

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Mikroemulsionen

Wasser und Öl sind nicht miteinander mischbar. Erst durch Zugabe von grenzflächenaktiven Molekülen, d.h. von Tensiden gelingt es makroskopisch homogene Mischungen zu bilden. Bildet sich hierbei eine Mikrostruktur aus so handelt es sich bei diesen Mischungen um sogenannte Mikroemulsionen und es liegt, im Gegensatz zu den in der Technik häufig verwendeten Emulsionen, eine thermodynamisch stabile Mischung vor. Dabei ist der von *Schulman* 1959 geprägte Begriff Mikroemulsion heutzutage etwas irreführend, da die charakteristische Domänengröße der Strukturen im Nanometerbereich liegt, und man wäre heute geneigt von Nanoemulsionen zu sprechen.

Schon in den frühen Arbeiten von *Schulman* [1], *Prince* [2] und *Winsor* [3] wurden die grundlegenden Eigenschaften von Mikroemulsionen beschrieben. In diesen Arbeiten wurde z.B. der für Mikroemulsionen charakteristische Dreiphasenzustand durch Variation des Alkohol- bzw. Elektrolytgehalt in 5-Komponentenmischungen (Wasser, Oktanol, Natriumsulfat, Petrolether und Natriumdecylsulfat) eingestellt. Durch die Reduzierung auf die drei notwendigen Komponenten Wasser, Öl und nichtionisches Tensid bei *Kahlweit et al.* [4] konnte die Untersuchung von Mikroemulsionen systematisiert werden. Als nichtionische Tenside wurden dabei *n*-Alkylpolyglycolether (C_iE_j) verwendet, deren Wechselwirkung mit Wasser und Öl eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigt. Der Parameter Temperatur ermöglicht somit eine experimentell leicht zugänglichen Variation der Eigenschaften von Mikroemulsionen.

Erste Untersuchungen der Mikrostruktur von Mikroemulsionen von *Shinoda* [5] und *Prince* [2] legten die Vermutung nahe, dass Mikroemulsionen entweder in Form diskreter Öl- bzw. Wassertröpfchen vorliegen oder aber eine geschichtete lamellare Struktur ausbilden. Ergänzt wurde dieses Modell durch *Scriven* [6] 1976 mit der Postulierung der bikontinuierlichen Struktur. Diese Struktur zeichnet sich dadurch aus, dass sowohl die Wasser- als auch die Öldomänen kontinuierliche Domänen ausbilden, so dass auch von einer Schwammstruktur gesprochen wird. Sind darüber hinaus die Volumina Wasser und Öl gleich, so liegt der besondere Fall vor, dass die mittlere Krümmung des die Domänen trennenden Tensidfilms Null ist. Die Einbeziehung der bikontinuierlichen Struktur ermöglicht es, dem Verlauf der

Krümmung folgend, das Phasendiagramm von der Wasser zur Ölseite zu „durchqueren“, ohne den einphasigen Bereich zu verlassen [5]. Eine theoretische Beschreibung dieser bikontinuierlichen Struktur durch eine *Voronoi-Aufteilung* wurde 1978 von *Talmon* und *Prager* [7] vorgeschlagen. Zur experimentellen Charakterisierung dieser Struktur bieten sich die Neutronenkleinwinkelstreuung [8], NMR-Selbstdiffusion [9], sowie direktabbildende Techniken wie die Elektronenmikroskopie [10] an.

Effiziente Mikroemulsionen

In der Technik scheitert der Einsatz thermodynamisch stabiler Mikroemulsionen, oft an ihrem relativ großen Tensidbedarf. Dieser macht die für den praktischen Einsatz interessanten Eigenschaften wie die Minimierung der Grenzflächenspannung [11] und die thermodynamische Stabilität für viele Anwendungen schlicht zu teuer. Entscheidende Fortschritte bei der Herabsetzung des Tensidbedarfs erreichten *Abe et al.* [12], die mit ionischen Tensiden unter Salzeinsatz die zur Solubilisierung von gleichen Teilen Wasser und Öl notwendige Tensidmenge auf unter 3 Gew. % senken konnten. Auch *Shinoda* [13] gelang mit ionischen doppelschwänzigen Tensiden eine dramatische Reduzierung der Grenzflächenspannung und des Tensidbedarfs. Der Einsatz von ionischen Tensiden bedingt jedoch die Verwendung genau definierter Mengen an Cotensiden wie Salzen oder Alkoholen. So können beispielsweise schon geringe Unterschiede im Salzgehalt die Ausdehnung der einphasigen Mikroemulsion erheblich beeinflussen.

