.4.1.2.1 Befüllung der Anlage

Die zu vermessenden Proben müssen homogen aus dem im Glasbecken thermostatisierten Probenröhrchen in die vortemperierte Temperatursprunganlage werden. Dazu zieht man die einphasige Probe mit einer vorthermostatisierten Einwegspritze mit einem TEFLON-Schlauch auf und injiziert sie zügig und blasenfrei in den Messblock. Das blasenfreie und homogene Einfüllen kann mit Hilfe des auf einen Schirm projizierten Streumusters des durch die Probenzelle transmittierten abgeschwächten Laserlichts überprüft werden. Erhält man ein kleines punktförmiges Streumuster, ist die Probe vorschriftsmäßig eingefüllt, bei einem weiten, fluktuierenden Streumuster hat sich die Probe entmischt oder Luftblasen befinden sich im Strahlengang. In diesen Fällen muss die Anlage gründlich mit Aceton (250ml), Wasser (5l) und Aceton (250ml) gespült, getrocknet und neu befüllt werden.

##### 7.4.1.2.2 Kalibrierung der Höhe eines Temperatursprunges

Die Kalibrierung soll die Zuordnung einer am Kondensator anliegenden Hochspannung  $U$  zu einer Sprunghöhe  $\Delta T$  ermöglichen.

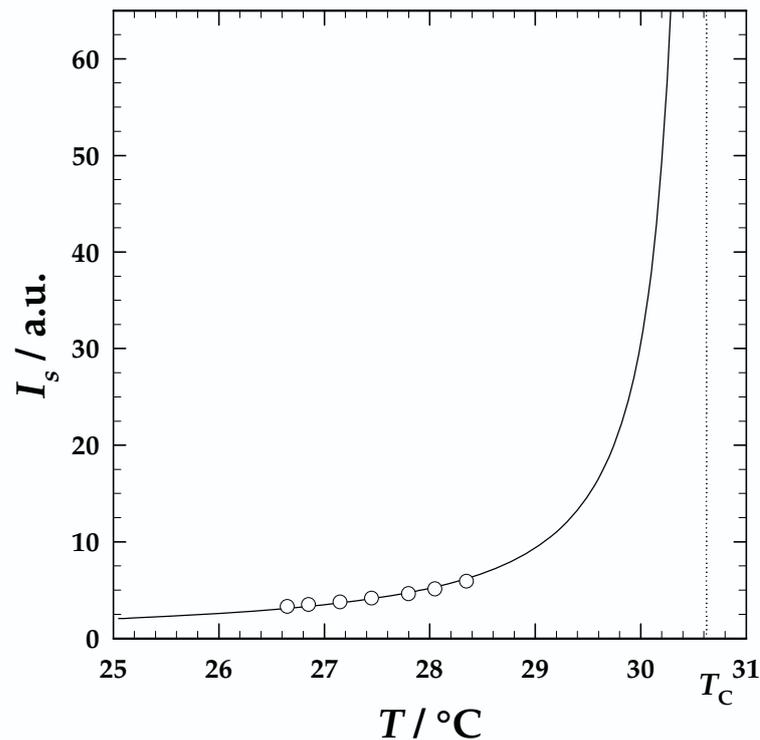
Zur Kalibrierung der Temperatursprunganlage wurden zunächst Gemische aus 2,6-Dimethylpyridin und 0.1 n NaCl-Lösung verwendet. Dieses quasi-binäre System 2,6-Dimethylpyridin – H<sub>2</sub>O/NaCl zeigt eine geschlossene Mischungslücke. Statt reinem Wasser wurde eine wässrige 0.1 n NaCl-Lösung verwendet, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu erreichen. Dadurch ändert sich das Phasenverhalten des reinen binären Systems 2,6-Dimethylpyridin - Wasser in der Weise, dass die Entmischungstemperaturen sinken [22,35]. Das genannte System wurde unter anderem ausgewählt, weil es in Dichte und abgeschätzter Wärmekapazität einer typischen, verdünnten Mikroemulsionsprobe entspricht, allerdings einfacher zu handhaben und deutlich preiswerter ist.

Um einen starken Anstieg der Streulichtintensität detektieren zu können, wurden Proben mit annähernd kritischer Zusammensetzung verwendet. Die Temperaturabhängigkeit der Streulichtintensität bei Annäherung an einen kritischen Punkt wird durch kritische Skalengesetze der Form

$$I_s = I_0 \cdot \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^{-\gamma} \quad (99)$$

beschrieben [235]. Dabei ist  $\gamma = 1.23$  der kritische Exponent. Demnach divergiert die Streulichtintensität bei Annäherung an den kritischen Punkt. Es ist deshalb sinnvoll, die Kalibriermessungen mit ausreichendem Abstand (mindestens 1 K, maximal 4 K) vom kritischen Punkt durchzuführen, da sich ansonsten ungenaue Temperaturablesungen bei der Zuordnung der dann stark temperaturabhängigen Streulichtintensität bemerkbar machen.

Abb. 113 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Streulichtintensität einer Probe 2,6-Dimethylpyridin – H<sub>2</sub>O/NaCl mit kritischer Zusammensetzung. Dies entspricht einem Molenbruch von  $X_{Lutidin} = 0.064$  bzw. Massenbruch  $Y_{Lutidin} = 0.298$  und einer kritischen Temperatur von  $T_c = 30.60$  °C.



**Abb. 113:** Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Streulichtintensität einer Probe für 2,6-Dimethylpyridin – H<sub>2</sub>O/NaCl mit kritischer Zusammensetzung ( $X_{Lutidin} = 0.064$ ) bei Annäherung an die Phasengrenze  $T_C = 30.60$  °C. Eingezeichnet sind Messwerte, die durchgezogene Linie beschreibt den nach Gl. (99) berechneten theoretischen Verlauf [75].

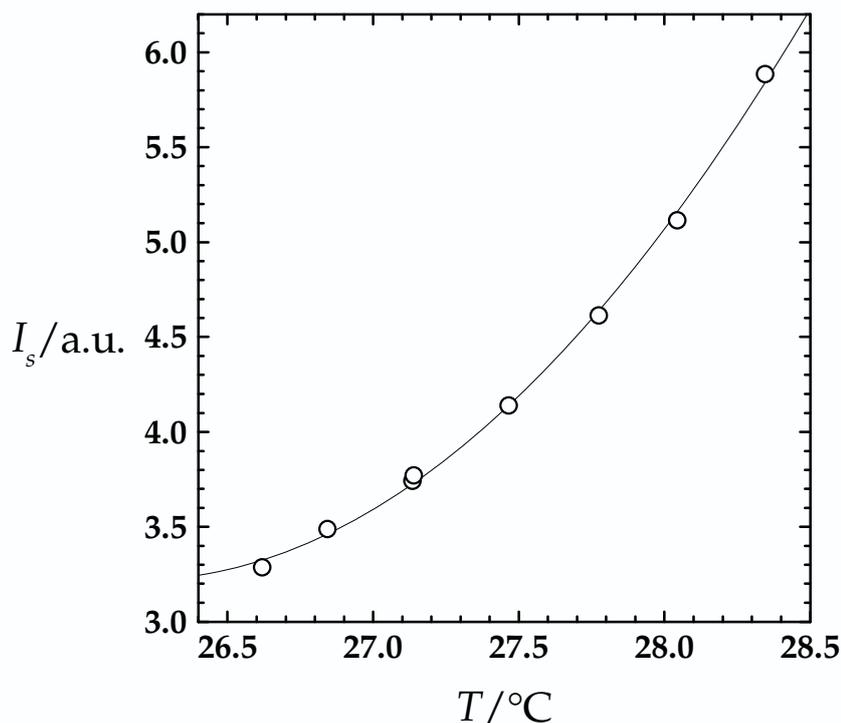
Bei den hier untersuchten Mikroemulsionsproben mit nichtkritischer Zusammensetzung wird die Zunahme der Streulichtintensität mit der Temperatur durch die Annäherung an die Spinodale bestimmt. Mit

$$I_s = I_0 \cdot \left( \frac{T_{spin} - T}{T_{spin}} \right)^{-\gamma} \quad (100)$$

gilt eine zu Gleichung (99) analoge Beschreibung.

Die Kalibrierung der Temperatursprunghöhen, die eine Korrelation von eingestellter Spannung am Kondensator  $U_{cap}$  und Sprunghöhe  $\Delta T$  liefern soll, wurde folgendermaßen durchgeführt:

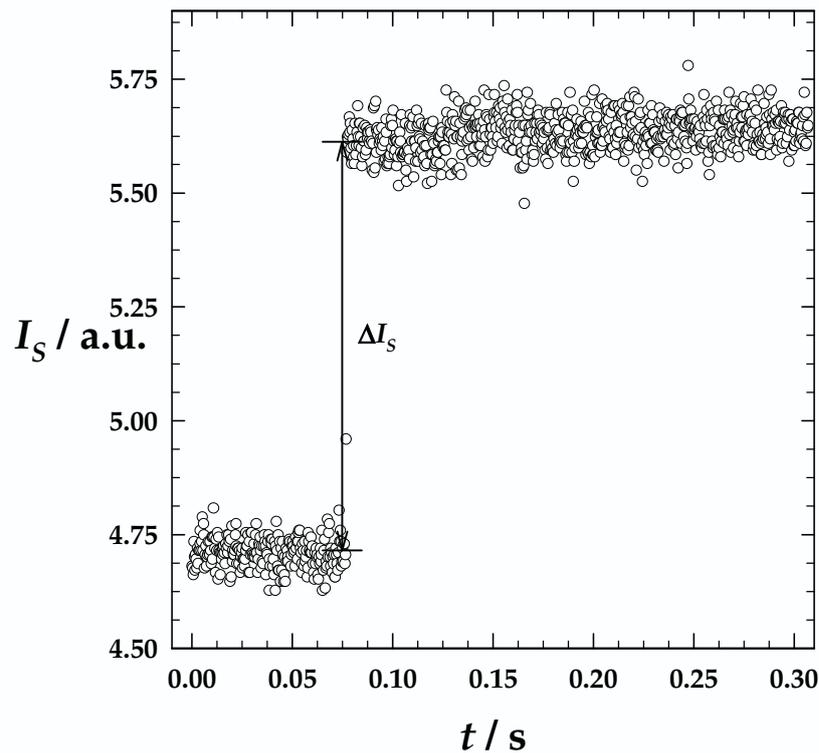
Die statische Streulichtintensität wurde, bei einer festen Empfindlichkeit der Photomultiplier und wohldefinierter Temperatur, für 10 s gemessen. Abb. 114 zeigt die erhaltene Temperaturabhängigkeit der Lichtstreuintensität.



**Abb. 114:** Temperaturabhängigkeit der statischen Streulichtintensität für 2,6-Dimethylpyridin –  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$  bei kritischer Zusammensetzung ( $X_{\text{Lutidin}} = 0.064$ ). Diese Abbildung stellt eine Ausschnittsvergrößerung im Bereich der Messwerte von Abb. 113 dar. In diesem Bereich kann die Zunahme der statischen Streulichtintensität bei Annäherung an den kritischen Punkt auch durch eine kubische Anpassung beschrieben werden [75].

Anschließend wurden drei bis fünf Temperatursprünge bei gleicher Spannung  $U_{\text{cap}}$  des Kondensators aufgenommen. Zwischen den Temperatursprüngen wurde so lange gewartet, bis die Temperatur wieder den Ausgangswert erreicht hatte. Danach wurden bei erhöhter Spannung erneut drei bis fünf Temperatursprünge durchgeführt. Die angelegten Spannungen lagen zwischen 3 kV und 11 kV. Hiernach wurde die Temperatur der Messzelle um ca. 0.2 K erhöht und das Messprogramm erneut durchlaufen.

Der Habitus eines typischen Temperatursprunges am System 2,6-Dimethylpyridin –  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$  stellte sich wie in Abb. 115 dar:



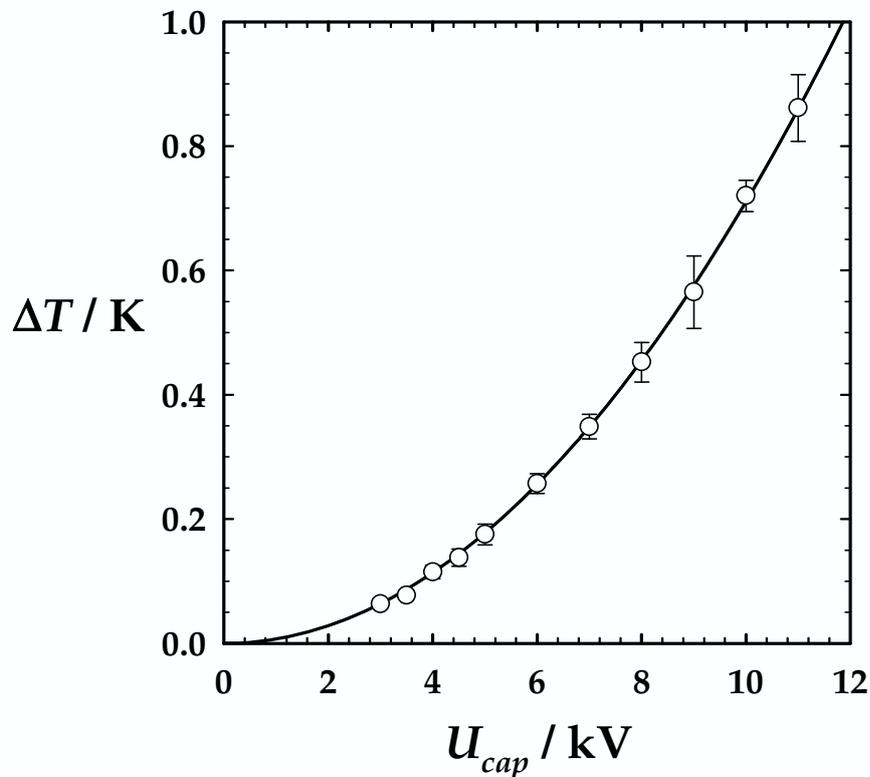
**Abb. 115:** Exemplarische Darstellung eines Temperatursprungs für 2,6-Dimethylpyridin – H<sub>2</sub>O/NaCl ( $X_{Lutidin} = 0.064$ ). Die Änderung der Streulichtintensität  $\Delta I_S$  ist ein Maß für die Temperatursprunghöhe  $\Delta T$ , die proportional der Kondensatorspannung  $U_{cap}$  ist [75].

Ausgehend von einer Starttemperatur  $T_0$  wurde die Intensität des gestreuten Lichts  $I_S$  gemessen. Nach einer schnellen Erhöhung der Temperatur um  $\Delta T$  durch das Auslösen des Entladestromes stieg die Streulichtintensität um den Betrag  $\Delta I_S$  an. Dabei folgte das System der Temperaturerhöhung mit ausreichender Schnelligkeit ( $\tau_h \ll \tau_T \ll \tau_c$ ). Aus dem aus Abb. 114 bekannten Zusammenhang kann der Lichtstreuungintensität nach dem Sprung  $I_S = I_0 + \Delta I_S$  die Sprungendtemperatur zugeordnet werden.

Damit ließen sich durch Variation der am Kondensator anliegenden Spannung  $U_{cap}$  die unterschiedlichen Amplituden der Temperatursprünge  $\Delta T$  den unterschiedlichen Spannungen  $U_{cap}$  zuordnen. Die Messungen wurden mit 3 Photomultipliern unter den Streuwinkeln  $\vartheta = 60^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $120^\circ$  durchgeführt; die unterschiedlichen Messungen führten zum gleichen Ergebnis.

Der Zusammenhang zwischen am Kondensator anliegender Spannung und Sprunghöhe für das System 2,6-Dimethylpyridin – H<sub>2</sub>O/NaCl,  $\Delta T = f(U_{cap})$ , ist in

Abb. 116 dargestellt. Sie zeigt den quadratischen Anstieg der Temperatursprunghöhe  $\Delta T$  mit der anliegenden Spannung  $U_{cap}$ .



**Abb. 116:** Darstellung der Sprunghöhen  $\Delta T$  als Funktion der am Kondensator anliegenden Spannung  $U_{cap}$ . Die Sprunghöhe nimmt quadratisch mit der Kondensatorspannung zu [75].

Der funktionelle Zusammenhang wird durch

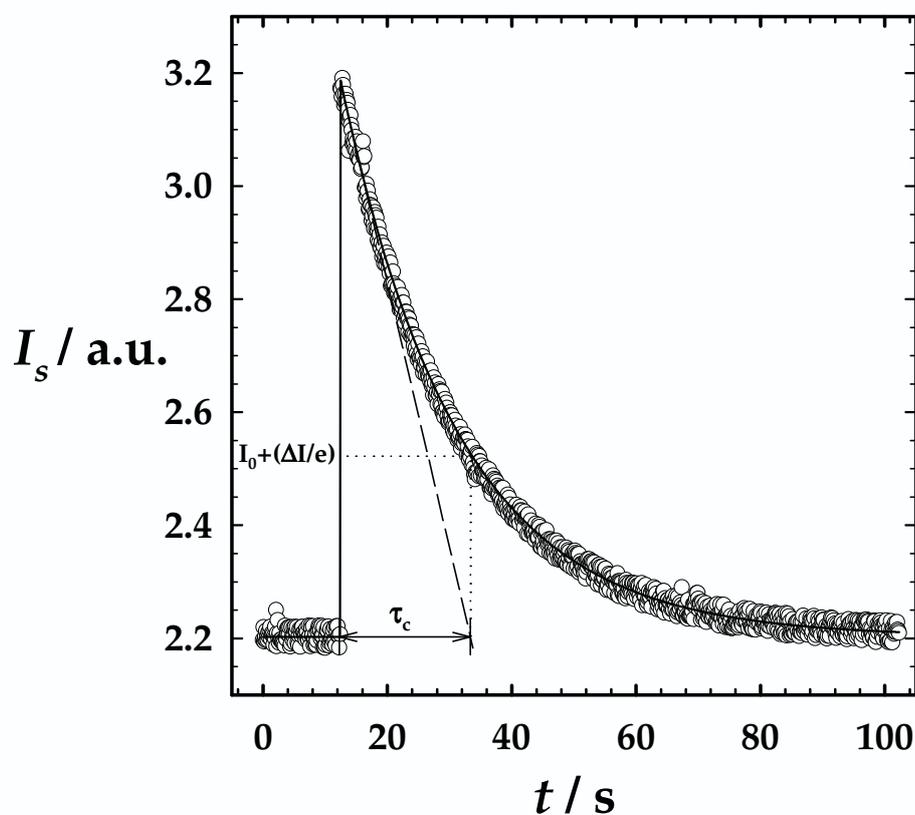
$$\Delta T = a \cdot U_{cap}^2 = (7.103 \pm 0.520) \cdot 10^{-3} \frac{\text{K}}{\text{kV}^2} \cdot U_{cap}^2 \quad (101)$$

beschrieben. Dabei beinhaltet der Fehler der Apparatekonstante  $a$  auch die abgeschätzten Unterschiede der Wärmekapazitäten  $C_{p,s}$  und Dichten  $\rho$  zwischen dem System 2,6-Dimethylpyridin – H<sub>2</sub>O/NaCl und den nachfolgend untersuchten Mikroemulsionen. Die sich aus Gl. (101) ergebenden Werte für  $\Delta T$  in Abhängigkeit von  $U_{cap}$  sind im Anhang in Tab. 68 zusammengefasst.

#### 7.4.1.2.3 Bestimmung der Abkühlzeit $\tau_c$ der Apparatur

Die Kenntnis der Abkühlzeit  $\tau_c$  als Apparatekonstante ist aus zwei Gründen wichtig. Zum einen stellt sie die langsame Grenze dar, d.h. Systeme, deren Relaxationszeit in der Größenordnung der Abkühlzeit oder darüber liegen, können auf diese Weise nicht untersucht werden, da keine Amplitude erhalten wird. Weiterhin

vereinfacht sich bei bekannter Abkühlzeit später das Anpassen der experimentellen  $T$ -Sprungkurven, da dann als Anpassparameter nur die Amplitude des Sprunges und die topologische Relaxationszeit des Systems  $\tau_T$  verbleiben. Eine hochgenaue und exzessive Bestimmung von  $\tau_c$  ist im Übrigen nicht erforderlich, da die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Systeme im Allgemeinen sehr schnell relaxieren. Ihre topologische Relaxationszeit  $\tau_T$  ist also wesentlich schneller als die Abkühlung des Apparates ( $\tau_T \ll \tau_c$ ), so dass  $\tau_c$  im experimentell betrachteten Fenster praktisch keinen Einfluss hat.



**Abb. 117:** Ermittlung der Abkühlkonstanten  $\tau_c$  am Beispiel des Systems 2,6-Dimethylpyridin –  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$  ( $X_{\text{Lutidin}} = 0.064, T_0 = 29.99 \text{ }^\circ\text{C}, \Delta T = 0.35 \text{ K}$ ). Die Streuintensität  $I_s$  kehrt nach dem Sprung wieder zum Ausgangswert  $I_0$  zurück. Die durchgezogene Linie zeigt die rechnerische Anpassung der Datenpunkte, die unterbrochene Linie die Tangente zur Bestimmung von  $\tau_c$  und die gepunktete Linie das Zeitintervall des Abfalls der Streulichtintensität. Aus dieser Abkühlkurve ergibt sich  $\tau_c = 19 \text{ s}$  [75].

