

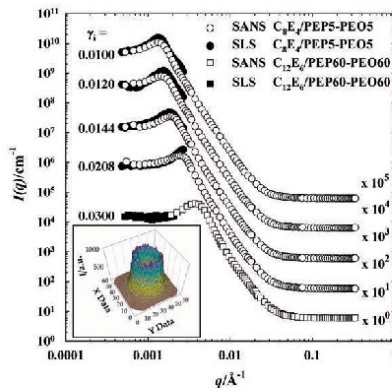


Stefan Müller (Autor)

Neuartige Nanostrukturen im Lichte von Neutronen und Photonen: Giant microemulsions

Stefan Müller

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



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3136>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1. Einleitung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Aufgabenstellung

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

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

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