Auch die Effizienz von nichtionischen Tensiden lässt sich deutlich steigern. Mit der Effizienzsteigerung nimmt jedoch auch die Tendenz zur Bildung von lyotropen Mesophasen zu, die in hocheffizienten Systemen große Teile der Mikroemulsion überdecken [14]. Einen großen Fortschritt ermöglichte der Einsatz von amphiphilen Blockcopolymeren des Typs PEPX-PEOY (Polyethylenpropylen-Polyethylenoxid) [15, 16]. Abhängig vom betrachteten System ergeben sich beachtliche Effizienzsteigerungen bei einem minimalen Einsatz von Polymer. So konnte *Müller* [17] Mikroemulsionen mit weniger als 1 Gew. % Tensid und mit Domänengrößen von mehreren hundert Nanometern herstellen. Gleichzeitig zeigten erste Untersuchungen [15, 18, 19, 20], dass im Vergleich zu Systemen ohne Polymer bei gleicher Tensidkonzentration die lamellaren Phasen zurückgedrängt werden.

Polymer induzierte lyotrope Mesophasen

Amphiphile Blockcopolymere wie z.B. PEPX-PEOY oder die häufig benutzten Polymere PPOX-PEOY-PPOZ (Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Polypropylenoxid, „Plurionics“) sind in der Regel wie „Makrotenside“ aufgebaut und bilden in binären Wasser – Polymer bzw. ternären Wasser – Tensid – Polymer Systemen ausgedehnte Bereiche lyotroper Mesophasen [21, 22, 23, 24]. Dabei entstehen bei hohen Polymerkonzentrationen auch die entsprechenden inversen lyotropen Mesophasen wie die inverse hexagonale Phase (H_2) oder die inverse bikontinuierliche kubische Phase (V_2). Yang [25] und Aramaki [26] beobachteten die Bildung von polymerinduzierten koexistierenden lamellaren Phasen. Dabei liegen tensidreiche und tensidarme lamellare Phasen mit unterschiedlichen Schichtabständen nebeneinander vor. Dieses Phänomen tritt zwar auch in polymerfreien Systemen wie H_2O – DDAB auf [27], hat dort jedoch andere Ursachen. Während in den polymerhaltigen Systemen der Platzbedarf des Polymers die entscheidende Rolle zu spielen scheint, ist es im System H_2O – DDAB vor allem die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den geladenen Tensidmembranen die das Phasenverhalten bestimmt. Auch in Mikroemulsionen induzieren amphiphile Blockcopolymere, wie Müller [17] zeigen konnte, mit steigender Polymerkonzentration und Polymergröße lamellare Phasen die sehr große Bereiche der bikontinuierlichen Mikroemulsion überdecken.

Silikonölmikroemulsionen

Die Bedeutung von Mikroemulsionen ist jedoch nicht auf Systeme mit reinen Kohlenwasserstoffölen beschränkt. Die Vielzahl der Verwendungsmöglichkeiten von silikonhaltigen Produkten in der Chirurgie, die von künstlicher Haut bis zu den verschiedensten Implantaten reicht, unterstreicht die immense Bedeutung dieses sehr vielseitigen Werkstoffes in der modernen Medizin. Ein Bereich, dessen Bedeutung in der Zukunft sicher noch weiter wachsen wird. Aber auch in anderen Einsatzbereichen sind Silikone unverzichtbar. So werden sie als Benetzungsreagenzien, Pflanzenschutzmittel, Schmieröle oder auch als Farbzusätze eingesetzt. Dabei werden sie, wie z.B. in Pflanzenschutzmitteln, oft in Verbindung mit Wasser verwendet, was natürlich Kenntnisse über die Eigenschaften von Wasser Silikonöl Emulsionen bzw. Mikroemulsionen voraussetzt. Eine große Übersicht über die Eigenschaften von Mikroemulsionen und lyotropen Mesophasen mit Silikonölen und Silikontensiden findet sich bei Hill *et al.*[28] bzw. bei Li *et*