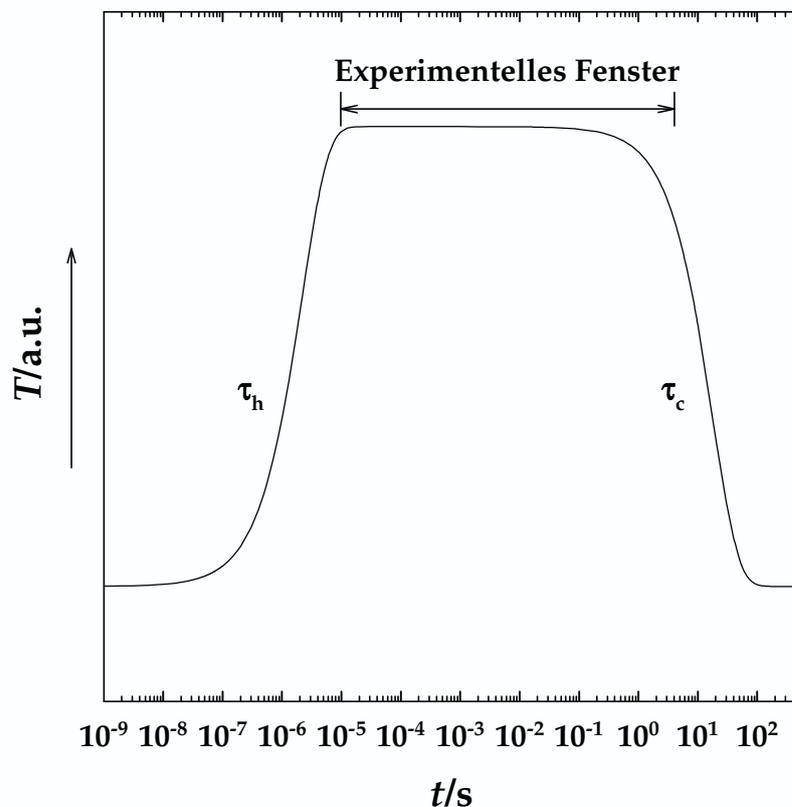
Abb. 117 zeigt eine exemplarische Abkühlkurve des Systems. Sie zeigt den gesamten Verlauf der thermischen Relaxation, wobei die Abkühlzeit wesentlich langsamer als die instantane Reaktion auf die Aufheizung ist. Die Streulichtintensität wurde durch den Sprung von  $I_0$  um  $\Delta I_s$  erhöht und kehrte nach einiger Zeit wieder

auf den Ausgangswert  $I_0$  zurück. In der Abbildung sind zusätzlich die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Bestimmung der Abkühlzeit  $\tau_c$  dargestellt:

1. Die rechnerische Anpassung der Datenpunkte mit Hilfe einer einfachen abfallenden  $e$ -Funktion
2. Anlegen der Tangente an den oberen, linearen Bereich der  $e$ -Funktion und Extrapolation auf die Anfangsintensität
3. Ermittlung des Zeitintervalls in dem die Sprungintensität auf den  $e$ -ten Teil abgefallen ist

Dabei liefern alle Bestimmungsmethoden übereinstimmend eine Abkühlkonstante von  $\tau_c \approx 19$  s. Aus allen Bestimmungen von  $\tau_c$  hat sich ein Mittelwert von  $\tau_c = (17 \pm 3)$  s ergeben.

Damit ergibt sich für die Temperatursprungexperimente ein experimentelles Fenster von ca. 5 Größenordnungen, wie Abb. 118 zeigt:

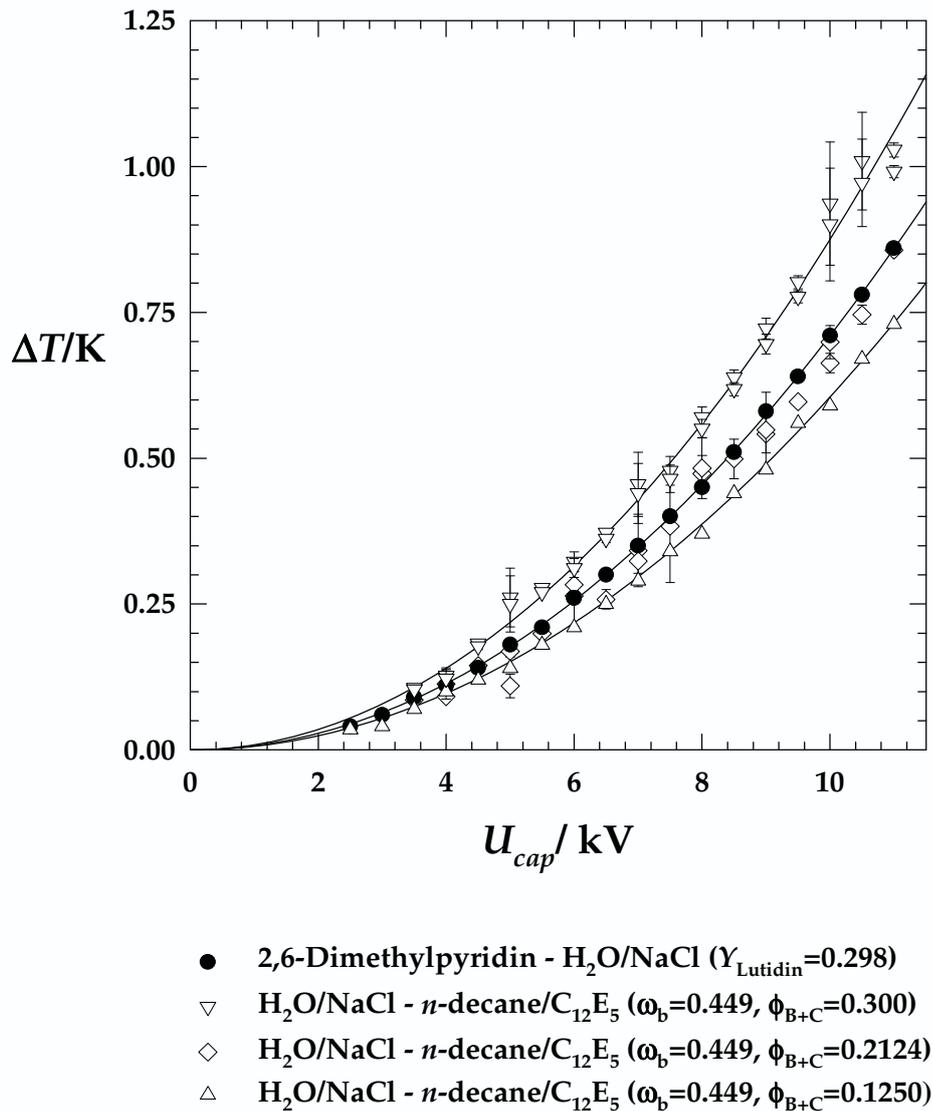


**Abb. 118:** Das experimentelle Fenster für Temperatursprungexperimente in der beschriebenen Anlage wird durch die Aufheizzeit  $\tau_h$  (s. Gl. (92)) und die Abkühlzeit des Aufbaus  $\tau_c$  bestimmt.

#### 7.4.1.2.4 Kalibriermessungen mit Mikroemulsionen:

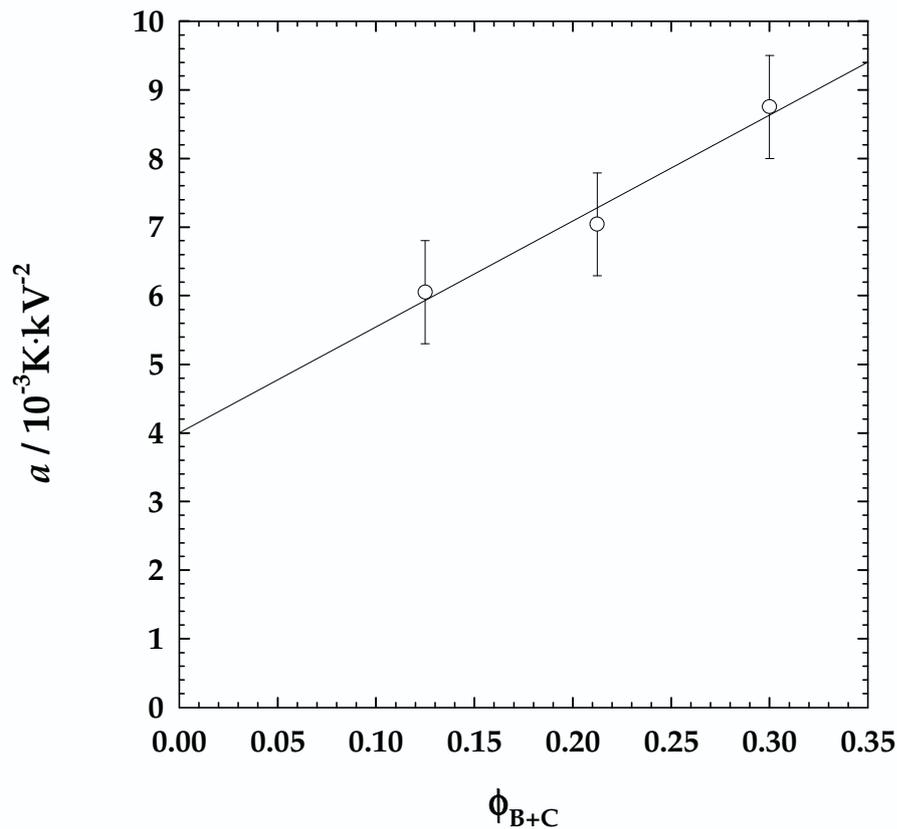
Zur Kontrolle der als Funktion von  $U_{cap}$  erhaltenen Sprunghöhen im System 2,6-Dimethylpyridin – H<sub>2</sub>O/NaCl wurden mit Mikroemulsionsproben ebenfalls Kalibriermessungen durchgeführt. Die prinzipielle Vorgehensweise unterscheidet sich nicht von der oben für das System 2,6-Dimethylpyridin – H<sub>2</sub>O/NaCl beschriebenen. Auch hier wird zunächst durch statische Messungen der funktionelle Zusammenhang zwischen eingestellter Temperatur und gemessener Lichtstreuintensität bestimmt, der die Zuordnung der gemessenen Lichtstreuintensitäten unmittelbar nach dem Temperatursprung zur Sprungendtemperatur erlaubt. Die Messungen erfolgten am System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan/C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> in einem Temperaturbereich, in dem die Mikrostruktur aus Öl/Wasser-Tröpfchen besteht, und eine schnelle Kinetik aufweist [74,93]. Dazu wurden Zusammensetzungen bei konstantem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$ , aber drei verschiedenen Membranvolumenbrüchen  $\phi_{B+C}$  gewählt. Theoretisch wäre auch eine Kalibrierung im L<sub>3</sub>-Bereich denkbar gewesen, wegen des sehr schmalen Existenzbereichs dieser Phase ist dies aber aus praktischen Gründen nicht zu empfehlen.

Wie Abb. 119 zeigt, entsprechen die bei vorgegebener Spannung  $U_{cap}$  gemessenen Sprunghöhen des Systems 2,6-Dimethylpyridin – H<sub>2</sub>O/NaCl in etwa denen des Systems H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan/C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>. Vergleicht man die Sprunghöhen für die drei verschiedenen Membranvolumenbrüche  $\phi_{B+C}$ , so findet man, dass ein erhöhter Anteil an Öl und Tensid zu vergleichsweise größeren Sprunghöhen bei gleicher Kondensatorspannung  $U_{cap}$  führt. Als Ursache für dieses Verhalten sind die Verringerung der Dichte und die gleichzeitige Zunahme der Wärmekapazität (vgl. Gl. (91)) durch die veränderte Probenzusammensetzung anzunehmen.



**Abb. 119:** Darstellung der Sprunghöhen  $\Delta T$  als Funktion der am Kondensator anliegenden Spannung  $U_{cap}$ . Vergleich der für 3 verschiedene Membranvolumenbrüche  $\phi_{B+C}$  erhaltenen Sprunghöhen im H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan/C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>-System mit denen des Systems 2,6-Dimethylpyridin – H<sub>2</sub>O/NaCl. In beiden Systemen nimmt die Sprunghöhe quadratisch mit der Kondensatorspannung zu (vgl. Tab. 79 und 80).

Auch hier ist analog zu Gl. (101) eine quadratische Anpassung der Sprunghöhen möglich. Wie aus Abbildung 120 ersichtlich, nimmt die Apparatekonstante  $a$  systematisch mit Erhöhung des Öl+Tensid-Anteils  $\phi_{B+C}$  zu (vgl. auch Tab. 79 und 80). Insgesamt bleiben die Abweichungen zwischen den Sprunghöhen, die in den verschiedenen Systemen erhalten wurden, deutlich unter 25% und werden erst bei hohen Sprunghöhen signifikant. Naturgemäß beeinflussen Fehler in der Bestimmung der Sprunghöhe nicht die Messung der Relaxationszeitkonstante  $\tau^{-1}$ .



**Abb. 120:** Abhängigkeit des Sprunghöhenkoeffizienten  $a$  von Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}$  beim System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan}/\text{C}_{12}\text{E}_5$  mit einem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b=0.449$ .

### 7.4.1.3 Experimentelle Schwierigkeiten

Die Haltbarkeit von Mikroemulsionsproben in der Temperatursprunganlage ist zeitlich begrenzt. Die für die Vermessung einer Probe nötigen vielen hundert Hochspannungsentladungen wirken sich ungünstig auf die Lebensdauer und den Zustand der Probe aus. Diese altert durch die erhebliche Beanspruchung und wird quasi einer elektrolytischen Zersetzung durch die Hochspannungsentladung und einer photolytischen Zersetzung durch die dauernde (hochenergetische) Laserstrahlung unterworfen.

Der Zeitaufwand der Untersuchung einer Probe in der Temperatursprunganlage wird durch

1. die Anzahl der Temperatursprünge bei einer Sprunghöhe, die man je nach Reproduzierbarkeit durchführen muss (meist 3-5)

2. die erforderliche Wartezeit zwischen den Sprüngen bis zur Wiedereinstellung der Ausgangstemperatur
3. die Anzahl der verschiedenen Ausgangstemperaturen für Temperatursprünge (Thermostatisierung der Anlage)

bestimmt. Durch die genannten Faktoren ergibt sich eine durchschnittliche Messdauer von 14-18 Stunden, wobei etwa maximal 300 verschiedene Sprünge erhalten werden können.

Bei der Festlegung der maximalen Sprunghöhe ist außerdem darauf zu achten, dass der einphasige Mikroemulsionsbereich nicht verlassen wird und Entmischung eintritt, da diese innerhalb der Temperatursprunganlage irreversibel sind. Nach einer Entmischung muss die Anlage aufwendig gereinigt, getrocknet und die Probe erneut eingefüllt werden.

Um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern, kann außerdem die Leistung des Lasers zwischen 0.2 W und 2 W variiert werden. Bei Laserleistungen  $> 0.25$  W führte der stark fokussierte Lichtstrahl zu einer extremen lokalen Erhitzung der Messlösung. Es kam zu Konvektion in der Messzelle; der resultierende Temperaturgradient führte zur Verfälschung der gemessenen Streulichtintensität.

Dieses Phänomen wurde auch bei kleiner Laserleistung von 0.2 W beobachtet, wenn die Proben temperatur nahe der Phasenübergangstemperatur  $T_p$  lag, da die milchige, stark streuende, im Durchlicht aufgrund kritischer Phänomene stark bräunlich scheinende Lösung, einen nicht unerheblichen Teil des einfallenden Lichts absorbierte. In diesem Temperaturbereich ( $T_p - T \leq 1.5$  K) trat dabei während einer Messung von 10 s Dauer durchaus eine Erwärmung um 0.02 K auf. Dieser Effekt verstärkte sich, was dazu führt, dass für  $T_p - T \leq 0.5$  K keine reproduzierbaren Messungen der statischen Streulichtintensität mehr möglich waren; durch lokale Erwärmung trat Entmischung ein, es resultierten Schlieren und Blasen.

Aus Abb. 80 kann man auch die experimentellen Grenzen der verwendeten Temperatursprunganlage ablesen. Für eine weitere Variation des Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  sind durch das Phasenverhalten in beide Richtungen Grenzen gesetzt. Eine weitere Erhöhung des Ölanteils, d.h. Absenkung von  $\omega_b$ , führt

zu einer extremen Verschmälerung des  $L_3$ -Kanals, dessen Ausdehnung dann letztendlich unhandhabbar klein wird. Es ist experimentell kaum möglich eine Probe mit einem einphasigen  $L_3$ -Bereich von deutlich weniger als 0.1 K homogen in die Temperatursprunganlage einzufüllen. Bei höheren Werten von  $\omega_b$ , d.h. geringerem Ölgehalt, sind die Kanäle zwar prinzipiell recht breit, dafür liegen sie aber bei sehr hohen Temperaturen, die wiederum Probleme bedingen. Die Gültigkeit der Kalibrierung von Thermistor und Sprunghöhen ist bei über 50°C nicht mehr zwingend gegeben, außerdem hat man mit der Flüchtigkeit der Komponenten und deren teilweiser Zersetzung zu kämpfen.

Die Grenzen bei der  $\phi_{B+C}$ -Variation bei Temperatursprungexperimenten liegen bei schnellen Zeiten und hohen Konzentrationen, neben den ebenfalls hohen Temperaturbereichen, zum einen an finanziellen Aspekten, da ca. 12 ml Probenvolumen zum blasenfreien Füllen der Anlage benötigt werden, was bei einem hohen Tensidanteil schnell den Preis pro Ansatz auf etliche hundert DM respektive EUR treibt. Zum anderen tritt hier auch das oben beschriebene Wechselspiel mit  $\tau_{DLS}^{-1}$  auf. Die Aufheizzeit  $\tau_h$  hat als experimentelles Limit in diesem Zusammenhang aber keine praktische Relevanz.

#### 7.4.2 Bestimmung des Zusammenhangs zwischen $\tau_{DLS}^{-1}$ und $\tau_T^{-1}$

Im Rahmen dieser Arbeit sollen unter anderem die Zeitkonstanten, die man aus der dynamischen Lichtstreuung und den Temperatursprungexperimenten erhält, miteinander verglichen werden. Dazu muss zunächst durch unabhängige Messungen geklärt werden, wie die beiden Größen zusammenhängen. Zu diesem Zweck wurden am binären System  $H_2O/NaCl - C_8E_4$  Temperatursprungexperimente und DLS-Messungen unter vergleichbaren Bedingung durchgeführt, d.h. bei gleicher Temperatur und im selben  $q$ -Bereich.

Die Auswertung der DLS-Messungen liefert die Linienbreite  $\Gamma$  [163] in  $s^{-1}$ . Es ist zu klären, mit welchem numerischen Faktor  $f_n$   $\Gamma$  zu behandeln ist, um daraus  $\tau_{DLS}^{-1}$  zu erhalten:

$$\tau_T^{-1} = \tau_{DLS} = f_n \Gamma \quad (102)$$

Für das System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{C}_8\text{E}_4$  wurden bei  $\gamma=0.0689$ ,  $T=38.62$  °C und  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$   $\tau_T^{-1}$  und  $\Gamma$  bestimmt:

$$\begin{aligned}\langle \tau_T^{-1} \rangle &= (5436 \pm 705) \text{s}^{-1} \\ \langle \Gamma \rangle &= (2560 \pm 115) \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

Diese Werte legen die Folgerung nahe, dass zum Vergleich der beiden Zeitkonstanten  $\Gamma$  mit  $f_n=2$  multipliziert werden muss.

### 7.4.3 Bestimmung langer Relaxationszeiten

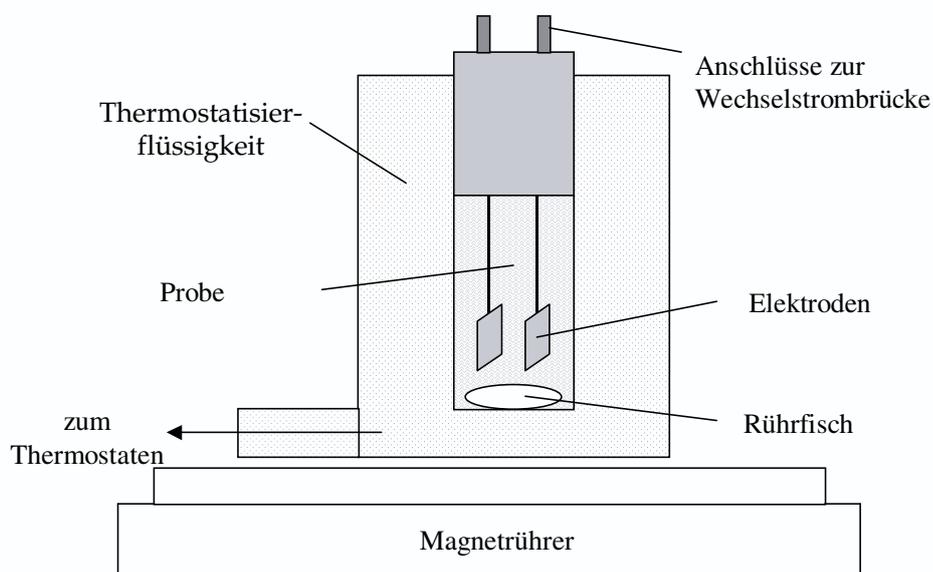
Wie oben beschrieben (vgl. Abb.118), ist das experimentelle Fenster mit der Temperatursprunganlage zu langen Zeiten hin durch die Abkühlzeit  $\tau_c \approx 18$  s beschränkt. Daher sind Relaxationsprozesse mit einer Relaxationszeit von  $\tau > 10$  s nicht oder nur mit stark verfälschter Amplitude zu ermitteln. Mit dem "langsamen"  $T$ -Sprung und der isothermen Scherung stehen allerdings zwei weitere Möglichkeiten zu deren Untersuchung zur Verfügung:

#### 7.4.3.1 "Langsamer" $T$ -Sprung

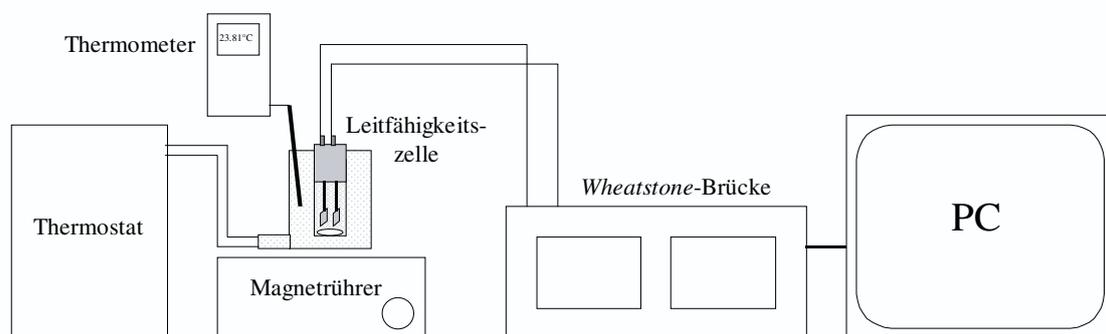
Der langsame  $T$ -Sprung wird in einem thermostatisierbaren Spektrometer durchgeführt und ist in der Diplomarbeit von *Ralf Wilke* [183] detailliert beschrieben. Hierbei wird die zu untersuchende Probe homogen in eine Quarzküvette überführt, die in die thermostatisierte Halterung eines Zweistrahl-UV-VIS-Spektrometers (UV-2101 PC, SHIMATZU, Japan) montiert wird. Zum Einleiten des Temperatursprunges wird die Temperatur des Thermostaten (LAUDA RC 6 CS) manuell um ca. 0.1 K bis maximal 0.5 K geändert. Die genaue Temperatur vor und nach dem Sprung kann mit Hilfe eines Thermoelements im Flüssigkeitskreislauf unmittelbar neben der Küvette ermittelt werden. Der Relaxationsprozess wurde durch die Änderung der Transmission bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 550$  nm und einer Spaltbreite von 2 mm verfolgt. Die Heiz- bzw. Kühlzeit  $\tau_h$  dieses Aufbaus beträgt ca. 100 s, d.h. es können Relaxationsprozesse mit  $\tau_T > 200$  s verlässlich beobachtet werden. Zur Untersuchung von Systemen mit  $2 \text{ s} < \tau_T < 200 \text{ s}$  ist diese Methode wegen der langsamen Temperaturänderung aber nicht geeignet. Daher nutzt man im Fall der stark verdünnten  $L_3$ -Phase die Scherempfindlichkeit der Proben aus.