al.[29], *Stey et al.* [30] und *Kunieda et al.* [31]. *Binks* und *Dong* [32] untersuchten die Solubilisierung von Silikonölen in C_iE_j – Tensiden. *Silas et al.* [33] beschäftigte sich mit dem Phasenverhalten von Mischungen ionischer und nichtionischer Tenside in Mikroemulsionen mit Silikonölen. Der Einsatz von Mischungen mehrerer Tenside kann die Effizienz von Mikroemulsionen dabei im Vergleich zu den einzelnen Komponenten durch Synergieeffekte deutlich steigern. Problematisch bleibt jedoch die Verwendung ionischer Tenside, da diese sehr empfindlich auf eine Veränderung des Salzgehaltes reagieren. Aber auch die Verwendung der recht effizienten Silikontenside [29] ist vor allem durch die aufwendige Synthese und die im Vergleich zu technischen C_iE_j Tensiden hohen Herstellungskosten nicht unproblematisch. Ein Einsatz von amphiphilen Blockcopolymeren zur Effizienzsteigerung wäre hier also sinnvoll.

Aufgabenstellung

Der Einfluss von amphiphilen Blockcopolymeren auf die Bildung von lyotropen Mesophasen ist die zentrale Fragestellung dieser Arbeit. Welche lyotropen Mesophasen liegen vor? Wie korreliert das Auftreten der lyotropen Mesophasen mit der Effizienzsteigerung im System? Welche Mechanismen und Parameter sind für die Ausbildung und Unterdrückung der Mesophasen verantwortlich? Wie lässt sich die Beobachtung deuten, dass niedrige Polymeranteile zwar die Effizienz steigern, die Lage der lamellaren Phase des polymerfreien Systems aber scheinbar unbeeinflusst lassen [15]? Diese Fragen sollten sich zum einen durch die Bestimmung des Phasenverhaltens und zum anderen durch die Untersuchung der Mikrostruktur beantworten lassen. Letztere soll durch den Einsatz von Streumethoden [34, 35, 36, 37, 38] und die Quadrupol 2H – NMR Spektroskopie [39, 40] aufgeklärt werden. Zudem stellte sich die Frage nach dem Einfluss der amphiphilen Blockcopolymeren auf die Krümmung des Tensidfilms [41]. Erste theoretische Beschreibungen [42, 43, 44, 45, 46] sagen vorher, dass der Einfluss auf die Krümmung entscheidend von der Polymerbedeckung der Tensidmembran und der Größe der beiden Polymerblöcke abhängt. Inwieweit diese Beschreibung gültig sind sollte hier durch die Bestimmung der Phaseninversionstemperatur mit steigendem Polymergehalt überprüft werden.

Neben der Kontrolle der lyotropen Mesophasen bestand eine wichtige Aufgabenstellung dieser Arbeit darin, zu untersuchen, ob sich der kürzlich von *Jakobs et al.* [15] entdeckte „Efficiency Boosting Effekt“ auch auf Silikonölmikroemulsionen übertragen lässt. Dafür

muss ein geeignetes effizientes Ausgangssystem gefunden werden, welches den Einbau von amphiphilen Blockcopolymeren erlaubt. Dazu sind systematische Messungen mit verschiedenen nichtionischen, ionischen und silikonbasierten Tensiden notwendig. In einem zweiten Schritt können dann amphiphile Blockcopolymere als Cotenside zugegeben werden. Dies ist jedoch nicht unproblematisch, da Silikonöle andere Lösemitteleigenschaften aufweisen als die zuvor untersuchten *n*-Alkane. Daraus ergibt sich die Fragestellung welchen Einfluss dies auf die Effizienzsteigerung hat und ob sich Polymere des Typs PEPX-PEOY überhaupt in diesen Systemen einsetzen lassen. Muss die Größe und Struktur der amphiphilen Blockcopolymere dabei eventuell modifiziert werden, um einen Einsatz zu ermöglichen?

Die Arbeit gliedert sich dabei folgendermaßen. In Kapitel 2 werden die Grundlagen zum Phasenverhalten und der ^2H – NMR Spektroskopie erläutert. Die experimentellen Ergebnisse des Phasenverhaltens, der Kleinwinkelneutronenstreuung sowie der ^2H – NMR Spektroskopie werden dann in Kapitel 3 vorgestellt. Kapitel 4 enthält Untersuchungen zur Effizienzsteigerung von amphiphilen Blockcopolymeren in Mikroemulsionen mit Silikonölen und –tensiden. Die in den vorangegangenen Abschnitten erhaltenen Resultate werden in Kapitel 5 diskutiert und in Kapitel 6 zusammengefasst. Weitere ergänzende Untersuchungen finden sich im Anhang im Kapitel 7.