### 7.4.3.2 Isotherme Scherung

Die verwendete Apparatur wurde im Rahmen der Doktorarbeit von *Anja Wehling* [19] entwickelt und besteht wieder aus zwei Hauptteilen zur Störung und Detektion: Zur Störung des Systems wird ein Magnetrührer verwendet, eine thermostatisierbare Leitfähigkeitsmesszelle in Verbindung mit einer *Wheatstone*-Brückenschaltung dient zur Detektion. Der Aufbau der Messzelle ist schematisch in Abbildung 121 gezeigt, der Gesamtaufbau in Abb. 122.



**Abb. 121:** Schematische Darstellung der Leitfähigkeitsmesszelle auf dem Magnetrührer bei der isothermen Scherung (nach [19]).



**Abb. 122:** Gesamtaufbau für das isotherme Scherexperiment zur Bestimmung kleiner Relaxationszeitkonstanten (nach [19]).

Die Leitfähigkeitsmesszelle fasst ein Probenvolumen von gut 12 ml. Sie ist in einen Glaszylinder eingearbeitet, der von einer Wasser/Diethylenglykol-Mischung

zur Thermostatisierung (Thermostat LAUDA RC6) durchflossen wird. Die Genauigkeit der Thermostatisierung liegt bei  $\pm 0.02$  K und kann durch einen unmittelbar neben der Messzelle in der Thermostatisierflüssigkeit positionierten Thermofühler (QUAT 100, Firma W.C. HERAEUS, Hanau, Deutschland) kontrolliert werden. Die Messzelle wird durch den Kopf der Elektrodenhalterung, an dem sich die Anschlüsse für die *Wheatstone*-Brücke befinden, verschlossen. Die Platinelektroden tauchen tief in die Messzelle ein, lassen aber nach unten genug Platz für einen sich drehenden, die Scherung induzierenden, 10 mm langen Rührfisch. Die Zuleitungen der Elektroden sowie die einander abgewandten Elektrodenflächen sind durch eine Glasummantelung verstärkt und somit gegen mechanische Einflüsse, wie z.B. das Verbiegen durch einen Schlag mit dem Rührfisch, geschützt. Der Formfaktor des Aufbaus wurde von *Gotter* [196] zu  $0.63 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Die gesamte Zelle steht auf einem MR2000 Magnetprüher (HEIDOLPH, Kehlheim, Deutschland), der den Rührfisch mit einer Frequenz von ca. 1000 Umdrehungen pro Minute dreht.

Zur eigentlichen Messung der Leitfähigkeit wird eine Präzisionsmessbrücke des Typs B 905 (WAYNE KERR INC., West Sussex, England) verwendet, die ihre Daten über eine 12bit-AD-Karte (BMC PC-20, CONRAD, Hirschau, Deutschland) an einen PC mit 486er CPU weiterleitet. Aus der zeitlichen Änderung der Leitfähigkeit  $\kappa_s$  kann dann die Relaxationszeit des Systems bestimmt werden. Nähere Einzelheiten zu dieser Methode finden sich in [19] und [196].

## 7.5 Mikroemulsionspolymerisation

Die in dieser Arbeit gezeigten Polymerisationen wurden entweder durch  $\gamma$ -Bestrahlung oder durch einen Radikalstarter thermisch initiiert. Im Folgenden werden die Methoden kurz beschrieben.

### 7.5.1 Initiierung durch $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlung

Elektromagnetische Strahlung kann mit Materie in Wechselwirkung treten. Abhängig von der Energie der Strahlung kann diese Wechselwirkung sehr unterschiedlich sein. So regen Mikrowellen im Molekül Rotationen an, während Strahlung im

infraroten Wellenlängenbereich Schwingungen in Molekülen anzuregen vermag. Elektromagnetische Strahlung im Bereich des sichtbaren und ultravioletten Lichtes kann elektronische Zustände anregen. Dies macht man sich bei den unterschiedlichen spektroskopischen Methoden zu nutze (Rotationsspektroskopie im Mikrowellenbereich, IR- beziehungsweise UV/VIS-Spektroskopie in den jeweiligen Wellenbereichen), um so durch die charakteristische Absorption Informationen über die Moleküle und deren Aufbau zu erhalten.

Während UV-Strahlen nur mit den Valenzelektronen in Wechselwirkung treten können, kann höherenergetische Strahlung wie Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlung tiefer in die Substanz eindringen und dort wechselwirken. Eine typische  $\gamma$ -Strahlenquelle ist das Isotop  $^{60}\text{Co}$ , das bei seinem Zerfall Betateilchen ( $\beta^-$ ) mit einer Energie von 0.3 MeV emittiert. Das Kobaltatom wandelt sich dabei in  $^{60}\text{Ni}$  um und befindet sich in einem angeregten Zustand. Dieser erfährt sehr schnell eine Umwandlung in den Grundzustand und emittiert dabei zunächst ein  $\gamma$ -Quant mit einer Energie von 1.17 MeV und anschließend ein  $\gamma$ -Quant mit 1.33 MeV. Die Energien der emittierten Strahlung liegen damit im Bereich der Energien der C-C- und C-O-Mehrfachbindungen und kann deshalb mit diesen wechselwirken [236]. Handelt es sich bei der Substanz um einen organischen Stoff, in dem hauptsächlich Atome niedriger Ordnungszahl vorliegen, so wird diese Wechselwirkung bevorzugt über den *Compton*-Effekt erfolgen. Die von einer  $^{60}\text{Co}$ -Quelle ausgesandten  $\gamma$ -Quanten verdrängen dabei Elektronen aus deren Orbitalen (primärer Strahlungseffekt) [237]. Das  $\gamma$ -Quant verliert dabei einen Teil seiner Energie [223]. Sowohl das herausgeschlagene Elektron als auch das  $\gamma$ -Quant haben oft noch genügend Energie um in Sekundärprozessen weitere Elektronen herauszuschlagen. Die in diesem Prozess erzeugten Kationen und Elektronen können ionische Polymerisationen auslösen. Doch da die Bildungsgeschwindigkeit der Ionen um den Faktor 10 bis 100 mal kleiner ist als die von Radikalen [237] und eine ionische Polymerisationen nur bei niedrigen Temperaturen begünstigt und darüber hinaus äußerst empfindlich gegenüber Verunreinigungen sind [236], wird durch  $\gamma$ -Bestrahlung in den meisten Fällen eine radikalische Polymerisation ausgelöst.

Die Initiierung der Polymerisation mit Hilfe von  $\gamma$ -Strahlung hat gegenüber anderer Initiierungsmethoden eine Reihe von Vorteilen. So durchdringt diese Form der elektromagnetischen Strahlung die gesamte Probe homogen und kann überall Radikale erzeugen. Im Falle der von  $^{60}\text{Co}$  emittierten Strahlung beträgt die Halbwertsdicke von Wasser zum Beispiel 11 cm, das heißt, dass bei Wasser nach einem Probenweg von 11 cm die Intensität der  $\gamma$ -Strahlung auf die Hälfte des Ursprungswert gefallen ist [238]. Im Gegensatz dazu wird UV-Strahlung in der Probe so stark absorbiert, dass sie nicht sehr tief ins Probeninnere eindringt. Dadurch ist mit Hilfe der  $\gamma$ -Bestrahlung sogar eine Festkörperpolymerisation möglich. Darüber hinaus ist bei einer mit UV-Strahlen induzierten Polymerisation die Zugabe von Photoinitiatoren notwendig. Die Reste der Initiatoren können in vielerlei Hinsicht als Störfaktoren bei der Verwendung und Weiterverarbeitung der Polymere wirken. Sie können ausdiffundieren und gar weiterreagieren. Außerdem können Initiatoren speziell in den hier untersuchten Systemen das Phasenverhalten und damit die Struktur der Aggregate beeinflussen [35]. Ein weiterer Vorteil der  $\gamma$ -strahleninduzierten Polymerisation ist, dass die Reaktionen bei beliebigen Temperaturen durchgeführt werden können. Dies ist bei temperaturabhängigen Systemen wie den hier untersuchten Mikroemulsionen ein zentraler Aspekt.

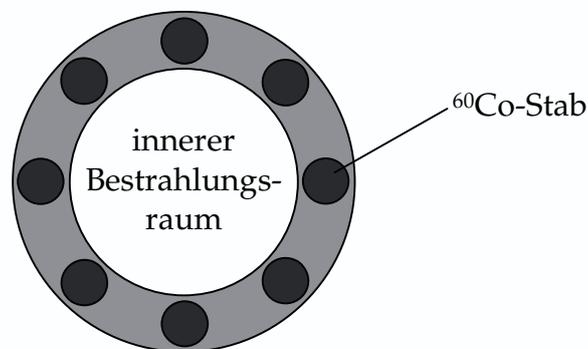
Alle in dieser Arbeit beschriebenen  $\gamma$ -Bestrahlungen wurden in der hauseigenen  $^{60}\text{Co}$ -Strahlenquelle (Firma WÄLISCHMILLER, Markdorf, Deutschland) durchgeführt. Proben, die bei Raumtemperatur, d.h. ca. 18 °C bestrahlt wurden, wurden direkt in den Bestrahlungstopf gegeben. Bestrahlungen bei anderen, definierten Temperaturen wurden teilweise in einem dafür vorgesehenen, geeichten<sup>1</sup> Dewargefäß durchgeführt, das sich in den Bestrahlungstopf einsetzen lässt. Dazu wurden die Proben in mit TEFLON abgedichtete Schraubdeckelgläser überführt und mittels eines Probenhalters senkrecht im Dewar arretiert. Die Temperierung des Dewargefäßes erfolgte durch direkte Spülung mit einer Heizflüssigkeit (Wasser), die mit Hilfe eines LAUDA K4-Thermostaten (LAUDA, Deutschland) temperiert und über eine Schlauchanlage zugepumpt wurde. Dieses Vorgehen hat jedoch zwei prinzipielle Nachteile: Erstens

---

<sup>1</sup> Die letzte amtliche Eichung der betreffenden Quellenanlage erfolgte 1990, vgl. [239].

ist, unter anderem bedingt durch den langen Schlauchweg vom Thermostaten zum Dewar, die Temperaturkonstanz eher mäßig. Zweitens kann nach dem Einsetzen der Proben in den Dewar weder die Einphasigkeit der Mikroemulsion kontrolliert noch die Probe im Bedarfsfall gerührt werden.

Aus diesen Gründen hat es sich als praktisch erwiesen, temperaturempfindliche Proben in einem Wasserbeckenaufbau (siehe Abschnitt 7.2.2), zu polymerisieren. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die gegen  $\gamma$ -Bestrahlung empfindlichen elektronischen Bauteile der Geräte durch Bleiplatten abgeschirmt waren. Bei diesem Verfahren ist mangels Eichung keine exakte Angabe zur Dosisleistung möglich. Diese kann aber aufgrund anderer Daten [239] abgeschätzt werden.



**Abb. 123:** Schematische Anordnung der 8  $^{60}\text{Co}$ -Stäbe der Quelle Q004.

Wie Abb. 123 zeigt, ist die verwendete Quelle Q004 mit acht konzentrisch um den Bestrahlungstopf angebrachten  $^{60}\text{Co}$ -Stäben bestückt, deren Aktivität zum Zeitpunkt der Errichtung 16.000 Curie<sup>2</sup> betrug. Bei Bedarf ist die Berechnung der aktuellen Dosisleistung  $D_a$  unter Berücksichtigung der Halbwertszeit des  $^{60}\text{Co}$   $t_{\frac{1}{2}} = 5.26$  a möglich:

$$D_a = D_e \cdot e^{\left(\frac{-\ln 2 \cdot t}{t_{\frac{1}{2}}}\right)} \quad (103)$$

$$\text{bzw. } D_a = D_e \cdot e^{(-0.13177703 \cdot t)} \quad (104)$$

---

<sup>2</sup> 1 Curie (Ci) entspricht  $3.7 \cdot 10^{10}$  Kernzerfällen pro Sekunde; heute wird die Einheit Becquerel (Bq) verwendet, mit  $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$

Die Ausgangsdosisleistung wurde im Rahmen einer Eichung vom 22.-28.01.1990 [239] ermittelt:

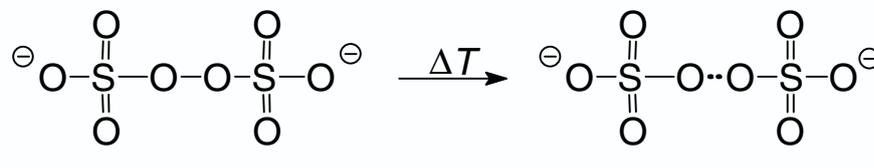
direkt im Bestrahlungstopf:  $1.4210 \cdot 10^5 \text{ rad} \cdot \text{h}^{-1}$

Dewar im Bestrahlungstopf:  $1.1825 \cdot 10^5 \text{ rad} \cdot \text{h}^{-1}$

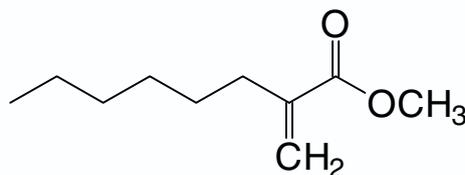
Für die Verwendung des Wasserbeckens direkt neben dem Bestrahlungstopf wird eine um 50% geringere Dosisleistung, d.h. ca.  $0.5 \cdot 10^5 \text{ rad} \cdot \text{h}^{-1}$  zum Eichzeitpunkt abgeschätzt. Allerdings ist eine genaue Kenntnis der Dosisleistung von untergeordneter Relevanz, da dosisabhängige Messungen nicht Gegenstand dieser Arbeit waren. Um eine vollständige Polymerisation der eingesetzten Monomere zu gewährleisten wurden Bestrahlungsdauern von mindestens 48 h gewählt.

### 7.5.2 Thermische Initiation durch Radikalstarter

Das oben beschriebene Verfahren der Mikroemulsionspolymerisation durch  $\gamma$ -Strahlung bietet zwar eine gewisse Menge an Vorteilen, namentlich eine gute Kontrolle der Temperatur, ist aber mit einem erheblichen, vor allem zeitlichen Aufwand verbunden. Dieser kann durch den Einsatz von thermischen Initiatoren deutlich reduziert werden, wenn chemische Radikalspender eingesetzt werden, die die Polymerisationsreaktion einleiten. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde Kaliumperoxodisulfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) als klassischer radikalischer Initiator verwendet, dessen Zerfall bei höheren Temperaturen die Polymerisation in Gang setzt. Bei thermischen Zerfall von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  werden zwei  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ -Radikale gebildet



die mit dem Hexylmethacrylat



reagieren können. Dabei laufen schematisch die folgenden Reaktionen ab: im ersten Schritt erfolgt eine radikalische Addition an das Kohlenstoffatom der Doppelbindung, bei der ein  $\cdot\text{C}$ -Radikal gebildet wird. Hier ist anzumerken, dass die Bildung des  $\cdot\text{C}$ -Radikals sowohl durch die Reaktion mit dem  $\cdot\text{O}$ -Radikal aus  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  als auch durch die Wechselwirkung mit dem  $\gamma$ -Quant erfolgen kann!



Nach der Bildung des  $\cdot\text{C}$ -Radikals setzt die Wachstumsreaktion



ein.

Die Verwendung von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ist aber zugleich der große limitierende Faktor, denn für eine thermische Initiation sind relativ hohe Temperaturen  $T > 48 \text{ }^\circ\text{C}$  erforderlich, da darunter der Zerfall des Initiators nicht ausreichend gegeben ist. Somit können also nur solche Systeme einer echten Mikroemulsionspolymerisation unterzogen werden, die bei derart hohe Temperaturen einen homogenen, einphasigen Bereich zeigen. Hinzu kommt, dass, wie schon beim NaCl diskutiert, die Salzzugabe des Phasenverhalten beeinflusst.

Die Probenkomponenten (Wasser, Öle und Tensid) werden, wie bei der normalen Bestimmung des Phasenverhaltens, in ein Probenröhrchen eingewogen. Um später eine gute Radikalübertragung zu gewährleisten, muss aus den zu polymerisierenden Proben vor der Charakterisierung und der Reaktion gasförmig gelöster Sauerstoff ausgetrieben werden. Dazu wird für einige Minuten Stickstoff durch die Probe geleitet. Danach wird das Phasenverhalten der Probe untersucht. Anschließend wird die erforderliche Menge an Initiator hinzugegeben und die Probe wird zur Polymerisation in ein Wasserbecken von mindestens  $48 \text{ }^\circ\text{C}$  gehängt. Dort verbleibt die Probe bis zum vollständigen Ablauf der Reaktion, je nach Initiatorkonzentration und Polymerisationstemperatur zwischen 20 min und 3 h.

### 7.5.3 Online Polymerisation

Die oben beschriebene Lichtstreuungsanlage ermöglichte auch die Untersuchung der Kinetik der mit Hilfe eines thermischen Initiators gestarteten radikalischen Mikroemulsionspolymerisation. Hierzu wurden über den Zeitraum der Polymerisation unter geeigneten Winkeln die Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der DLS gemessen und daraus  $r_h$  berechnet. Aus der zeitlichen Entwicklung dieser Größen waren Rückschlüsse auf den Umsatz möglich.

Zur Verfolgung des Stoffumsatzes wurden die zu polymerisierenden Proben, wie oben beschrieben, mit einem Volumen von ca. 6 ml angesetzt und im Probenröhrchen charakterisiert. Hiervon wurden mit einer vortemperierten Spritze ca. 1.5 ml in ein Lichtstreuröhrchen überführt, welches dann für etwa 30 min in der Lichtstreuungsanlage thermisch equilibrierte. Vor Beginn der eigentlichen Polymerisation wurden unter 12 Winkeln je dreimal hintereinander für 30 s das dynamische Spektrum gemessen und der Teilchenradius bestimmt. Die daran anschließende Zugabe einer kleinen Menge des Radikalstarters  $K_2S_2O_8$  (ca. 0.05 g) und kurzes Umschütteln startete die Polymerisationsreaktion. Anschließend wurde unter 6 Winkeln hintereinander für 20 s gemessen, dann der Ablauf 80 mal wiederholt und somit der zeitliche Verlauf von  $D$  und  $r_h$  verfolgt.

## 8 Tabellen

**Tab. 14:** Zusammensetzung der Stammlösungen für die Proben zur Untersuchung mit PFGSE-NMR am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ .

Nummer	$\frac{m_{n\text{-Oktan}}}{\text{g}}$	$\frac{m_{\text{C}_{10}\text{E}_4}}{\text{g}}$	$\omega_b$
SLH2	1.6105	1.0749	0.33
SLH3	1.1738	1.3235	0.45

**Tab. 15:** Phasenverhalten der Proben zur Untersuchung mit PFGSE-NMR am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.33$  unter Verwendung von Stammlösung SLH2 (vgl. Tab. 14).

$\phi_{B+C}$	$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{g}}$	$\frac{m_{\text{SLH2}}}{\text{g}}$	$\frac{T_{2 \rightarrow 1}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\bar{2} \rightarrow 1}}{^\circ\text{C}}$
0.03	1.3510	0.0327	18.5	20.6
0.06	1.3204	0.0661	18.5	20.6
0.12	1.0295	0.1108	18.4	20.6
0.24	0.9229	0.2301	18.0	21.3
0.48	0.6239	0.4543	17.0	22.9

**Tab. 16:** Phasenverhalten der Proben zur Untersuchung mit PFGSE-NMR am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$  unter Verwendung von Stammlösung SLH3 (vgl. Tab. 14).

$\phi_{B+C}$	$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{g}}$	$\frac{m_{\text{SLH3}}}{\text{g}}$	$\frac{T_{2 \rightarrow 1}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\bar{2} \rightarrow 1}}{^\circ\text{C}}$
0.03	1.1546	0.0287	14.8	19.4
0.06	1.0228	0.0533	14.8	19.5
0.12	0.9366	0.1044	14.3	19.5
0.24	0.8434	0.2185	13.9	20.3
0.48	0.6231	0.4733	13.5	19.2

**Tab. 17:** Zusammensetzung der Stammlösungen für die Proben des System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ .

Nummer	$\frac{m_{n\text{-Oktan}}}{\text{g}}$	$\frac{m_{\text{C}_{10}\text{E}_4}}{\text{g}}$	$\omega_b$
SLH2N	4.6120	3.0744	0.33
SLH3N1	7.0890	7.9953	0.45

Nummer	$\frac{m_{n\text{-Oktan}}}{\text{g}}$	$\frac{m_{\text{C}_{10}\text{E}_4}}{\text{g}}$	$\omega_b$
SLH3N2	7.2001	8.1193	0.45

**Tab. 18:** Phasenverhalten der Proben des System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$  unter Verwendung von Stammlösung SLH3N (vgl. Tab. 17).

$\phi_{\text{B+C}}$	$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}}}{\text{g}}$	$\frac{m_{\text{SL3N1}}}{\text{g}}$	$\frac{T_{\underline{2} \rightarrow 1}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\bar{2} \rightarrow 1}}{^\circ\text{C}}$
0.0499	2.3403	0.0955	11.75	18.23
0.0600	14.9963	1.6753	13.00	18.75
0.1198	14.9963	1.6753	11.75	18.41
0.2000	13.2121	2.9962	11.50	19.18
0.2400	5.3205	1.3758	12.00	19.44
0.3001	11.8747	4.1767	11.30	19.65
0.3542	2.0410	0.9183	10.82	19.30
0.3886	1.7612	0.9183	10.55	19.15
0.4301	1.4832	0.9183	10.15	18.83
0.4790	1.2172	0.9183	9.00	18.28

**Tab. 19:** Phasenverhalten der Proben des System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.33$  unter Verwendung von Stammlösung SLH2N (vgl. Tab. 17).

$\phi_{\text{B+C}}$	$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{g}}$	$\frac{m_{\text{SLH2N}}}{\text{g}}$	$\frac{T_{\underline{2} \rightarrow 1}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\bar{2} \rightarrow 1}}{^\circ\text{C}}$
0.06	5.6567	0.2900	16.90	19.58
0.12	5.3573	0.5760	16.65	19.80
0.24	4.5546	1.1346	16.50	20.29

**Tab. 20:** Zusammensetzung der DLS-Proben am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$  unter Verwendung von Stammlösung SLH3N (vgl. Tab. 17).

$\phi_{\text{B+C}}$	$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{g}}$	$\frac{m_{\text{SLH3N2}}}{\text{g}}$	$\frac{T_{\underline{2} \rightarrow 1}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\bar{2} \rightarrow 1}}{^\circ\text{C}}$
0.03	7.1399	0.1770	13.0	17.93
0.06	5.1324	0.2691	13.0	17.92
0.12	11.6309	1.3008	12.7	18.08
0.24	2.0462	0.5300	10.9	19.06
0.48	1.2044	0.9120	7.75	17.58

**Tab. 21:** Entwicklung der apparenten hydrodynamischen Radien als Funktion der Temperatur am System H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> mit  $\omega_b=0.45$  bei VV-Anordnung (polarisierte Streuung).

$\phi_{B+C}=0.03$		$\phi_{B+C}=0.06$		$\phi_{B+C}=0.12$		$\phi_{B+C}=0.24$		$\phi_{B+C}=0.48$	
$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{r_{h,app}}{\text{nm}}$								
12.43	9.40	12.49	9.30	12.86	9.00	10.21	6.20	10.40	4.00
12.53	9.20	12.59	9.00	13.88	10.70	10.28	6.90	10.92	4.50
12.61	9.70	12.70	8.80	14.88	14.10	10.37	6.50	11.45	4.40
12.71	9.60	12.80	9.20	15.42	17.10	10.50	6.70	11.87	4.30
12.84	9.80	12.93	9.60	15.78	21.10	10.57	6.40	12.46	4.80
12.89	9.00	13.03	9.40	16.42	34.60	10.70	6.90	13.00	4.80
13.01	9.30	13.13	9.20	16.93	50.50	10.79	6.40	13.53	5.20
13.11	9.30	13.23	9.60	17.43	74.20	10.90	6.30	14.01	5.30
13.23	9.40	13.28	9.80	17.69	95.00	10.96	7.20	14.49	4.80
13.28	10.10	13.34	10.60			11.12	6.30	15.04	4.60
13.45	8.70	13.91	11.40			11.21	7.000	15.50	4.90
13.97	10.00	14.40	12.50			11.41	7.50	15.99	5.10
14.45	10.70	14.93	15.60			11.67	7.10	16.52	4.90
14.99	12.20	15.42	18.10			11.90	6.70	16.71	5.00
15.48	14.70	15.94	23.10			12.05	7.40	16.89	5.20
15.96	17.90	16.42	28.40			12.42	7.10	16.98	5.20
16.47	22.00	16.93	43.50			12.96	7.60	17.18	6.00
16.97	31.10	17.12	58.50			13.47	8.60	17.35	5.20
17.15	36.90	17.33	78.90			13.94	8.80		
17.38	46.90	17.46	102.10			14.47	9.80		
17.49	56.20	17.54	112.70			14.97	9.70		
17.55	60.30	17.63	143.30			15.49	10.70		
17.67	73.40	17.74	218.30			15.95	10.50		
17.77	94.90					16.48	13.10		
						16.99	26.00		
						17.48	35.70		
						17.98	36.80		
						18.25	41.50		
						18.46	39.40		
						18.56	41.50		
						18.66	39.40		
						18.76	45.40		
						18.86	38.00		

**Tab. 22:** Vergleich der Daten aus polarisierter (VV-Anordnung) und depolarisierter Streuung (VH-Anordnung) für H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>,  $\phi_{B+C}=0.12$ ,  $\omega_b=0.45$ .

VV-Anordnung			VH-Anordnung		
$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{r_{h,\text{app}}}{\text{nm}}$	$\frac{\Delta r_{h,\text{app}}}{\text{nm}}$	$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{r_{h,\text{app}}}{\text{nm}}$	$\frac{\Delta r_{h,\text{app}}}{\text{nm}}$
12.86	9.00	0.45			
13.88	10.70	0.50			
14.88	14.10	1.14	14.84	13.82	0.98
15.42	17.10	1.15	15.43	19.19	4.90
15.78	21.10	3.48	15.89	22.91	5.76
16.42	34.60	8.56	16.43	29.83	6.14
16.93	50.50	12.48	16.95	40.22	6.05
17.43	74.20	16.37	17.42	62.54	11.41
17.69	95.00	17.37	17.69	83.58	13.20

**Tab. 23:** Diffusionskoeffizienten der reinen Komponenten Wasser  $D_A^0$  nach *Mills* [170] und *n*-Oktan  $D_B^0$  aus eigenen Messungen.

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{D_A^0}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B^0}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$
1.0	114.9	--
4.0	127.6	--
5.0	131.3	--
12.0	--	196.0
14.0	--	201.0
15.0	177.7	
16.2	--	206.3
18.4	--	215.5
25.0	229.9	--
35.0	291.9	--
45.0	357.5	--

**Tab. 24:** Diffusionskoeffizienten für das System H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>,  $\omega_b=0.45, \phi_{B+C}=0.03$ .

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{D_A}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_A}{D_A^0}$
12.5	140.1	1.8460	1.8510	2.4280	0.8180
14.0	146.1	1.8670	1.8920	2.4680	0.8141
15.0	149.8	1.8350	1.8520	2.4290	0.8101
15.5	152.3	1.7810	1.7970	2.3730	0.8117
16.0	153.9	1.7020	1.7070	2.2910	0.8084
16.5	155.2	1.5960	1.6100	2.2110	0.8037
17.0	167.1	1.4070	1.4410	2.0620	0.8186
17.5	159.8	1.2970	1.3040	1.9520	0.8048
18.0	162.0	1.0860	1.0960	1.7830	0.8048
18.8	166.2	0.8711	0.8869	1.5620	0.8082

**Tab. 25:** Diffusionskoeffizienten für das System H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>,  $\omega_b=0.45, \phi_{B+C}=0.06$ .

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{D_A}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_A}{D_A^0}$
12.5	139.4	1.5930	1.6060	1.9080	0.8139
14.0	146.3	1.6790	1.6930	2.0380	0.8152
15.0	150.1	1.5620	1.5750	1.8980	0.8117
15.5	151.6	1.4490	1.4570	1.7840	0.8079
16.0	154.6	1.3290	1.3460	1.6710	0.8121
16.5	154.8	1.2350	1.2420	1.5890	0.8017
17.0	157.0	1.1380	1.1520	1.5520	0.8017
17.5	158.6	0.9459	0.9560	1.3510	0.7988
18.0	165.2	0.8559	0.8747	1.2720	0.8207
18.8	164.5	1.7290	1.7850	1.1990	0.7999

**Tab. 26:** Diffusionskoeffizienten für das System H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>,  $\omega_b=0.45, \phi_{B+C}=0.12$ . Die Angaben zu "Bereich 1" und "Bereich 2" beziehen sich auf die Auswertung von Peak 3 im Falle zweier linearer Bereiche.

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{D_A}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$		$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_A}{D_A^0}$
					Bereich 1	Bereich 2		
12.5	134.5	1.2930	1.3000	1.4710	--	--		0.7853
13.0	134.1	1.2280	1.2360	1.4000	--	--		0.7707
14.0	140.1	1.2190	1.2270	1.4060	--	--		0.7807

$T$ °C	$\frac{D_A}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_A}{D_A^0}$
					Bereich 1	Bereich 2	
15.0	154.5	1.0820	1.1050	1.3040	--	--	0.8355
15.5	145.0	0.9013	0.9105	1.1220	--	--	0.7728
16.0	147.2	0.7985	0.8066	1.0270	--	--	0.7732
16.5	148.2	0.7552	0.7587	0.9589	--	--	0.7675
17.0	152.0	0.8567	0.8622	0.9652	--	--	0.7762
17.2	150.7	1.1080	1.1080	0.9163	--	--	0.7653
17.5	151.9	1.7330	1.7050	0.9672	--	--	0.7650
18.0	153.4	4.3540	--	1.1030	4.1960	1.3780	0.7621
18.4	155.4	7.6570	--	1.2980	7.2940	1.4170	0.7638
18.8	157.4	11.4800	--	1.5700	10.8800	2.0700	0.7654
19.2	162.4	14.7700	--	1.8070	13.6800	2.1370	0.7814

**Tab. 27:** Diffusionskoeffizienten für das System H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>,  $\omega_b=0.45, \phi_{B+C}=0.24$ . Die Angaben zu "Bereich 1" und "Bereich 2" beziehen sich auf die Auswertung von Peak 3 im Falle zweier linearer Bereiche.

$T$ °C	$\frac{D_A}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_A}{D_A^0}$
					Bereich 1	Bereich 2	
12.5	121.4	0.6614	0.6659	0.7716	--	--	0.7088
14.0	126.7	0.5417	0.5459	0.6514	--	--	0.7060
15.0	129.0	0.8496	0.8505	0.6615	--	--	0.6976
15.0	132.0	0.8324	0.8326	0.6566	--	--	0.7035
15.5	132.3	1.8010	1.1765	0.7519	3.7140	1.3460	0.6950
16.0	134.5	3.8450	--	0.9022	5.8960	1.3430	0.6965
16.5	134.7	6.1680	5.7930	1.0690	11.0100	1.8980	0.6879
17.0	138.7	11.6300	--	1.4290	13.6500	2.0990	0.6984
17.5	138.3	14.6700	--	1.6750	13.7000	2.0350	0.6871
17.5	139.6	14.6800	--	1.6770	19.2600	2.4700	0.6788
18.0	138.7	20.5200	--	2.1260	26.6100	3.1530	0.6674
18.8	121.4	28.5600	--	2.8030	29.0500	3.4530	0.7088

**Tab. 28:** Diffusionskoeffizienten für das System H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>,  $\omega_b=0.45, \phi_{B+C}=0.48$ . Die Angaben zu "Bereich 1" und "Bereich 2" beziehen sich auf die Auswertung von Peak 3 im Falle zweier linearer Bereiche.

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{D_A}{10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$		$\frac{D_A}{D_A^0}$
					Bereich 1	Bereich 2	
12.5	89.03	6.3440	--	0.9607	6.1730	1.0420	0.5198
14.0	92.41	12.1800	--	1.3390	11.8000	1.4260	0.5149
15.0	94.23	16.9000	--	1.6610	18.3600	1.3850	0.5096
15.5	96.73	15.9800	--	1.6430	17.2200	1.1980	0.5155
16.0	96.51	23.1700	--	2.1600	22.1500	2.2220	0.5070
16.5	98.29	23.0900	--	2.1710	21.6300	2.3790	0.5090
17.0	99.64	26.7400	--	2.4770	25.0400	2.8090	0.5088
17.5	99.95	30.5200	--	2.7800	28.6600	3.1480	0.5034
18.0	100.2	35.4600	--	3.1730	32.5300	3.4450	0.4978
18.8	104.0	40.3000	--	3.6610	34.9400	3.9610	0.5057

**Tab. 29:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Öldiffusionskoeffizienten  $\overline{D_B}$ , des Diffusionskoeffizienten von reinem *n*-Oktan  $D_B^0$  und des relativen Selbstdiffusionskoeffizienten für H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>,  $\omega_b=0.45, \phi_{B+C}=0.03$ .

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\overline{D_B}}{10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B^0}{10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$	$\frac{\overline{D_B}}{D_B^0}$
12.5	1.8485	196.7835	0.0094
14.0	1.8795	201.2646	0.0093
15.0	1.8435	204.2519	0.0090
15.5	1.7890	205.7456	0.0087
16.0	1.7045	207.2392	0.0082
16.5	1.6030	208.7329	0.0077
17.0	1.4240	210.2266	0.0068
17.5	1.3005	211.7203	0.0061
18.0	1.0910	213.2139	0.0051
18.8	0.8790	215.6038	0.0041

**Tab. 30:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Öldiffusionskoeffizienten  $\overline{D_B}$ , des Diffusionskoeffizienten von reinem  $n$ -Oktan  $D_B^0$  und des relativen Selbstdiffusionskoeffizienten für H<sub>2</sub>O –  $n$ -Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.06$ .

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\overline{D_B}}{10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B^0}{10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$	$\frac{\overline{D_B}}{D_B^0}$
12.5	1.5995	196.7835	0.0081
14.0	1.6860	201.2646	0.0084
15.0	1.5685	204.2519	0.0077
15.5	1.4530	205.7456	0.0071
16.0	1.3375	207.2392	0.0065
16.5	1.2385	208.7329	0.0059
17.0	1.1450	210.2266	0.0054
17.5	0.9510	211.7203	0.0045
18.0	0.8653	213.2139	0.0041
18.8	1.7570	215.6038	0.0081

**Tab. 31:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Öldiffusionskoeffizienten  $\overline{D_B}$ , des Diffusionskoeffizienten von reinem  $n$ -Oktan  $D_B^0$  und des relativen Selbstdiffusionskoeffizienten für H<sub>2</sub>O –  $n$ -Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.12$ .

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\overline{D_B}}{10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B^0}{10^{-11}\text{m}^2\text{s}^{-1}}$	$\frac{\overline{D_B}}{D_B^0}$
12.5	1.2965	196.7835	0.0066
13.0	1.2320	198.2772	0.0062
14.0	1.2230	201.2646	0.0061
15.0	1.0935	204.2519	0.0054
15.5	0.9059	205.7456	0.0044
16.0	0.8026	207.2392	0.0039
16.5	0.7570	208.7329	0.0036
17.0	0.8595	210.2266	0.0041
17.2	1.1080	210.8241	0.0053
17.5	1.7190	211.7203	0.0081
18.0	4.2750	213.2139	0.0201
18.4	7.4755	214.4089	0.0349
18.8	11.1800	215.6038	0.0519
19.2	14.2250	216.7987	0.0656

**Tab. 32:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Öldiffusionskoeffizienten  $\overline{D_B}$ , des Diffusionskoeffizienten von reinem  $n$ -Oktan  $D_B^0$  und des relativen Selbstdiffusionskoeffizienten für  $H_2O - n$ -Oktan -  $C_{10}E_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.24$ .

$\frac{T}{^\circ C}$	$\frac{\overline{D_B}}{10^{-11} m^2 s^{-1}}$	$\frac{D_B^0}{10^{-11} m^2 s^{-1}}$	$\frac{\overline{D_B}}{D_B^0}$
12.5	0.6637	196.7835	0.0034
14.0	0.5438	201.2646	0.0027
15.0	0.8501	204.2519	0.0042
15.0	0.8325	204.2519	0.0041
15.5	2.7575	205.7456	0.0134
16.0	4.8705	207.2392	0.0235
16.5	8.5890	208.7329	0.0411
17.0	12.6400	210.2266	0.0601
17.5	14.1850	211.7203	0.0670
17.5	16.9700	211.7203	0.0802
18.0	23.5650	213.2139	0.1105
18.8	28.8050	215.6038	0.1336

**Tab. 33:** Temperaturabhängigkeit der mittleren Öldiffusionskoeffizienten  $\overline{D_B}$ , des Diffusionskoeffizienten von reinem  $n$ -Oktan  $D_B^0$  und des relativen Selbstdiffusionskoeffizienten für  $H_2O/NaCl - n$ -Oktan -  $C_{10}E_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.24$ .

$\frac{T}{^\circ C}$	$\frac{\overline{D_B}}{10^{-11} m^2 s^{-1}}$	$\frac{D_B^0}{10^{-11} m^2 s^{-1}}$	$\frac{\overline{D_B}}{D_B^0}$
12.5	6.2585	196.7835	0.0318
14.0	11.9900	201.2646	0.0596
15.0	17.6300	204.2519	0.0863
15.5	16.6000	205.7456	0.0807
16.0	22.6600	207.2392	0.1093
16.5	22.3600	208.7329	0.1071
17.0	25.8900	210.2266	0.1232
17.5	29.5900	211.7203	0.1398
18.0	33.9950	213.2139	0.1594
18.8	37.6200	215.6038	0.1745

**Tab. 34:** Diffusionskoeffizienten für das System H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>,  $\omega_b=0.33, \phi_{B+C}=0.03$ .

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{D_A}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_A}{D_A^0}$
18.0	162.7	1.3360	1.3460	1.9420	0.8083
18.5	162.1	1.2310	1.2330	1.8660	0.7946
19.0	166.2	1.1770	1.2040	2.0140	0.8039
19.3	169.9	1.1170	1.1340	1.9650	0.8154
19.6	168.4	0.9839	1.0010	1.8650	0.8019
19.9	168.1	0.8465	0.8687	1.7510	0.7942
20.2	181.8	0.8170	0.8639	1.7130	0.8524

**Tab. 35:** Diffusionskoeffizienten für das System H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>,  $\omega_b=0.33, \phi_{B+C}=0.06$ .

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{D_A}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_A}{D_A^0}$
18.0	157.8	1.1650	1.1700	1.5990	0.7840
18.5	160.2	1.0480	1.0570	1.5060	0.7853
19.0	163.7	0.8982	0.9098	1.4040	0.7918
19.3	167.9	0.8480	0.8607	1.3890	0.8058
19.3	--	0.8495	0.8576	1.3870	--
19.6	164.3	0.7735	0.7838	1.2830	0.7823
19.9	165.7	0.9306	0.9366	1.2590	0.7829
20.2	167.6	1.7090	1.7050	1.3050	0.7858

**Tab. 36:** Diffusionskoeffizienten für das System H<sub>2</sub>O – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>,  $\omega_b=0.33, \phi_{B+C}=0.12$ . Die Angaben zu "Bereich 1" und "Bereich 2" beziehen sich auf die Auswertung von Peak 3 im Falle zweier linearer Bereiche.

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{D_A}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_A}{D_A^0}$
					Bereich 1	Bereich 2	
17.0	151.1	0.9936	1.0030	1.2530	--	--	0.7716
18.0	154.4	0.8248	0.8311	1.1110	--	--	0.7671
18.5	156.3	0.7242	0.7530	1.0240	--	--	0.7661
19.0	159.5	0.8492	0.8520	1.0320	--	--	0.7715
19.2	158.5	1.1100	1.1160	1.0060	--	--	0.7626
19.3	158.3	1.0390	1.0430	1.0090	--	--	0.7597
19.4	159.1	1.4260	1.4280	1.0460	--	--	0.7615
19.5	159.5	1.8290	1.8260	1.0800	--	--	0.7615

$T$ °C	$\frac{D_A}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$ Bereich 1	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$ Bereich 2	$\frac{D_A}{D_A^0}$
19.6	159.6	2.5920	2.5660	1.1320	--	--	0.7600
19.9	160.9	5.4810	--	1.3280	5.3910	2.0680	0.7602
20.2	162.6	9.5570	--	1.6040	9.2590	2.0200	0.7624
20.5	163.2	12.8200	--	1.8350	12.4700	2.2550	0.7593

**Tab. 37:** Diffusionskoeffizienten für das System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ,  $\alpha_b=0.33, \phi_{B+C}=0.24$ . Die Angaben zu "Bereich 1" und "Bereich 2" beziehen sich auf die Auswertung von Peak 3 im Falle zweier linearer Bereiche.

$T$ °C	$\frac{D_A}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$ Bereich 1	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$ Bereich 2	$\frac{D_A}{D_A^0}$
17.0	139.2	0.5446	0.5484	0.7240	--	--	0.7108
18.0	142.5	0.7784	0.7813	0.7471	--	--	0.7082
18.5	143.9	1.9700	1.9560	0.8984	--	--	0.7054
19.0	145.7	6.1530	--	1.2660	5.9810	1.2790	0.7048
19.3	142.9	8.2690	--	1.4420	8.0620	1.9030	0.6858
19.6	146.4	14.8100	--	1.9120	14.3400	2.1030	0.6971
19.9	146.4	20.7000	--	2.3770	20.0600	2.8350	0.6917
20.2	147.7	26.4600	--	2.8130	25.5500	3.2280	0.6925
20.5	148.2	29.6300	--	3.0800	28.4900	3.4090	0.6896
21.0	149.2	38.5800	--	3.8320	32.1900	4.1510	0.6855

**Tab. 38:** Diffusionskoeffizienten für das System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ,  $\alpha_b=0.33, \phi_{B+C}=0.48$ . Die Angaben zu "Bereich 1" und "Bereich 2" beziehen sich auf die Auswertung von Peak 3 im Falle zweier linearer Bereiche.

$T$ °C	$\frac{D_A}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$ Bereich 1	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$ Bereich 2	$\frac{D_A}{D_A^0}$
17.0	109.2	2.0690	2.0490	0.7746	--	--	0.5576
18.0	109.7	7.8830	--	1.3960	7.6980	1.9520	0.5450
18.5	111.7	15.3400	--	1.9530	15.0400	2.4370	0.5475
19.0	112.4	22.2200	--	2.5310	21.2500	2.8670	0.5437
19.3	111.6	24.5000	--	2.6770	23.4000	3.2380	0.5356
19.6	112.4	31.3900	--	3.2210	29.9800	3.6270	0.5352
19.9	112.3	40.7000	--	3.5610	34.2700	3.8590	0.5306

$\frac{T}{\text{°C}}$	$\frac{D_A}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_B}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_C}{10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_A}{D_A^0}$
					Bereich 1	Bereich 2	
20.2	113.1	40.8400	--	3.9670	39.2400	4.2710	0.5303
20.5	113.1	44.7700	--	4.2370	43.4900	4.5530	0.5262
21.0	113.2	52.0900	--	4.8740	50.3900	5.0020	0.5201
22.0	112.3	66.1600	--	6.0800	63.3100	6.1350	0.5033

**Tab. 39:** Temperaturabhängigkeit der Dichten der Mikroemulsionsproben am System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$ .

$\phi_{B+C}=0.03$		$\phi_{B+C}=0.06$		$\phi_{B+C}=0.12$		$\phi_{B+C}=0.24$	
$\frac{T}{\text{°C}}$	$\frac{\rho}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$						
14.99	0.9983	14.98	0.9931	15.00	0.9827	15.00	0.9628
14.99	0.9984	15.25	0.9931	15.49	0.9827	15.49	0.9627
15.50	0.9982	15.51	0.9930	16.01	0.9825	15.99	0.9625
16.00	0.9981	15.75	0.9929	16.51	0.9824	16.01	0.9625
16.49	0.9980	16.01	0.9929	17.00	0.9822	16.50	0.9624
16.99	0.9979	16.26	0.9928	17.50	0.9822	16.99	0.9622
17.51	0.9978	16.51	0.9928	18.00	0.9821	17.50	0.9621
18.01	0.9977	16.74	0.9928			17.99	0.9619
		16.99	0.9927			18.00	0.9618
		17.01	0.9927			18.50	0.9617
		17.27	0.9926			19.00	0.9615
		17.50	0.9926			19.01	0.9614
		17.76	0.9925				
		17.99	0.9925				
		18.02	0.9936				
		18.25	0.9924				

**Tab. 40:** Temperaturabhängigkeit der Dichten der Mikroemulsionsproben am System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> mit  $\omega_b=0.33$ .

$\phi_{B+C}=0.06$		$\phi_{B+C}=0.12$		$\phi_{B+C}=0.24$	
$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\rho}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\rho}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\rho}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$
17.00	0.9907	16.52	0.9685	16.50	0.9503
16.99	0.9907	16.80	0.9703	16.52	0.9485
17.50	0.9906	16.99	0.9684	16.99	0.9484
18.00	0.9904	17.	0.9694	17.00	0.9494
18.50	0.9903	17.49	0.9684	17.49	0.9484
18.99	0.9902	17.99	0.9683	17.99	0.9483
19.20	0.9901	18.02	0.9682	18.00	0.9485
		18.51	0.9685	18.02	0.9482
		18.99	0.9683	18.51	0.9485
		19.01	0.9672	18.99	0.9483
		19.52	0.9679	19.01	0.9472
		19.79	0.9671	19.52	0.9478
				19.99	0.9471

**Tab. 41:** Daten für die Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  im System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Oktan – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.06$ . Angegeben sind die Daten für  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ .

$\frac{T_0}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{T_{\text{end}}}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{T_{\text{end}}^{-1}}{10^{-3} \text{K}^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
12.80	13.25	3.4916	7.3287
12.80	13.38	3.4900	7.4138
12.80	13.51	3.4885	7.1633
12.80	13.66	3.4866	7.1488
12.81	13.83	3.4846	7.2927
13.77	14.12	3.4810	7.1602
13.77	14.23	3.4797	7.2093
13.80	14.38	3.4779	7.2339
13.80	14.51	3.4763	7.1959
13.81	14.67	3.4744	7.2159
13.83	14.85	3.4722	7.0720
14.51	14.77	3.4732	7.0962
14.51	14.86	3.4721	7.1704
14.54	14.99	3.4705	7.1035

$\frac{T_0}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\text{end}}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\text{end}}^{-1}}{10^{-3}\text{K}^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
14.56	15.14	3.4687	7.2649
14.57	15.28	3.4670	7.1491
14.59	15.45	3.4650	7.1042
15.45	15.71	3.4619	7.1881
15.48	15.83	3.4604	7.1507
15.47	16.05	3.4596	7.0797
15.47	16.18	3.4578	7.1888
15.48	16.34	3.4563	7.0716
16.50	16.68	3.4544	7.2847
16.52	16.78	3.4503	7.0096
16.54	16.89	3.4491	7.0853
16.54	16.99	3.4478	7.1065
16.54	17.12	3.4466	7.0314
16.57	17.28	3.4451	6.9284
16.57	17.43	3.4432	6.8349
17.34	17.45	3.4414	7.0135
17.34	17.52	3.4412	6.8986
17.38	17.64	3.4403	6.8981
17.38	17.73	3.4389	6.7976
17.38	17.83	3.4378	6.6345
17.40	17.98	3.4367	6.4461

**Tab. 42:** Daten für die *Arrhenius*-Auftragung zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  im System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.12$ . Angegeben sind die Daten für  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ .

$\frac{T_0}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\text{end}}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\text{end}}^{-1}}{10^{-3}\text{K}^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
12.72	12.98	3.4949	8.0714
12.72	13.07	3.4938	8.0444
12.72	13.17	3.4926	7.9742
12.72	13.30	3.4910	7.7096
12.72	13.36	3.4903	7.8334
12.72	13.43	3.4894	7.8423
14.32	14.58	3.4755	7.8509
14.33	14.51	3.4763	7.4236
14.35	14.70	3.4740	7.7904
14.37	14.82	3.4726	8.0916
14.39	14.84	3.4723	7.7626

$\frac{T_0}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\text{end}}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\text{end}}^{-1}}{10^{-3}\text{K}^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
14.38	14.83	3.4725	7.8935
14.38	14.96	3.4709	8.0157
14.39	15.10	3.4692	7.9084
14.40	15.26	3.4673	7.8780
15.50	15.76	3.4613	7.9178
15.48	15.66	3.4625	7.7271
15.49	15.84	3.4603	7.9024
15.49	15.94	3.4591	7.9328
15.50	16.08	3.4575	7.9149
15.50	16.21	3.4559	7.8081
15.51	16.37	3.4540	7.7902
15.51	15.91	3.4595	8.0496
16.47	16.65	3.4507	7.9912
16.48	16.59	3.4514	7.6448
16.51	16.77	3.4492	8.0302
16.52	16.73	3.4497	8.0619
16.52	16.87	3.4480	7.8759
16.52	16.97	3.4468	7.8742
16.53	17.11	3.4452	7.6711
17.35	17.46	3.4410	7.4565
17.36	17.42	3.4415	7.0923
17.35	17.53	3.4402	7.6607
17.36	17.62	3.4391	7.4654
17.38	17.73	3.4378	7.2572
17.40	17.85	3.4364	7.0864
17.41	17.99	3.4348	6.9262

**Tab. 43:** Daten für die *Arrhenius*-Auftragung zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  im System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.20$ . Angegeben sind die Daten für  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ .

$\frac{T_0}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\text{end}}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\text{end}}^{-1}}{10^{-3}\text{K}^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
13.46	13.81	3.4848	8.4370
13.46	13.91	3.4836	8.3775
13.46	14.04	3.4820	8.7943
13.47	14.18	3.4803	8.7069
13.47	14.33	3.4785	8.4883
14.89	15.15	3.4686	8.6816

$\frac{T_0}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\text{end}}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\text{end}}^{-1}}{10^{-3}\text{K}^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
14.90	15.25	3.4674	8.6738
14.90	15.35	3.4662	8.5963
14.92	15.50	3.4644	8.5195
14.94	15.65	3.4626	8.6592
14.95	15.81	3.4607	8.7803
15.90	16.16	3.4565	8.6423
15.88	16.23	3.4557	8.6252
15.88	16.33	3.4545	8.8489
15.89	16.47	3.4528	8.9136
15.90	16.61	3.4511	8.8030
15.91	16.77	3.4492	8.7512
16.73	16.91	3.4476	8.8964
16.73	16.99	3.4466	8.8471
16.75	17.10	3.4453	8.6976
16.75	17.20	3.4441	8.8565
16.78	17.36	3.4422	8.7030
16.77	17.48	3.4408	8.6556
16.77	17.63	3.4390	8.6723
17.53	17.71	3.4381	8.7376
17.53	17.64	3.4389	8.7910
17.53	17.81	3.4369	8.7152
17.53	18.00	3.4347	8.6133
17.53	18.13	3.4331	8.5881
17.53	18.26	3.4316	8.5600
17.53	18.43	3.4296	8.4549
18.33	18.44	3.4295	8.6987
18.36	18.54	3.4283	8.3380
18.35	18.61	3.4275	8.4160
18.36	18.71	3.4263	8.4411
18.37	18.82	3.4250	8.2995
18.38	18.96	3.4234	8.1753
18.40	19.11	3.4216	8.0915

**Tab. 44:** Daten für die *Arrhenius*-Auftragung zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  im System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{B+C}=0.30$ . Angegeben sind die Daten für  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ .

$\frac{T_0}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\text{end}}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\text{end}}^{-1}}{10^{-3}\text{K}^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
10.72	11.43	3.5140	8.8766
10.72	11.58	3.5121	8.9410
10.72	11.74	3.5101	8.9133
10.72	11.30	3.5156	9.3258
11.88	12.59	3.4997	9.1429
11.90	12.76	3.4976	9.1511
11.90	12.92	3.4956	9.0747
13.49	14.07	3.4817	9.0882
13.51	14.22	3.4798	9.3431
13.54	14.40	3.4777	8.7771
13.56	14.58	3.4755	9.2275
14.98	15.43	3.4652	9.3082
14.98	15.56	3.4637	9.3726
15.03	15.74	3.4615	9.6401
15.08	15.94	3.4591	9.4546
16.85	17.20	3.4441	9.2072
16.88	17.33	3.4426	9.2966
16.88	17.46	3.4410	9.7635
16.90	17.61	3.4393	9.5024
16.93	17.79	3.4371	9.2709
16.93	17.95	3.4352	9.3399

**Tab. 45:** Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  aus Temperatursprungexperimenten am System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  mit  $\omega_b=0.45$ . Werte für Sprünge auf  $T_{\text{end}} \approx 16 \text{ }^\circ\text{C}$  für  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ . Der Fehler ergibt sich aus der Mittelung von mindestens drei Einzelmessungen.

$\phi_{B+C}$	$\frac{\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{\Delta\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$
0.06	1187	153
0.12	2787	189
0.20	6506	631
0.30	12804	980

**Tab. 46:** Vergleich der  $q^2$ -Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  aus Temperatursprungexperimenten am System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ,  $\omega_b=0.45$ ,  $\phi_{\text{B+C}}=0.06$  bei zwei unterschiedlichen Sprungendtemperaturen  $T_{\text{end}}$ .

$\frac{q^2}{10^{10} \cdot \text{cm}^{-2}}$	$T_{\text{end}}=14.38 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_{\text{end}}=17.83 \text{ }^\circ\text{C}$	
	$\frac{\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{\Delta\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{\Delta\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$
2.467	1434	188	505	38
4.934	1411	96	754	32
7.402	1342	262	956	26
8.715	1341	337	967	58

**Tab. 47:** Zusammensetzungen der Stammlösungen

Nummer	$\frac{m_{n\text{-Dekan}}}{\text{g}}$	$\frac{m_{\text{C}_{12}\text{E}_5}}{\text{g}}$	$\omega_b$
SL318	3.815	6.181	0.318
SL449	25.000	23.200	0.449
SL603 (a)	3.1691	6.3778	0.603
SL603 (b)	2.4399	4.9078	0.603
SL603 (c)	[183]	[183]	0.603
SL693 (a)	3.6846	11.0051	0.693
SL693 (b)	0.1835	0.5478	0.693

**Tab. 48:** Lage der  $L_3$ -Kanäle für  $\omega_b=0.318$ , Stammlösung SL318:

$\phi_{\text{B+C}}$	$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}}}{\text{g}}$	$\frac{m_{\text{SL318}}}{\text{g}}$	$\frac{T_{L_3+L_a \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{L_3 \rightarrow L_1+L_3}}{^\circ\text{C}}$
0.0998	14.3746	1.2860	36.66	36.95
0.1497	13.5730	1.9280	37.09	37.43
0.1996	11.9760	2.4098	37.47	37.80
0.2501	11.2275	3.0202	37.75	38.10

**Tab. 49:** Lage der  $L_3$ -Kanäle für  $\omega_b=0.449$ , Stammlösung SL449:

$\phi_{B+C}$	$\frac{m_{H_2O/NaCl}}{g}$	$\frac{m_{SL449}}{g}$	$\frac{T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3}}{^\circ C}$	$\frac{T_{L_3 \rightarrow L_1'+L_3}}{^\circ C}$
0.0592	14.2553	0.7510	k.A.	38.38
0.0881	14.1079	1.1422	38.38	38.72
0.1169	13.5662	1.5045	38.62	39.11
0.1457	13.1323	1.8768	39.00	39.49
0.1741	13.6035	2.4019	39.25	39.77
0.2023	12.3846	2.6312	39.67	40.31
0.2305	12.0077	3.0136	39.94	40.54
0.2578	11.6258	3.3835	40.28	40.94
0.2846	11.2732	3.7568	40.54	41.21
0.3115	10.8953	4.1305	40.88	41.67
0.3389	10.5306	4.5231	41.23	42.03
0.3916	9.7558	5.2612	41.91	42.75
0.4435	9.0048	6.0114	42.65	43.86

**Tab. 50:** Lage der  $L_3$ -Kanäle für  $\omega_b=0.603$ , Stammlösung SL603:

$\phi_{B+C}$	$\frac{m_{H_2O/NaCl}}{g}$	$\frac{m_{SL603}}{g}$	$\frac{T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3}}{^\circ C}$	$\frac{T_{L_3 \rightarrow L_1'+L_3}}{^\circ C}$
0.0800	[183]	[183]	40.90	41.60
0.0850	[183]	[183]	40.94	41.60
0.1100	[183]	[183]	41.22	42.01
0.1507	12.7383	1.9760 (a)	41.66	42.53
0.1989	10.3756	2.2522 (a)	42.44	43.36
0.2969	10.5206	3.8853 (a)	44.06	45.46
0.3996	8.9945	5.2352 (b)	46.17	47.85

**Tab. 51:** Lage der  $L_3$ -Kanäle für  $\omega_b=0.693$ , Stammlösung SL693:

$\phi_{B+C}$	$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}}}{\text{g}}$	$\frac{m_{\text{SL693}}}{\text{g}}$	$\frac{T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{L_3 \rightarrow L_1'+L_3}}{^\circ\text{C}}$
0.0700	7.2164	0.7313 (b)	46.30	47.10
0.1020	4.9409	0.7313 (b)	46.70	47.80
0.1421	3.1976	0.7313 (b)	47.60	48.70
0.2043	11.9916	2.6865 (a)	48.81	49.91
0.2388	8.4320	2.3695 (a)	49.38	50.96
0.3000	10.4813	4.0243 (a)	50.74	52.47
0.3998	8.9983	5.3680 (a)	53.11	55.59

**Tab. 52:** Probenzusammensetzung, Phasengrenzen und SANS-fit-Parameter für Messungen der  $L_3$ -Phase im Bulk-Kontrast am System  $\text{D}_2\text{O}-n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}-\text{C}_{12}\text{E}_5$  mit konstantem Tensidvolumenbruch  $\phi_C=0.1$ ,  $\lambda=6\text{\AA}$  (ILL, Grenoble 2000)

Probe	$\omega_b$	$\phi_C$	$\frac{T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{L_3 \rightarrow L_1'+L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{\text{Mess}}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{q_{\text{max}}}{10^{10} \text{ m}}$	$\frac{d}{10^{-10} \text{ m}}$
PU_B5	0.4476	0.0995	38.26	38.66	38.70	0.0137	458
PU_B6	0.6006	0.0997	41.42	41.92	41.79	0.0149	422
PU_B7	0.6965	0.0994	45.90 (G)	46.65 (G)	46.31	0.0149	422
PU_B8	0.8003	0.0996	54.36	54.88	54.70	0.0143	439

**Tab. 53:** Probenzusammensetzung, Phasengrenzen und SANS-fit-Parameter für Messungen der L<sub>3</sub>-Phase im Film-Kontrast am System D<sub>2</sub>O-*n*-C<sub>10</sub>D<sub>22</sub>-C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> mit konstantem Membranvolumenbruch  $\phi_{B+C}=0.2$ ,  $\lambda=6\text{\AA}$  (ILL, Grenoble 2000)

Probe	$\omega_b$	$\phi_{B+C}$	$\frac{T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{L_1+L_3 \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{Mess}}{^\circ\text{C}}$	$f$	$\frac{t}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{I_{incolt}}{\text{cm}^{-1}}$	$\phi_c$	$\frac{\varepsilon}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{\sigma}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{q_{max}}{10^{10} \text{ m}}$	$\frac{d}{10^{-10} \text{ m}}$
PU_1	0.4538	0.2012	39.01	39.40	39.19	0.85	5.65	0.129	0.0913	24.3	7.2	0.0137	458
PU_2	0.8001	0.1993	57.16	58.24	58.07	0.85	5.85	0.195	0.1594	10	2.15	0.0245	256
PU_3	0.6988	0.1998	48.27	49.34	48.80	0.85	5.85	0.175	0.1396	12.5	2.55	0.0221	284
PU_4	0.5998	0.1999	42.89	43.56	43.31	0.88	5.7	0.16	0.1199	16	3.75	0.0179	351

**Tab. 54:** Probenzusammensetzung, Phasengrenzen und SANS-fit-Parameter für Messungen der L<sub>3</sub>-Phase im Film-Kontrast am System D<sub>2</sub>O-*n*-C<sub>10</sub>D<sub>22</sub>-C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> mit konstantem Tensidvolumenbruch  $\phi_c=0.1$ ,  $\lambda=6\text{\AA}$  (ILL, Grenoble 2000)

Probe	$\omega_b$	$\phi_C$	$\frac{T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{L_1+L_3 \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{Mess}}{^\circ\text{C}}$	$f$	$\frac{t}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{I_{incolt}}{\text{cm}^{-1}}$	$\phi_c$	$\frac{\varepsilon}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{\sigma}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{q_{max}}{10^{10} \text{ m}}$	$\frac{d}{10^{-10} \text{ m}}$
PU_5	0.4485	0.0996	39.13	39.45	39.70	0.93	5.85	0.145	0.0996	24.3	7.3	0.0143	439
PU_6	0.5985	0.0995	42.49	42.99	42.76	0.90	5.85	0.139	0.0995	16.3	3.75	0.0149	422
PU_7	0.6952	0.0995	47.30	47.66	47.48	0.85	5.85	0.140	0.0995	13	2.65	0.0149	422
PU_8	0.7969	0.0996	54.70	55.00	55.08	0.90	5.95	0.134	0.0996	9.9	1.99	0.0149	422
RW_1	0.6016	0.0511	40.37	40.69	40.58	0.85	5.85	0.094	0.0511	16.3	3.75	0.0066	956

**Tab. 55:** Phasenverhalten der nachträglich angesetzten DLS-Proben und gefundene Zeitkonstanten  $\tau_{\text{DLS}}^{-1}$  für  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ . Zusammensetzung der verwendeten Stammlösung:  $m(\text{Dekan})=2.3244\text{g}$ ,  $m(\text{C}_{12}\text{E}_5)=2.5036\text{g}$ . Einige Proben wurden durch Verdünnung vorangegangener und bereits vermessener Proben hergestellt.

$\phi_{\text{B+C}}$	$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}}}{\text{g}}$	$\frac{m_{\text{SL}}}{\text{g}}$	$\frac{T_{L_3+L_a \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{L_3 \rightarrow L_1'+L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\tau_{\text{DLS}}^{-1}}{\text{s}^{-1}}$
0.0822	2.9039	0.2179	37.77	38.15	1622
0.1157	1.9886	0.2179	38.25	38.54	2390
0.1627	4.5257	0.7369	38.54	39.11	3160
0.2025	2.9245	0.6193	39.00	39.57	4640
0.2845	1.2310	0.2618	39.04	39.66	5220
0.3400	1.4080	0.6040	40.62	41.45	7240
0.3915	1.3673	0.7369	41.24	42.30	7000
0.4406	0.9155	0.6040	41.83	43.44	11490

**Tab. 56:**  $q^2$ -Unabhängigkeit der DLS-Daten für das System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$  mit  $\phi_{\text{B+C}}=0.2025$ ,  $\omega_b=0.449$  und  $T=39.37^\circ\text{C}$ .

$\frac{q^2}{10^{-10} \text{cm}^{-2}}$	$\frac{\tau_{\text{DLS}}^{-1}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{\Delta\tau_{\text{DLS}}^{-1}}{\text{s}^{-1}}$
0.4670	424.0000	58.0000
0.8155	697.3333	109.3333
1.2451	1105.3333	35.3333
1.7428	1654.6667	160.6667
2.2935	2070.6667	98.6667
2.8804	2686.6667	206.6667
3.4857	3120.0000	120.0000
4.0910	3900.0000	100.0000
4.6779	4486.6667	66.6667
4.9345	4640.0000	220.0000
5.2285	4933.3333	153.3333
5.7262	5453.3333	113.3333
6.1559	5753.3333	113.3333

**Tab. 57:**  $q^2$ -Abhängigkeit der DLS-Daten für das System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> mit  $\phi_{B+C}=0.4434$ ,  $\omega_b=0.449$  und  $T=42.50^\circ\text{C}$ .

$\frac{q^2}{10^{-10} \text{ cm}^{-2}}$	$\frac{\tau_{\text{DLS}}^{-1}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{\Delta\tau_{\text{DLS}}^{-1}}{\text{s}^{-1}}$
0.4670	1661.3333	125.3333
0.8155	2633.3333	113.3333
1.2451	3713.3333	193.3333
1.7428	5106.6667	486.6667
2.2935	6013.3333	113.3333
2.8804	7513.3333	193.3333
3.4857	8513.3333	333.3333
4.0910	9840.0000	320.0000
4.6779	11126.6667	166.6667
4.9345	11440.0000	480.0000
5.2285	11380.0000	40.0000
5.7262	12513.3333	353.3333
6.1559	13853.3333	873.3333

**Tab. 58:** Temperaturabhängigkeit der auf die Ausgangsintensität  $I_0$  normierten Lichtstreuungintensität  $I_S$  für das System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>,  $\phi_{B+C}=0.2023$ ,  $\omega_b=0.449$ .

$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{I_S}{I_0}$
39.76	1.0000
39.87	1.0391
39.95	1.0742
40.03	1.1250
40.12	1.1822
40.18	1.2114
40.25	1.2516
40.31	1.2892
40.38	1.3437
40.44	1.3912
40.51	1.4406
40.59	1.5085
40.67	1.5951
40.75	1.6588
40.83	1.7701

**Tab. 59:** Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  aus Temperatursprungexperiment am System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$  mit  $\omega_b=0.449$ . Werte für Sprünge auf die jeweilige Binodaltemperatur und für  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ . Der Fehler ergibt sich aus der Mittelung von mindestens drei Einzelmessungen (nach [75]).

$\phi_{B+C}$	$\frac{\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{\Delta\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$
0.1169	0.067	0.022
0.1457	0.893	0.191
0.1741	2.941	0.519
0.2023	21.413	1.834
0.2305	50.000	25.000
0.2578	555.556	246.914
0.2846	1333.333	444.444
0.3115	3333.333	1111.111
0.3389	6666.667	2222.222
0.3916	9345.794	1746.877
0.4435	11111.111	3086.420

**Tab. 60:**  $q^2$ -Unabhängigkeit der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  vom Streuvektor  $q$  für eine Probe mit  $\phi_{B+C}=0.2023$  und  $\omega_b=0.449$  bei Sprung auf die Binodaltemperatur. Der Fehler ergibt sich aus der Mittelung von mindestens drei Einzelmessungen (nach [75]).

$\frac{T_{L_3 \rightarrow L_1' + L_3}}{\text{°C}}$	$\frac{\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{\Delta\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$
1.154	20.704	2.143
2.467	20.492	1.680
4.934	21.413	1.834
7.402	21.739	2.363
8.715	22.727	3.099

**Tab. 61:**  $q^2$ -Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstante  $\tau_T^{-1}$  vom Streuvektor  $q$  für eine Probe mit  $\phi_{B+C}=0.3916$  und  $\omega_b=0.449$  bei Sprung auf die Binodaltemperatur. Der Fehler ergibt sich aus der Mittelung von mindestens drei Einzelmessungen (nach [75]).

$\frac{q_{\max}}{10^{10} \text{ m}}$	$\frac{\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{\Delta\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$
1.154	3333.333	1111.111
4.934	9345.794	1746.877
7.402	13140.604	3453.510
8.715	13831.259	3826.074

**Tab. 62:** Probenzusammensetzung, Phasengrenzen und Relaxationszeitkonstanten für das System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> durch langsame Temperatursprungexperimente (aus [183]).

$\omega_b$	$\phi_{B+C}$	$\frac{T_{L_3+L_a \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{L_3 \rightarrow L_1'+L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_0}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{end}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\tau_T^{-1}}{10^{-3} \text{ s}^{-1}}$
0.449	0.059	--	38.38	38.28	38.35	0.9091
0.603	0.080	40.91	41.66	41.26	41.59	0.8710
0.603	0.085	41.31	42.78	41.31	41.46	1.8657
0.603	0.110	41.23	42.02	41.62	41.86	12.821
0.693	0.0720	44.25	45.25	44.90	44.65	0.3449
0.693	0.0810	44.50	45.43	44.80	45.12	1.0593
0.693	0.0900	44.56	45.52	45.05	45.30	1.6447
0.693	0.1000	44.91	45.92	45.68	45.87	3.7594
0.693	0.1200	46.18	47.17	46.49	46.68	8.2645

**Tab. 63:** Probenzusammensetzung, Phasengrenzen und Relaxationszeitkonstanten für das System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> durch isotherme Scherung

$\frac{m_{\text{H}_2\text{O/NaCl}}}{\text{g}}$	$\frac{m_{\text{Dekan}}}{\text{g}}$	$\frac{m_{\text{C}_{12}\text{E}_5}}{\text{g}}$	$\omega_b$	$\phi_{B+C}$	$\frac{T_{L_3+L_a \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{L_3 \rightarrow L_1'+L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\tau_T^{-1}}{10^{-3} \text{ s}^{-1}}$
9.1171	0.2359	0.2538	0.449	0.060	38.82	38.91	2.66
9.3989	0.2433	0.2617	0.448	0.060	38.79	38.90	2.88
9.3327	0.3026	0.3256	0.448	0.074	39.12	39.28	6.89

**Tab. 64:** Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  aus Temperatursprungexperimenten am System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> mit  $\omega_b=0.318$ . Werte für Sprünge auf die jeweilige Binodaltemperatur und für  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Der Fehler ergibt sich aus der Mittelung von mindestens drei Einzelmessungen.

$\phi_{B+C}$	$\frac{\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{\Delta\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$
0.0998	0.7259	0.3429
0.1497	8.1341	0.4496
0.1996	48.4362	1.0688
0.2501	707.6821	115.7494

**Tab. 65:** Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  aus Temperatursprungexperimenten am System  $H_2O/NaCl - n\text{-Dekan} - C_{12}E_5$  mit  $\omega_b=0.603$ . Werte für Sprünge auf die jeweilige Binodaltemperatur und für  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ . Der Fehler ergibt sich aus der Mittelung von mindestens drei Einzelmessungen.

$\phi_{B+C}$	$\frac{\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{\Delta\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$
0.1507	0.4444	0.0599
0.1988	7.4627	0.8985
0.2980	909.0909	121.2121
0.3900	10000.0000	3333.3333

**Tab. 66:** Relaxationszeitkonstanten  $\tau_T^{-1}$  aus Temperatursprungexperiment am System  $H_2O/NaCl - n\text{-Dekan} - C_{12}E_5$  mit  $\omega_b=0.693$ . Werte für Sprünge auf die jeweilige Binodaltemperatur und für  $q=2.2 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ . Der Fehler ergibt sich aus der Mittelung von mindestens drei Einzelmessungen.

$\phi_{B+C}$	$\frac{\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{\Delta\tau_T^{-1}}{\text{s}^{-1}}$
0.2000	1.5000	0.0257
0.2388	14.5000	1.5000
0.3000	180.0000	9.0000
0.4000	6666.0000	333.3333

**Tab. 67:** Probenzusammensetzung, Phasengrenzen und Relaxationszeitkonstanten für das System  $H_2O/NaCl - n\text{-Dekan} - C_{12}E_5$ . Variation von  $\phi$  bzw.  $\omega_b$  bei konstantem Tensidgehalt. Zusammensetzung der Stammlösungen: SL1:  $m(H_2O/NaCl)=65.1470\text{g}$ ,  $m(C_{12}E_5)=6.0360\text{g}$   $\rightarrow \gamma=0.0848$ ; SL2:  $m(n\text{-Dekan})=14.7314\text{g}$ ,  $m(C_{12}E_5)=1.3650\text{g}$   $\rightarrow \gamma=0.0848$ .

$\frac{m_{SL1}}{\text{g}}$	$\frac{m_{SL2}}{\text{g}}$	$\phi$	$\omega_b$	$\phi_C$	$\frac{T_{L_3+L_a \rightarrow L_3}}{\text{°C}}$	$\frac{T_{L_3 \rightarrow L_1'+L_3}}{\text{°C}}$	$\frac{\tau_{DLS}^{-1}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{\Delta\tau_{DLS}^{-1}}{\text{s}^{-1}}$
14.0243	0.7380	0.0672	0.5833	0.0860	41.26	41.66	0.5942	0.1101
13.0743	1.0604	0.0999	0.4826	0.0853	39.22	39.75	7.9808	1.3376
12.2014	1.3539	0.1318	0.4120	0.0846	38.44	38.99	42.0168	10.7690
12.3353	2.1765	0.1945	0.3182	0.0832	38.00	38.25	831.2552	76.0084

**Tab. 68:** Ergebnis der Kalibrierung der Temperatursprunganlage mit 2,6-Dimethylpyridin - Wasser/NaCl bei kritischer Zusammensetzung. Gegenüberstellung der am Kondensator angelegten Spannung und resultierendem Temperatursprung.

Skalenteile am Kondensator	$\frac{U_{cap}}{\text{kV}}$	$\frac{\Delta T}{\text{K}}$	$\frac{\delta \Delta T}{\text{K}}$
5.00	2.50	0.04	0.01
6.00	3.00	0.06	0.01
7.00	3.50	0.09	0.01
8.00	4.00	0.11	0.01
9.00	4.50	0.14	0.01
10.00	5.00	0.18	0.01
11.00	5.50	0.21	0.02
12.00	6.00	0.26	0.02
13.00	6.50	0.30	0.03
14.00	7.00	0.35	0.03
15.00	7.50	0.40	0.03
16.00	8.00	0.45	0.04
17.00	8.50	0.51	0.04
18.00	9.00	0.58	0.05
19.00	9.50	0.64	0.05
20.00	10.00	0.71	0.06
21.00	10.50	0.78	0.07
22.00	11.00	0.86	0.07

**Tab. 69:** Phasengrenzen und Netzwerkbildungstemperatur aus dem Minimum des Öldiffusionskoeffizienten  $T(D_{B,min})$  bei NMR-Experimenten am System  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ .

$\omega_b$	$\phi_{B+C}$	$\frac{T_{2 \rightarrow 1}}{\text{°C}}$	$\frac{T_{1 \rightarrow 2}}{\text{°C}}$	$\frac{T(D_{B,min})}{\text{°C}}$
0.33	0.0298	18.5	20.6	--
0.33	0.0597	18.5	20.6	18.0
0.33	0.1200	18.4	20.6	16.5
0.33	0.2402	18.0	21.3	14.0
0.33	0.4801	17.0	22.9	--
0.45	0.0294	14.8	19.4	--
0.45	0.0597	14.8	19.5	19.6
0.45	0.1196	14.3	19.5	18.5
0.45	0.2399	13.9	20.3	17.0
0.45	0.4807	13.5	19.2	--

**Tab. 70:** Phasengrenzen und Netzwerkbildungstemperatur aus der Temperaturlage des Wendepunkts bei Viskositätsmessungen  $T(\dot{\eta})$  am System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ .

$\omega_b$	$\phi_{B+C}$	$\frac{T_{2 \rightarrow 1}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{1 \rightarrow 2}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T(\dot{\eta})}{^\circ\text{C}}$
0.33	0.0600	16.90	19.58	19.50
0.33	0.1200	16.65	19.80	18.60
0.33	0.2400	16.50	20.29	17.90
0.45	0.0499	11.75	18.23	--
0.45	0.0600	13.00	18.75	18.20
0.45	0.1198	11.75	18.41	17.10
0.45	0.2005	11.50	19.18	--
0.45	0.2400	12.00	19.44	15.30
0.45	0.3001	11.30	19.65	--
0.45	0.3542	10.82	19.30	--
0.45	0.3886	10.55	19.15	--
0.45	0.4301	10.15	18.83	--
0.45	0.4790	9.00	18.28	--

**Tab. 71:** Tabelle zur Bestimmung der biegeelastischen Parameter bei konstantem Tensidvolumenbruch  $\phi_C$  im System  $\text{D}_2\text{O}-\text{C}_{10}\text{D}_{22}-\text{C}_{12}\text{E}_5$ .

Probe	$\omega_b$	$\phi_C$	$\frac{T_{\text{Mess}}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{c_{0,\text{mono}}}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \text{ K}^{-1}}$	$\frac{\varepsilon}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{\bar{\kappa}_{\text{bi}}}{k_B T}$	$\frac{d}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{\bar{\kappa}_{\text{bi}}(\xi)}{k_B T}$
PU_5	0.4485	0.0996	39.70	-2.296	24.3	-1.2233	439	-0.2640
PU_6	0.5985	0.0995	42.76	-4.736	16.3	-1.1171	422	-0.1683
PU_7	0.6952	0.0995	47.48	-8.206	13.0	-0.9709	422	-0.0221
PU_8	0.7969	0.0996	55.08	-13.100	9.9	-0.8546	422	0.0942

**Tab. 72:** Tabelle zur Bestimmung der biegeelastischen Parameter bei konstantem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  im System  $\text{D}_2\text{O}-\text{C}_{10}\text{D}_{22}-\text{C}_{12}\text{E}_5$ .

Probe	$\omega_b$	$\phi_C$	$\frac{T_{\text{Mess}}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{c_{0,\text{mono}}}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \text{ K}^{-1}}$	$\frac{\varepsilon}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{\bar{\kappa}_{\text{bi}}}{k_B T}$	$\frac{d}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{\bar{\kappa}_{\text{bi}}(\xi)}{k_B T}$
PU_4	0.5998	0.1188	43.31	-5.212	16.0	-1.0864	351	-0.1864
PU_6	0.5985	0.0986	42.76	-4.736	16.3	-1.1171	422	-0.1683
RW_1	0.6016	0.0507	40.58	-2.821	16.3	-1.2719	956	-0.1062

**Tab. 73:** Tabelle zur Bestimmung der Persistenzlängen bei konstantem Tensidvolumenbruch  $\phi_C$  im System  $D_2O-C_{10}D_{22}-C_{12}E_5$ .

Probe	$\omega_b$	$\phi_C$	$\frac{T_{Mess}}{^\circ C}$	$\frac{\kappa_{bi}}{k_B T}$	$\frac{\bar{\kappa}_{bi}}{k_B T}$	$\frac{d}{10^{-10} m}$	$\frac{\xi_\kappa}{10^{-10} m}$	$\frac{\xi_{\bar{\kappa}}}{10^{-10} m}$	$\frac{d}{\xi_{\bar{\kappa}}}$	$\frac{\xi_\kappa}{\xi_{\bar{\kappa}}}$
PU_5	0.4485	0.0996	39.70	2.48	-1.2233	439	383115	1187.794	0.3696	322.544
PU_6	0.5985	0.0995	42.76	2.48	-1.1171	422	383115	795.852	0.5302	481.391
PU_7	0.6952	0.0995	47.48	2.48	-0.9709	422	383115	458.637	0.9201	835.335
PU_8	0.7969	0.0996	55.08	2.48	-0.8546	422	383115	295.856	1.4264	1294.941

**Tab. 74:** Tabelle zur Bestimmung der Persistenzlängen bei konstantem Tensid/(Tensid+Öl)-Verhältnis  $\omega_b$  im System  $D_2O-C_{10}D_{22}-C_{12}E_5$ .

Probe	$\omega_b$	$\phi_{C,i}$	$\frac{T_{Mess}}{^\circ C}$	$\frac{\kappa_{bi}}{k_B T}$	$\frac{\bar{\kappa}_{bi}}{k_B T}$	$\frac{d}{10^{-10} m}$	$\frac{\xi_\kappa}{10^{-10} m}$	$\frac{\xi_{\bar{\kappa}}}{10^{-10} m}$	$\frac{d}{\xi_{\bar{\kappa}}}$	$\frac{\xi_\kappa}{\xi_{\bar{\kappa}}}$
PU_4	0.5998	0.1188	43.31	2.48	-1.0864	351	383115	708.740	0.4952	540.558
PU_6	0.5985	0.0986	42.76	2.48	-1.1171	422	383115	795.852	0.5302	481.391
RW_1	0.6016	0.0507	40.58	2.48	-1.2719	956	383115	1426.653	0.6701	268.542

**Tab. 75:** Bestimmung der Stabilitätsgrenzen für das System  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  mit  $\omega_b=0.318$  aus den experimentellen Phasengrenzen, der spontanen Krümmung und den Biegeelastischen Parametern der Bilayer.

$\phi_C$	$\phi_{B+C}$	$\frac{T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3}}{^\circ C}$	$\frac{T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3}}{^\circ C}$	$c_0$ $\frac{(T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3})}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} K^{-1}}$	$c_0$ $\frac{(T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3})}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} K^{-1}}$	$\bar{\kappa}_{bi}$ $\frac{(T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3})}{k_B T}$	$\bar{\kappa}_{bi}$ $\frac{(T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3})}{k_B T}$
0.0317	0.0998	36.66	36.95	0.73487	0.42601	-1.6148	-1.5666
0.0476	0.1497	37.09	37.43	0.27691	-0.08520	-1.5433	-1.4867
0.0635	0.1996	37.43	37.61	-0.08520	-0.27691	-1.4867	-1.4567
0.0795	0.2501	37.87	38.10	-0.55382	-0.79877	-1.4135	-1.3752

**Tab. 76:** Bestimmung der Stabilitätsgrenzen für das System  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  mit  $\omega_b=0.449$  aus den experimentellen Phasengrenzen, der spontanen Krümmung und den Biegeelastischen Parametern der Bilayer.

$\phi_C$	$\phi_{B+C}$	$\frac{T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3}}{^\circ C}$	$\frac{T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3}}{^\circ C}$	$c_0$ $\frac{(T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3})}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} K^{-1}}$	$c_0$ $\frac{(T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3})}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} K^{-1}}$	$\bar{\kappa}_{bi}$ $\frac{(T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3})}{k_B T}$	$\bar{\kappa}_{bi}$ $\frac{(T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3})}{k_B T}$
0.0265	0.0592	--	38.38	--	-1.0058	--	-1.3788
0.0395	0.0881	38.38	38.72	-1.0058	-1.3378	-1.3788	-1.3388
0.0525	0.1169	38.62	39.11	-1.2401	-1.7186	-1.3505	-1.2929

$\phi_C$	$\phi_{B+C}$	$\frac{T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$c_0$ $\frac{(T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3})}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \text{ K}^{-1}}$	$c_0$ $\frac{(T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3})}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \text{ K}^{-1}}$	$\bar{\text{Kbi}}$ $\frac{(T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3})}{k_B T}$	$\bar{\text{Kbi}}$ $\frac{(T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3})}{k_B T}$
0.0654	0.1457	39.00	39.49	-1.6112	-2.0897	-1.3058	-1.2481
0.0781	0.1741	39.25	39.77	-1.8553	-2.3631	-1.2764	-1.2152
0.0908	0.2023	39.67	40.31	-2.2654	-2.8904	-1.2270	-1.1516
0.1034	0.2305	39.94	40.54	-2.5291	-3.1150	-1.1952	-1.1246
0.1157	0.2578	40.28	40.94	-2.8611	-3.5055	-1.1552	-1.0775
0.1277	0.2846	40.54	41.21	-3.1150	-3.7692	-1.1246	-1.0457
0.1398	0.3115	40.88	41.67	-3.4470	-4.2184	-1.0845	-0.9916
0.1521	0.3389	41.23	42.03	-3.7887	-4.5699	-1.0434	-0.9492
0.1757	0.3916	41.91	42.75	-4.4527	-5.2730	-0.9633	-0.8645
0.1990	0.4435	42.65	43.86	-5.1753	-6.3569	-0.8762	-0.7338

**Tab. 77:** Bestimmung der Stabilitätsgrenzen für das System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> mit  $\omega_b=0.603$  aus den experimentellen Phasengrenzen, der spontanen Krümmung und den Biegeelastischen Parametern der Bilayer.

$\phi_C$	$\phi_{B+C}$	$\frac{T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$c_0$ $\frac{(T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3})}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \text{ K}^{-1}}$	$c_0$ $\frac{(T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3})}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \text{ K}^{-1}}$	$\bar{\text{Kbi}}$ $\frac{(T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3})}{k_B T}$	$\bar{\text{Kbi}}$ $\frac{(T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3})}{k_B T}$
0.0909	0.1507	41.66	42.53	-3.7593	-4.5182	-1.2017	-1.1414
0.1200	0.1989	42.44	43.36	-4.4397	-5.2421	-1.1477	-1.0840
0.1791	0.2969	44.06	45.46	-5.8527	-7.0738	-1.0355	-0.9386
0.2411	0.3996	46.17	47.85	-7.6931	-9.1585	-0.8895	-0.7732

**Tab. 78:** Bestimmung der Stabilitätsgrenzen für das System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> mit  $\omega_b=0.693$  aus den experimentellen Phasengrenzen, der spontanen Krümmung und den Biegeelastischen Parametern der Bilayer.

$\phi_C$	$\phi_{B+C}$	$\frac{T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$c_0$ $\frac{(T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3})}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \text{ K}^{-1}}$	$c_0$ $\frac{(T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3})}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \text{ K}^{-1}}$	$\bar{\text{Kbi}}$ $\frac{(T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3})}{k_B T}$	$\bar{\text{Kbi}}$ $\frac{(T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3})}{k_B T}$
0.0485	0.0700	46.30	47.10	-7.2638	-7.9131	-1.0496	-1.0094
0.0707	0.1020	46.70	47.80	-7.5885	-8.4812	-1.0295	-0.9742
0.0985	0.1421	47.60	48.70	-8.3189	-9.2117	-0.9842	-0.9289
0.1386	0.2001	48.81	49.91	-9.3009	-10.2	-0.9233	-0.8680
0.1655	0.2388	49.38	50.96	-9.7635	-11.0	-0.8947	-0.8152

$\phi_C$	$\phi_{B+C}$	$\frac{T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3}}{^\circ\text{C}}$	$c_0$ $\frac{(T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3})}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \text{ K}^{-1}}$	$c_0$ $\frac{(T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3})}{10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \text{ K}^{-1}}$	$\bar{\text{Kbi}}$ $\frac{(T_{L_3+L_\alpha \rightarrow L_3})}{k_B T}$	$\bar{\text{Kbi}}$ $\frac{(T_{L_1'+L_3 \rightarrow L_3})}{k_B T}$
0.2078	0.3000	50.74	52.47	-10.9	-12.3	-0.8262	-0.7392
0.2770	0.3998	53.11	55.59	-12.8	-14.8	-0.7070	-0.5822

**Tab. 79:** Ergebnis der Kalibrierung der Temperatursprunganlage mit dem System H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> im L<sub>1</sub>-Bereich bei verschiedenen Membranvolumenbrüchen  $\phi_{B+C}$ . Gegenüberstellung der am Kondensator angelegten Spannung und resultierendem Temperatursprung.

$U_{cap}/\text{kV}$	$\phi_{B+C}=0.125, \omega_b=0.449$		$\phi_{B+C}=0.212, \omega_b=0.449$		$\phi_{B+C}=0.300, \omega_b=0.449$	
	$\Delta T/\text{K}$	$\delta\Delta T/\text{K}$	$\Delta T/\text{K}$	$\delta\Delta T/\text{K}$	$\Delta T/\text{K}$	$\delta\Delta T/\text{K}$
2.50	0.04	0.01	0.04	0.01	0.05	0.01
3.00	0.05	0.01	0.06	0.01	0.08	0.01
3.50	0.07	0.01	0.09	0.01	0.11	0.01
4.00	0.10	0.01	0.11	0.01	0.14	0.01
4.50	0.12	0.02	0.14	0.02	0.18	0.02
5.00	0.15	0.02	0.18	0.02	0.22	0.02
5.50	0.18	0.02	0.21	0.02	0.26	0.02
6.00	0.22	0.03	0.25	0.03	0.32	0.03
6.50	0.26	0.03	0.30	0.03	0.37	0.03
7.00	0.30	0.04	0.34	0.04	0.43	0.04
7.50	0.34	0.04	0.40	0.04	0.49	0.04
8.00	0.39	0.05	0.45	0.05	0.56	0.05
8.50	0.44	0.05	0.51	0.05	0.63	0.05
9.00	0.49	0.06	0.57	0.06	0.71	0.06
9.50	0.55	0.07	0.64	0.07	0.79	0.07
10.00	0.61	0.07	0.70	0.08	0.88	0.07
10.50	0.67	0.08	0.78	0.08	0.96	0.08
11.00	0.73	0.09	0.85	0.09	1.06	0.09

**Tab. 80:** Änderung des Sprunghöhenkoeffizienten  $a$  für Mikroemulsionsproben H<sub>2</sub>O/NaCl – *n*-Dekan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> im L<sub>1</sub>-Bereich

$\phi_{B+C}$	$a$ $10^{-3} \cdot \text{K} \cdot \text{kV}^{-2}$
0.125	$6.05 \pm 0.75$
0.212	$7.04 \pm 0.75$
0.300	$8.75 \pm 0.75$

**Tab. 81:** Daten für die *Arrhenius*-Auftragung der Probe  $\phi_{B+C}=0.1169$ ,  $\omega_b=0.449$  am System  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  (nach [75]).

$\frac{T_0}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}^{-1}}{10^{-3} K^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
38.85	39.06	3.2029	-2.891
38.84	39.10	3.2025	-2.773
38.84	39.14	3.2021	-2.425
38.82	39.17	3.2018	-2.414
38.85	39.30	3.2005	-2.398
38.86	39.37	3.1997	-2.220
38.86	39.44	3.1990	-2.038
38.87	39.51	3.1983	-1.736
38.87	39.58	3.1976	-1.620
38.87	39.65	3.1969	-1.544
38.87	39.73	3.1961	-1.354

**Tab. 82:** Daten für die *Arrhenius*-Auftragung der Probe  $\phi_{B+C}=0.1457$ ,  $\omega_b=0.449$  am System  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  (nach [75]).

$\frac{T_0}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}^{-1}}{10^{-3} K^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
39.15	39.26	3.2009	-0.560
39.15	39.33	3.2002	-0.464
39.16	39.37	3.1997	-0.240
39.16	39.42	3.1992	-0.337
39.16	39.46	3.1988	-0.183
39.16	39.51	3.1983	-0.174
39.16	39.61	3.1973	-0.224
39.16	39.74	3.1960	-0.096
39.16	39.80	3.1953	-0.077
39.16	39.87	3.1946	0.061
39.19	39.97	3.1936	0.186
39.16	39.61	3.1973	-0.224
39.38	39.78	3.1956	-0.182
39.42	39.93	3.1941	0.051
39.42	40.06	3.1927	0.199
39.43	40.14	3.1919	0.223
39.43	40.21	3.1912	0.357

**Tab. 83:** Daten für die *Arrhenius*-Auftragung der Probe  $\phi_{B+C}=0.1741$ ,  $\omega_b=0.449$  am System  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan –  $C_{12}E_5$  (nach [75]).

$\frac{T_0}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}^{-1}}{10^{-3}K^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
39.32	39.43	3.1991	0.920
39.32	39.59	3.1975	1.154
39.34	39.69	3.1965	1.225
39.35	39.75	3.1959	1.272
39.34	39.79	3.1955	1.248
39.34	39.92	3.1941	1.375
39.35	40.06	3.1927	1.520

**Tab. 84:** Daten für die *Arrhenius*-Auftragung der Probe  $\phi_{B+C}=0.2023$ ,  $\omega_b=0.449$  am System  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan –  $C_{12}E_5$  (nach [75]).

$\frac{T_0}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}^{-1}}{10^{-3}K^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
39.76	39.87	3.1946	2.748
39.77	39.95	3.1938	2.780
39.77	40.03	3.1930	2.918
39.77	40.12	3.1921	3.015
39.78	40.18	3.1915	2.900
39.80	40.25	3.1908	2.956
39.80	40.31	3.1901	3.057
39.80	40.38	3.1894	3.123
39.80	40.44	3.1888	3.244
39.80	40.51	3.1881	3.324
39.81	40.59	3.1873	3.381
39.81	40.67	3.1865	3.442
39.81	40.75	3.1857	3.506
39.81	40.83	3.1849	3.575
39.81	40.92	3.1840	3.688

**Tab. 85:** Daten für die *Arrhenius*-Auftragung der Probe  $\phi_{B+C}=0.2305$ ,  $\omega_b=0.449$  am System  $H_2O/NaCl-n$ -Dekan –  $C_{12}E_5$  (nach [75]).

$\frac{T_0}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}^{-1}}{10^{-3}K^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
40.08	40.19	3.1914	3.863
40.09	40.27	3.1906	3.922
40.11	40.37	3.1895	4.122
40.11	40.46	3.1886	4.017
40.12	40.57	3.1875	4.327
40.12	40.52	3.1880	4.382
40.12	40.63	3.1869	4.268
40.12	40.70	3.1862	4.305
40.12	40.76	3.1856	4.382
40.13	40.84	3.1848	4.422
40.13	40.91	3.1841	4.509
40.13	40.99	3.1832	4.605

**Tab. 86:** Daten für die *Arrhenius*-Auftragung der Probe  $\phi_{B+C}=0.2578$ ,  $\omega_b=0.449$  am System  $H_2O/NaCl-n$ -Dekan –  $C_{12}E_5$  (nach [75]).

$\frac{T_0}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}^{-1}}{10^{-3}K^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
40.52	40.63	3.1869	5.991
40.52	40.70	3.1862	5.991
40.52	40.78	3.1854	6.032
40.49	40.84	3.1848	6.189
40.49	40.89	3.1843	6.119
40.50	40.95	3.1836	6.265
40.50	41.01	3.1830	6.292
40.50	41.08	3.1823	6.406
40.50	41.14	3.1817	6.450
40.51	41.22	3.1809	6.564
40.51	41.29	3.1802	6.578
40.51	41.37	3.1794	6.622
40.51	41.45	3.1786	6.684
40.51	41.53	3.1778	6.742

**Tab. 87:** Daten für die *Arrhenius*-Auftragung der Probe  $\phi_{B+C}=0.2846$ ,  $\omega_b=0.449$  am System  $H_2O/NaCl-n$ -Dekan –  $C_{12}E_5$  (nach [75]).

$\frac{T_0}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}^{-1}}{10^{-3}K^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
40.85	40.96	3.1835	7.474
40.85	41.03	3.1828	7.487
40.85	41.11	3.1820	7.343
40.85	41.20	3.1811	7.452
40.85	41.30	3.1801	7.170
40.85	41.36	3.1795	7.658
40.85	41.43	3.1788	7.721
40.86	41.50	3.1781	7.358
40.86	41.64	3.1767	7.073
40.86	41.72	3.1759	7.124

**Tab. 88:** Daten für die *Arrhenius*-Auftragung der Probe  $\phi_{B+C}=0.3115$ ,  $\omega_b=0.449$  am System  $H_2O/NaCl-n$ -Dekan –  $C_{12}E_5$  (nach [75]).

$\frac{T_0}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}^{-1}}{10^{-3}K^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
41.34	41.45	3.1786	7.623
41.34	41.52	3.1779	7.592
41.34	41.60	3.1771	7.511
41.34	41.65	3.1766	8.756
41.34	41.69	3.1762	7.571
41.35	41.80	3.1751	8.019
41.35	41.86	3.1745	7.895
41.36	41.96	3.1734	7.943
41.36	42.00	3.1730	7.983

**Tab. 89:** Daten für die *Arrhenius*-Auftragung der Probe  $\phi_{B+C}=0.3389$ ,  $\omega_b=0.449$  am System  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  (nach [75]).

$\frac{T_0}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}^{-1}}{10^{-3} K^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
41.59	41.77	3.1754	8.650
41.62	41.88	3.1743	8.610
41.66	42.01	3.1729	8.611
41.66	42.11	3.1719	8.987
41.67	42.25	3.1705	8.258

**Tab. 90:** Daten für die *Arrhenius*-Auftragung der Probe  $\phi_{B+C}=0.3916$ ,  $\omega_b=0.449$  am System  $H_2O/NaCl - n$ -Dekan -  $C_{12}E_5$  (nach [75]).

$\frac{T_0}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}}{^\circ C}$	$\frac{T_{end}^{-1}}{10^{-3} K^{-1}}$	$\ln \tau_T^{-1}$
42.12	42.38	3.1692	9.590
42.15	42.50	3.1680	9.385
42.11	42.56	3.1674	9.603
42.17	42.68	3.1662	9.305
42.12	42.70	3.1660	9.343
42.19	42.83	3.1647	9.195
42.20	42.91	3.1639	9.269
42.21	42.99	3.1631	9.288
42.22	43.08	3.1622	9.327

## 9 Literatur

- [1] T.P. Hoar, J.H. Schulman, *Nature* **152**, 102 (1943)
- [2] J.H. Schulman, W. Stoeckenius, L.M. Prince, *J. Phys. Chem.* **63**, 1677 (1959)
- [3] P.A. Winsor, *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*, Butterworth & Co., London (1954)
- [4] F. Lichterfeld, T. Schmeling, R. Strey, *J. Phys. Chem.* **90**, 5762 (1986)
- [5] K. Kluge, *Dissertation in: Der Schlüssel zum Verständnis von Mikroemulsionen aus Zuckertensiden: Die interne Grenzfläche*, Logos Verlag, Berlin (2000)
- [6] R. Strey, *Colloid Polym. Sci.* **272**, 1005 (1994)
- [7] K. Shinoda, H. Arai, *J. Phys. Chem.* **68**, 3485 (1964)
- [8] K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 70 (1968)
- [9] U. Olsson, K. Nagai, H. Wennerström, *J. Phys. Chem.* **92**, 6675 (1988)
- [10] P. Ekwall, *Advances in Liquid Crystals* **1**, Ed. G.H. Brown, Academic Press, New York (1975)
- [11] T. Tlustý, S.A. Safran, *J. Phys. Cond. Matter* **12**, A253 (2000)
- [12] D.M. Anderson, H. Wennerström, U. Olsson, *J. Phys. Chem.* **93**, 4243 (1989)
- [13] P.G. De Gennes, C. Taupin, *J. Phys. Chem.* **86**, 2294 (1982)
- [14] D.C. Morse, *Phys. Rev. E* **50**, R2423 (1994)
- [15] L. Golubovic, *Phys. Rev. E* **50**, 2419 (1994)
- [16] G. Gompper, D.M. Kroll, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2284 (1998)
- [17] T.D. Le, U. Olsson, H. Wennerström, P. Uhrmeister, B. Rathke, R. Strey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4346 (2001)
- [17a] T.D. Le, U. Olsson, K. Mortensen, *Physica B* **276**, 379 (2000)
- [17b] T.D. Le, U. Olsson, K. Mortensen, J. Zipfel, W. Richtering, *Langmuir* **17**, 999 (2001)
- [17c] T.D. Le, U. Olsson, H. Wennerström, P. Schurtenberger, *Phys. Rev. E* **60**, 4300 (1999)
- [18] B. Schwarz, G. Mönch, G. Ilgenfritz, R. Strey, *Langmuir* **16**, 8643 (2000)
- [19] A. Wehling, *Dissertation: The Dynamics of L<sub>3</sub> phases*, Cuvillier Verlag, Göttingen (2001)
- [20] O. Lade, *Dissertation: Charakterisierung, Modellierung und Polymerisation von Mikroemulsionen aus Alkylmethacrylaten*, Cuvillier Verlag, Göttingen (2001)
- [21] R. Strey, *Curr. Opin. Colloid In.* **1**, 402 (1996)
- [22] M. Kahlweit, R. Strey *Angew. Chem.* **97**, 655 (1985)
- [23] S. Friberg, H. Kunieda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 1010 (1981)
- [24] H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Dispers. Sci. Techn.* **3**, 233 (1982)
- [25] M. Kahlweit, R. Strey, *Phase behavior in quinary systems in: Physics of amphiphilic layers*, Eds.: J. Meunier, D. Langevin, N. Boccara, Springer Verlag, Berlin **21**, 388

- (1987)
- [26] S. Burauer, *Diplomarbeit: Mikroemulsionen – Interne Grenzfläche und monomere Löslichkeit*, Köln (1997)
- [27] S. Burauer, T. Sottmann, R. Strey, *Tenside Detergents* **37**, 8 (2000)
- [28] T. Sottmann, *Dissertation: Mikroemulsionen - Eigenschaften von Grenzflächen*, Cuvillier Verlag, Göttingen (1997)
- [29] S. Burauer, T. Sachert, T. Sottmann, R. Strey, *PCCP* **1**, 4299 (1999)
- [30] O. Lade, K. Beizai, T. Sottmann, R. Strey, *Langmuir* **16**, 4122 (2000)
- [31] K. Shinoda, H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.* **42**, 381 (1973)
- [32] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London (1991)
- [33] D.F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology and Technology meet.*, VCH Weinheim (1994)
- [34] R. Strey, R. Schomäker, D. Roux, F. Nallet, U. Olsson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 2253 (1990)
- [35] R. Strey, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 182 (1996)
- [36] K.-V. Schubert, R. Strey, S.R. Kline, E.W. Kaler, *J. Chem. Phys.* **101**, 5343 (1994)
- [37] D. Roux, C. Coulon, M.E. Cates, *J. Phys. Chem.* **96**, 4174 (1992)
- [38] 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, W. Jahn, *J. Colloid Interface Sci.* **118**, 436 (1987)
- [39] H. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**, 1433 (1994)
- [40] W.M. Gelbart, A. Ben-Shaul, *J. Phys. Chem.* **100**, 13169 (1996)
- [41] B. Lindman, K. Shinoda, U. Olsson, D. Anderson, G. Karlström, H. Wennerström, *Colloids Surf. A* **38**, 205 (1989)
- [42] R. Messenger, A. Ott, D. Chateney, W. Urbach, D. Langevin, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1410 (1988)
- [43] A. Evilevitch, B. Jönsson, U. Olsson, H. Wennerström, *Langmuir* **17**, 6893 (2001)
- [44] W. Jahn, R. Strey, *J. Phys. Chem.* **92**, 2294 (1988)
- [45] R. Strey, W. Jahn, G. Porte, P. Bassereau, *Langmuir* **11**, 1635 (1990)
- [46] S. Burauer, *Dissertation: Elektronenmikroskopie komplexer Fluide*, Tenea Verlag, Berlin (2002).
- [47] A. Bernheim-Groswasser, T. Tlusty, S.A. Safran, Y. Talmon, *Langmuir* **15**, 5448 (1999)
- [48] A. Bernheim-Groswasser, R. Zana, Y. Talmon, *J. Phys. Chem. B* **104**, 4005 (2000)
- [49] A. Bernheim-Groswasser, E. Wachtel, Y. Talmon, *Langmuir* **16**, 4131 (2000)
- [50] A. Flamberg, R. Pecora, *J. Phys. Chem.* **88**, 3026 (1984)
- [51] D. Langevin, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 336 (1996)

- [52] M. Kahlweit, R. Strey, T. Sottmann, G. Busse, B. Faulhaber, J. Jen, *Langmuir* **13**, 2670 (1997)
- [53] T. Hellweg, R. v. Klitzing, *Physica A* **283**, 349 (2000)
- [54] T. Sottmann, R. Strey, S.-H. Chen, *J. Chem. Phys.* **106**, 6483 (1997)
- [55] M. Gradzielski, D. Langevin, T. Sottmann, R. Strey, *J. Chem. Phys.* **104**, 3782 (1996)
- [56] S.A. Safran, L.A. Turkevich, P.A. Pincus, *J. Physique Lett.* **45**, L19 (1984)
- [57] R. Strey, J. Winkler, L. Magid, *J. Phys. Chem.* **95**, 7502 (1991)
- [58] R. Strey, W. Jahn, M. Skouri, J. Marignan, G. Porte, U. Olsson in *Structure, Dynamics of Strongly Interacting Colloids*, eds. S.H. Chen et al., Kluwer, Amsterdam 351 (1992)
- [59] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* **28C**, 693 (1973)
- [60] C. Varea, A. Robledo, *Physica A* **220**, 33 (1995)
- [61] T. Sottmann, R. Strey, *J. Chem. Phys.* **106**, 8606 (1997)
- [62] D. Nelson, T. Piran, S. Weinberg (eds.), *Statistical mechanics of membranes and surfaces*. World Scientific, Singapore (1989)
- [63] G. Gompper, M. Schick, *Self-Assembling Amphiphilic Systems*, Academic Press, London (1994)
- [64] S.A. Safran, *Adv. in Physics* **48**, 395 (1999)
- [65] G. Porte, M. Delsanti, I. Billard, M. Skouri, J. Appell, J. Marignan, F. Debeauvais, *J. Phys. II France* **1**, 1101 (1991)
- [66] M. Skouri, J. Marignan, J. Appell, G. Porte, *J. Phys. II France* **1**, 1121 (1991)
- [67] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* **33A**, 305 (1978)
- [68] G. Porte, J. Appell, P. Bassereau, J. Marignan, *J. Phys. France* **59**, 1335 (1989)
- [69] S.U. Egelhaaf, *Curr. Opin. Colloid In.* **3**, 608 (1998)
- [70] M. Eigen, L. de Mayer, *Techniques in Organic Chemistry* **7**, 896 (1963)
- [71] R. Rigler, C.R. Rabl, I.M. Jovin, *Rev. Sci. Instr.* **45**, 580 (1974)
- [72] H. Strehlow, W. Knoche, *Fundamentals in Chemical Reactions*, VCH, Weinheim (1987)
- [73] M. Grubic, R. Strey, M. Teubner, *J. Colloid Interface Sci.* **80**, 453 (1981)
- [74] R. Strey, A. Pakusch, *Surfactants in Solution* **4**, 465 (1987)
- [75] P. Uhrmeister, *Diplomarbeit: Dynamische Untersuchungen am System H<sub>2</sub>O–Alkan–C<sub>i</sub>E<sub>j</sub> (Mikroemulsionen)*, Köln (1998)
- [76] K. Baumgardt, G. Klar, R. Strey, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 1222 (1979)
- [77] S.K. Chan, U. Herrmann, W. Ostner, M. Kahlweit, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81**, 396 (1977)
- [78] E. Freyssingas, D. Roux, F. Nallet, *J. Phys. II France* **7**, 913 (1996)
- [79] P.D.I. Fletcher, J.F. Holzwarth, *J. Phys. Chem.* **95**, 2550 (1991)
- [80] C.A. Miller, M. Gradzielski, H. Hoffmann, U. Krämer, C. Thunig, *Colloid Polym. Sci.* **268**, 1066 (1990)

- [81] C.A. Miller, M. Gradzielski, H. Hoffmann, U. Krämer, C. Thunig, *Progress in Colloid and Polymer Science* **84**, 1 (1991)
- [82] G. Waton, G. Porte *J. Phys. II France* **3**, 515 (1993)
- [83] T.D. Le, U. Olsson, H. Wennerström, P. Uhrmeister, B. Rathke, R. Strey, *J. Phys. Chem. B* (eingereicht bei *J. Phys. Chem. B*)
- [84] S.T. Milner, M.E. Cates, D. Roux, *J. Phys. II France* **51**, 2629 (1990)
- [85] G. Gompper, D.M. Kroll, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, A29 (2000)
- [86] R. Holyst, P. Oswald, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1499 (1997)
- [87] R. Holyst, P. Oswald, *J. Chem. Phys.* **109**, 11051 (1998)
- [88] D.A. Antelmi, P. Kekicheff, P. Richetti, *Langmuir* **15**, 7774 (1999)
- [89] J. Leng, F. Nallet, D. Roux, *Eur. Phys. J. E* **4**, 77 (2001)
- [90] P.D.I. Fletcher, D.N. Petsev, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**(7), 1383 (1997)
- [91] B.P. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher, S. Rippon, S.D. Lubetkin, P.J. Mulqueen, *Langmuir* **14**, 5402 (1998)
- [92] A. Pakusch, R. Strey, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84**, 1163 (1980)
- [93] A. Pakusch, *Dissertation: Das System Wasser–Nichtionische Seife, Phasendiagramme, Mizellbildung und kritische Phänomene*, Göttingen (1987)
- [94] H. Hoffmann, H. Löbl, H. Rehage, I. Wunderlich, *Tenside Detergents* **22**, 6 (1985)
- [95] Y.A. Shchipunov, H. Hoffmann, *Langmuir* **14**, 6350 (1998)
- [96] J. Wurtz, H. Hoffmann, *J. Colloid Interface Sci.* **175**, 304 (1995)
- [97] E. Hecht, H. Mortensen, H. Hoffmann, *Macromolecules* **28**, 5465 (1995)
- [98] N. Gorski, M. Gradzielski, H. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 1109 (1996)
- [99] J. Appell, G. Porte, A. Khatory, F. Kern, S.J. Candau, *J. Phys. II France* **2**, 1045 (1992)
- [100] U. Menge, P. Lang, G.H. Findenegg, *J. Phys. Chem. B* **103**, 5768 (1999)
- [101] U. Menge, P. Lang, G.H. Findenegg, *Colloids Surf. A* **163**, 81 (2000)
- [102] U. Olsson, M. Jonströmer, K. Nagai, O. Söderman, H. Wennerström, G. Klose, *Progr. Colloid Polym Sci.* **76**, 75 (1988)
- [103] H. Bagger-Jørgensen, L. Coppola, K. Thuresson, U. Olsson, K. Mortensen, *Langmuir* **13**, 4204 (1997)
- [104] M.S. Leaver, U. Olsson, H. Wennerström, R. Strey, *J. Phys. II France* **4**, 515 (1994)
- [105] M.S. Leaver, I. Furo, U. Olsson, *Langmuir* **11**, 1524 (1995)
- [106] H. Bagger-Jørgensen, U. Olsson, K. Mortensen, *Langmuir* **13**, 1413 (1997)
- [107] G. Porte, J. Marignan, P. Bassereau, R. May, *J. Phys. France* **49**, 511 (1988)
- [108] R. Schneider, *Diplomarbeit: Mizellbildung bei nichtionischen Tensiden – Untersuchungen von Viskosität und elektrooptischer Doppelbrechung*, Köln (1999)
- [109] A.A. Ali, R. Makhloufi, *Colloid Polym. Sci.* **277**, 270 (1999)
- [110] E. Buhler, J.P. Munch, S.J. Candau, *Europhys. Lett.* **34**, 251 (1996)

- [111] Y.A. Shchipunov, E.V. Shumilina, W. Ulbricht, H. Hoffmann, *J. Colloid Interf. Sci.* **211**, 81 (1999)
- [112] Y.A. Shchipunov, T. Dürschmidt, H. Hoffmann, *Langmuir* **16**, 297 (2000)
- [113] S.J. Candau, R. Oda, *Colloids Surf. A* **183**, 5 (2001)
- [114] S.R. Raghavan, H. Edlund, E.W. Kaler, *Langmuir* **18**, 1056 (2002)
- [115] H. Mays, M. Almgren, *J. Phys. Chem. B* **103**, 9432 (1999)
- [116] L. Schlicht, J.-H. Spielgies, F. Runge, S. Lipgens, S. Boye, D. Schübel, G. Ilgenfritz, *Biophys. Chem.* **58**, 39 (1996)
- [117] A. Evilevitch, V. Lobaskin, U. Olsson, P. Linse, P. Schurtenberger, *Langmuir* **17**, 1043 (2001)
- [118] A. Evilevitch, U. Olsson, B. Jönsson, H. Wennerström, *Langmuir* **16**, 8755 (2000)
- [119] D. Damino, A. Bernheim-Groswasser, Y. Talmon *Colloids Surf. A* **183-185**, 113 (2001)
- [120] E.W. McMullen, A. Ben-Shaul, W.M. Gelbart, *J. Colloid Interface Sci.* **98**, 523 (1984)
- [121] T. Tlusty, S.A. Safran, R. Strey, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1244 (2000)
- [122] T. Tlusty, S.A. Safran, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **359**, 879 (2001)
- [123] G. Porte, R. Gomati, O. El Haitamy, J. Marignan, *J. Phys. Chem.* **90**, 5746 (1986)
- [124] T. Tlusty, S.A. Safran, R. Menes, R. Strey, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2616 (1997)
- [125] S. Brunetti, D. Roux, A.M. Bellocq, G. Fourche, P. Bothorel, *J. Phys. Chem.* **87**, 1028 (1983)
- [126] B. Lemaire, P. Bothorel, D. Roux, *J. Phys. Chem.* **87**, 1023 (1983)
- [127] N.D. Denkov, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, C.S. Vassilieff, *J. Colloid Interface Sci.* **143**, 157 (1991)
- [128] T.J. Drye, M.E. Cates, *J. Chem. Phys.* **96**, 1367 (1992)
- [129] K. Elleuch, F. Lequeux, P. Pfeuty, *J. Physique I* **5**, 465 (1995)
- [130] T. Sottmann, R. Strey, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 237 (1996)
- [131] H. Bataller, C. Dicharry, J. Lachaise, A. Graciaa, *J. Disper. Sci. Technol.* **21**, 571 (2000)
- [132] M. Kahlweit, G. Busse, B. Faulhaber, *Langmuir* **12**, 861 (1996)
- [133] M. Kahlweit, G. Busse, B. Faulhaber, *Langmuir* **13**, 5249 (1997)
- [134] N. Elsner, *Diplomarbeit: Charakterisierung von Bioamphiphilen in Mikroemulsionen*, Köln (2001)
- [135] K. Watanabe, Y. Nakama, T. Yanaki, H. Hoffmann, *Langmuir* **17**, 7219 (2001)
- [136] G.H. Findenegg, S. Herminghaus, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2**, 301-307 (1997)
- [137] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie - Eine Einführung*, VCH, Weinheim (1997)
- [138] J. Eastoe, B. Warne, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1**, 800 (1996)
- [139] W. Sager, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **3**, 276 (1998)
- [140] M. Antonietti, R. Basten, S. Lohmann, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 441 (1995)
- [141] D.L. Gin, D.H. Gray, R.C. Smith, *Synlett.* **10**, 1509 (1999)

- [142] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim (1995)
- [143] C.M. Paleos, *Polymerization in Organized Media*, Gordon & Breach Science Publishers, Philadelphia (1992)
- [144] F. Candau, P. Buchert, *Colloids Surf.* **48**, 107 (1990)
- [145] P. Buchert, F. Candau, *J. Colloid Interface Sci.* **136**, 527 (1990)
- [146] A.P. Full, E.W. Kaler, J. Aranella, J.E. Puig, *Macromolecules* **29**, 2764 (1996)
- [147] M. Antonietti, T. Nestl, *Macromol. Rapid Commun.* **15**, 111 (1994)
- [148] M. Dreja, *Dissertation: Homo- und Copolymerisation von Styrol in Mikroemulsionen mittels  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlung: Einfluß von Tensideigenschaften auf die Mesostruktur der Polymerisationsprodukte*, Logos Verlag, Berlin (1998)
- [149] M. Dreja, B. Tieke, *Langmuir* **14**, 800 (1998)
- [150] K. Beizai, *Diplomarbeit: Phasenverhalten von nichtionischen, polymerisierbaren Mikroemulsionen: Wasser – Hexylmethacrylat – Alkylpolyglykoether*, Köln (1998)
- [151] F. Candau, E.J. Regalado, J. Selb, *Macromol. Symp.* **150**, 241 (2000)
- [152] M. Kahlweit, E. Lessner, R. Strey, *J. Phys. Chem.* **88**, 1937 (1984)
- [153] O. Glatter, G. Fritz, H. Lindner, J. Brunner-Popela, R. Mittelbach, R. Strey, S.E. Egelhaaf, *Langmuir* **16**, 8692 (2000)
- [154] H. Lindner, G. Fritz, O. Glatter, *J. Colloid Interface Sci* **242**, 239 (2001)
- [156] R. Strey, *persönliche Mitteilung*
- [158] M. Gradzielski, D. Langevin, L. Magid, R. Strey, *J. Phys. Chem.* **99**, 13232 (1995)
- [159] D. Schübel, G. Ilgenfritz, *Langmuir* **13**, 4246 (1997)
- [160] S. Lipgens, D. Schübel, L. Schlicht, J.H. Spilgies, G. Ilgenfritz, J. Eastoe, R.K. Heenan, *Langmuir* **14**, 1041 (1998)
- [161] S. Lipgens, D. Schübel, L. Schlicht, J.-H. Spilgies, G. Ilgenfritz, *Langmuir* **14**, 1041 (1998)
- [162] D. Schübel, O.D. Bedford, G. Ilgenfritz, J. Eastoe, R.K. Heenan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2521 (1999)
- [163] R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Plenum Press, New York (1985)
- [164] B.J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley Interscience, New York (1976)
- [165] D. Lehner, H. Lindner, O. Glatter, *Langmuir* **16**, 1689 (2000)
- [166] E. Michel, M. Filali, R. Aznar, G. Porte, J. Appell, *Langmuir* **16**, 8702 (2000)
- [167] U. Menge, *Dissertation: Wurmformige Mizellen und Mikroemulsionströpfchen in wässrigen Lösungen – Untersuchung der Mizellstruktur durch Streumethoden*, GCA-Verlag, Herdecke (1999)
- [168] Ulf Olsson, *persönliche Mitteilung*
- [169] C. Stubenrauch, M. Nydén, G.H. Findenegg, B. Lindman, *J. Phys. Chem.* **100**, 17028 (1996)
- [170] R. Mills, *J. Phys. Chem.* **77**, 685 (1973)

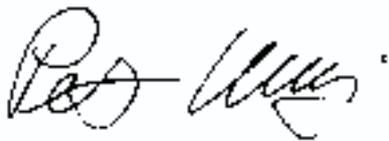
- [171] C.R. Wilke, P. Chang, *AIChE J.* **1**, 264 (1955)
- [172] H. Ertl, F.A.L. Dullien, *AIChE J.* **19**, 1215 (1973)
- [173] O. Söderman, M. Nydén, *Colloids Surf. A* **158**, 273 (1999)
- [174] M. Nydén, O. Söderman, P. Hansson, *Langmuir* **17**, 6794 (2001)
- [175] M. Nydén, *Dissertation: NMR Diffusion Studies of Microheterogeneous Systems*, Lund (1998)
- [176] E. Grell, E. Lewitzki, M. v.Raumer, A. Hörmann, *J. Therm. Anal. Calorim.* **57**, 371 (1999)
- [177] M.E. Cates, S.J. Candau, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 6869 (1990)
- [178] C.C. Co, E.W. Kaler, *Macromolecules* **31**, 3203 (1998)
- [179] K. Aydin, S. Ugur, Ö. Pekcan, *J. Colloid Interface Sci.* **233**, 91 (2001)
- [180] J.D. Morgan, K.M. Lusvardi, E.W. Kaler, *Macromolecules* **30**, 1897 (1997)
- [181] J.D. Morgan, E.W. Kaler, *Macromolecules* **31**, 3197 (1998)
- [182] M. Jung, I. van Casteren, M.J. Monteiro, A.M. van Herk, A.L. German, *Macromolecules* **33**, 3620 (2000)
- [183] R. Wilke, *Diplomarbeit: Untersuchung der Dynamik verdünnter L<sub>3</sub>-Phasen mit einem UV-VIS-Spektrometer*, Köln (2000)
- [184] O. Glatter, R. Strey, K.-V. Schubert, E.W. Kaler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 323 (1996)
- [185] *Online Guide to the Neutron Research Facilities at ILL*, <http://whisky.ill.fr/YellowBook/D22/>
- [186] G. Porod, *Small Angle X-ray Scattering*, O. Glatter, O. Kratky (eds.) Academic Press, New York (1982)
- [187] B. Jakobs, *Dissertation: Amphiphile Blockcopolymer als "Efficiency Booster" für Tenside: Entdeckung und Aufklärung des Effekts*, Köln (2001), Verlag N.N.
- [188] G. Mönch, *Dissertation*, Köln (voraussichtlich 2002)
- [189] T. Hellweg, D. Langevin, *Phys. Rev. E* **57**, 6825 (1998)
- [190] M. Mihailescu, M. Monkenbusch, H. Endo, J. Allgaier, G. Gompper, J. Stellbrink, B. Jakobs, T. Sottmann, B. Farago, *J. Chem. Phys.* **115**, 9563 (2001)
- [191] S.W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.* **27**, 213 (1982)
- [192] D. Andelman, M.E. Cates, D. Roux, S.A. Safran, *J. Chem. Phys.* **87**, 7229 (1987)
- [193] F. Corberi, G. Gonella, D. Suppa, *Phys. Rev. E* **63**, 040501 ®
- [194] M.E. Cates, S.T. Milner, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1856 (1989)
- [195] J. Yamamoto, H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4390 (1996)
- [196] M. Gotter, *Spezialbericht*, Köln (2001)
- [197] B. Schwarz, *Diplomarbeit*, Köln (1998)
- [197a] S. H. Chen, J. Rouch, F. Sciortino, P. Tartaglia, *J. Phys. Cond. Matter* **6**, 10855 (1994)
- [197b] R.J. Baxter, *J. Chem. Phys.* **49**, 2770 (1968)

- [198] J. Peyrelasse, M. Moha-Ouchane, C. Boned, *Phys. Rev. A* **38**, 904 (1988)
- [199] C. Petit, J.F. Holzwarth, M.P. Pileni, *Langmuir* **11**, 2405 (1995)
- [200] M.A. Knackstedt, B. W. Ninham, M. Monduzzi, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 653 (1995)
- [201] R. Angelico, U. Olsson, G. Palazzo, A. Ceglie, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 282 (1998)
- [202a] P.G. de Gennes, *La Recherche* **72**, 919 (1976)
- [202b] L. Schlicht, J.-H. Spilgies, G. Ilgenfritz, *J.Mol. Liq.* **72**, 295 (1997)
- [203] P. Pieruschka, S.A. Safran, *Europhys. Lett.* **22**, 625 (1993)
- [204] P. Pieruschka, S.A. Safran, *Europhys. Lett.* **31**, 207 (1995)
- [205] M. Teubner, R. Strey, *J. Chem. Phys.* **87**, 3195 (1987)
- [206] L. Peliti, S. Leibler, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1690 (1985)
- [208] D.P. Siegel, *Biophys. J.* **65**, 2124 (1993)
- [209] H. Leitao, *persönliche Mitteilung*
- [210] L. Peliti, *Amphiphilic Membranes in: Fluctuating geometries in statistical mechanics and field theory* F. David, P. Ginsparg, J. Zinn-Jusitin (eds.), Elsevier Science, Amsterdam (1996)
- [211] P. Sens, S.A. Safran, *Europhys. Lett.* **43**, 95 (1998)
- [212] V. Beckmann, *Dissertation*, Köln (1995)
- [213] A. Munter, *Neutron News* **3**, 29 (1992)
- <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/list.html>
- [214] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 57<sup>th</sup> edition, F51
- [215] T.P. Engelhardt, *Dissertation*, Köln (1994)
- [216] A. Topp, *BATCON 3*, in Rahmen der *Dissertation*, Köln (1995)
- [217] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin (1985)
- [218] P. Ageron, *Nucl. Instr. Meth.* **A284**, 197 (1989)
- [219] Y. Talmon, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 364 (1996)
- [220] Y. Talmon, "Cryogenic temperature transmission electron microscopy in the study of surfactant systems" in *Modern characterization methods of surfactant systems*, 147 ,B.P. Binks (ed.), Marcel Dekker Verlag, NewYork (1999)
- [221] M. Almgren, K. Edwards, G. Karlsson, *Colloids Surf. A* **174**, 3 (2000)
- [222] B. Håkansson, *Dissertation: NMR Self-diffusion Studies of Surfactant and Polymer Systems – Methology and Applications*, Lund (1999)
- [223] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim (1988)
- [224] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim (1992)
- [225] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995)
- [226] E.O. Stejskal, J.E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **42**, 288 (1965)

- [227] R.K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. A Physicochemical View*. Pitman, London (1983)
- [228] B. Håkansson, *persönliche Mitteilung*, Lund (1998)
- [229] Bruker, Rheinstetten, Deutschland, <http://www.bruker.de/>
- [229a] C. Cobas, J. Cruces, F. J. Sardina, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, 1706 Santiago de Compostela, Spanien. Kostenloser Download unter: <http://qobrue.usc.es/jsgroup/MestRe-C/MestRe-C.html>
- [230] N. Hedin, I. Furó, *J. Magn. Reson.* **131**, 126 (1998)
- [231] W.J. Goux, L.A. Verkruyse, S.J. Salter, *J. Magn. Reson.* **88**, 609-614 (1990)
- [232] W. Mayer, D. Woermann, *J. Phys. Chem.* **92**, 2036 (1988)
- [233] W. Mayer, D. Woermann, *J. Phys. Chem.* **93**, 4349 (1990)
- [234] J.C. Justice, *J. Chim. Phys.* **60**, 70 (1968)
- [235] M. Jungk, L. Belkoura, D. Woermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91**, 597 (1987)
- [236] R.C. Potter, C. Schneider, M. Ryska, D.O. Hummel, *Angew. Chem.* **80**, 921 (1968)
- [237] H.G. Elias, *Makromolekulare Chemie*, Hüthig & Wepf, Basel (1981)
- [238] J.W. Sprinks, R. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, Wiley, New York (1964)
- [239] I.U. Rau, C. Wiegner, B. Wurm, U. Beginn, L. Schmitz, S. Winkel, *Tabelle zur Dosimetrie der <sup>60</sup>Co- $\gamma$ -Quellen*, Universität zu Köln (1990)

Ich versichere, dass die von mir vorgelegte Dissertation selbständig 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 Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht wurden; dass diese Dissertation noch keiner anderen 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 20. Februar 2002

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'R. Strey', written in a cursive style.

**Teilpublikationen:**

T. D. Le, U. Olsson, H. Wennerström, P. Uhrmeister, B. Rathke, R. Strey, "Binodal and spinodal curves of an  $L_3$  (sponge) phase", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4346 (2001)

T. D. Le, U. Olsson, H. Wennerström, P. Uhrmeister, B. Rathke, R. Strey, "Relaxation Kinetics of an  $L_3$  (sponge) Phase", eingereicht bei *J. Phys. Chem. B*

## Lebenslauf

**Name:** Peter Sylvester Uhrmeister

**Geburtsdatum / -ort:** 25.05.1973, Bergisch Gladbach

**Eltern:** Friedrich Christoph Uhrmeister, Finanzbeamter i.R. (\*03.05.1935)  
Hildegard Uhrmeister, geb. Jonigk, Schneiderin  
(\*14.09.1934 †06.11.1993)

**Familienstand:** ledig

**Schulbildung:**

1979-1983	Kath. Grundschule, Köln-Dellbrück
1983-1992	Johann-Gottfried-Herder-Gymnasium, Köln-Buchheim Abitur, Gesamtnote "sehr gut"

**Universitätsausbildung:**

09/1992	Immatrikulation zum Wintersemester 1992/1993
07/1995	mündl. Diplom-Chemiker-Vorprüfungen, Gesamtnote "gut"
10/ 1997	mündl. Diplom-Chemiker-Hauptprüfungen
10/1997-08/1998	Diplomarbeit "Dynamische Untersuchungen am System H <sub>2</sub> O-Alkan-C <sub>i</sub> E <sub>j</sub> (Mikroemulsionen)" an der Universität zu Köln im Institut für Physikalische Chemie (Prof. Dr. R. Strey) Diplom-Chemiker, Gesamtnote "sehr gut"
09/1998-02/2002	Anfertigung der Dissertation "Selbstorganisierende Netzwerke in Mikroemulsionen" an der Universität zu Köln im Institut für Physikalische Chemie (Prof. Dr. R. Strey)
11/1998-12/1998	Forschungsaufenthalt an der Universität Lund/Schweden als DAAD-Stipendiat
01/2000-12/20001	DAAD-Stipendiat für Deutsch-Portugiesisches Austauschprojekt mit der Universität Lissabon

**Berufstätigkeit:**

02/1999-03/2000	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für physikalische Chemie, Universität zu Köln
04/2000-03/2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für physikalische Chemie, Universität zu Köln (seit Januar 2001 im Rahmen des DFG-Projekts "Mikroemulsionspolymerisation")
ab 04/2002	Produktentwickler (Trainee) bei Japan Tobacco International, Köln

Köln, den 20.Februar 2002