

1 Einführung

1.1 Einleitung

Wasser und Öl sind nicht mischbar. Dabei spielt es keine Rolle, ob es sich bei dem Öl um ein Mineralöl, ein pflanzliches oder tierisches Öl oder Fett, ein unpolares organisches Lösemittel oder um ein Siliconöl handelt. Dennoch besteht in fast allen Lebensbereichen der Wunsch, doch Wasser und Öl – oder allgemeiner: polares und unpolares Lösemittel – miteinander zu vermischen. Dies beginnt im Haushalt, im Lebensmittelbereich (Vinaigrette, Mayonnaise ...), bei jeglicher Art von Reinigungsprozessen und geht über Produkte des alltäglichen Gebrauchs wie Cremes, Lotionen, Pharmazeutika, aber auch wasserverdünnbare Pflanzenschutz- oder Düngemittel bis hin zu großindustriellen Anwendungen wie Reaktionsprozessen, Extraktionen, Schmiermitteln und Beschichtungen oder der tertiären Erdölförderung. Gerade der letztgenannte Punkt hat seit der Ölkrise 1973 die Forschung auf diesem Gebiet stark gefördert.

Tatsächlich macht uns die Natur bereits vor, daß Mischungen aus Wasser und Öl (oder Fett) durchaus möglich sind; man denke beispielsweise an Milch. Ermöglicht wird die Mischbarkeit durch den Einsatz geringer Mengen sogenannter Emulgatoren, sowie (in der Technik) durch das Einbringen mechanischer Arbeit. Die entstandene Öl-Wasser-Mischung nennt man entsprechend Emulsion.

Technische Lösungsvermittler sind die sogenannten Tenside, wozu beispielsweise auch die Seifen gehören. Diese Substanzen zeichnen sich durch ihren amphiphilen Charakter aus. Amphiphil (gr. soviel wie „beides liebend“) bedeutet, daß die Moleküle aus einem hydrophilen (wasserliebenden) „Kopf“ und einem lipophilen (fettliebenden) „Schwanz“ bestehen.

Gibt man sie zu Wasser und Öl, ordnen sie sich an der Grenzfläche so an, daß ihr hydrophiler Teil ins Wasser, der hydrophobe Teil dagegen ins Öl ragt. Durch diesen amphiphilen Grenzflächenfilm wird der direkte Kontakt zwischen Wasser und Öl minimiert. Als Folge davon verringert sich die Grenzflächenspannung zwischen diesen beiden so deutlich, daß kleine Öltröpfchen in Mikrometergröße im Wasser (oder umgekehrt) durch geringen Energieaufwand dispergiert werden können. Durch die Anwesenheit dieser Tröpfchen wird das durch die Emulsion fallende Licht stark gestreut, und die Mischung erscheint undurchsichtig weiß.

Von den gewöhnlichen Emulsionen unterscheiden sich die sogenannten Mikroemulsionen. Diese wurden erstmalig in den 40er Jahren entdeckt und beschrieben. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie – im Gegensatz zu Emulsionen – thermodynamisch stabil sind und sich spontan aus den

Komponenten bilden. Weiterhin sind die emulgierten Teilchen in der Regel deutlich kleiner (im Nanometerbereich) als bei Emulsionen, so daß Mikroemulsionen klar und optisch isotrop erscheinen. Dies hat SCHULMAN 1959 auf die Bezeichnung „Mikro“-Emulsion gebracht. Der entscheidende Nachteil von Mikroemulsionen, der ihrer allgemeinen Anwendbarkeit bisher entgegenstand, ist die hohe Tensidkonzentration, die zur Ausbildung dieser thermodynamisch stabilen Mischungen erforderlich ist. Dies treibt nicht nur die Kosten in die Höhe, sondern ist auch unter modernen Umweltschutzgesichtspunkten nicht tragbar.

Einen möglichen Weg zur breiteren Anwendbarkeit von Mikroemulsionen bietet die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Addition amphiphiler Blockcopolymere zu konventionellen Mikroemulsionen. Wie im weiteren Verlauf beschrieben wird, führt dies zu einer enormen Steigerung der Tensideffizienz, wobei unter Effizienz die Fähigkeit, Wasser und Öl ineinander zu solubilisieren, verstanden wird. Gleichzeitig wird die in Mikroemulsionen ohnehin schon sehr niedrige Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl nochmals deutlich reduziert. Die Größe der Mikrostruktur steigt entsprechend an. Andererseits werden wesentliche Charakteristika des Basissystems, wie z.B. die Temperaturlage der Phaseninversion, nicht oder nur marginal beeinflußt.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut: In Abschnitt 1.2 wird zunächst eine kurze Übersicht über die historische Entwicklung der Forschung an konventionellen Mikroemulsionen gegeben. Dabei wird auf grundlegende Aspekte des Phasenverhaltens eingegangen, die die Aufgabenstellung dieser Arbeit motivieren. Die Entdeckung des *efficiency boosting* Effekts der amphiphilen Diblockcopolymere in Mikroemulsionen wird in Kapitel 2 beschrieben. Kapitel 3 stellt den Hauptteil der Arbeit dar; hier werden die Ergebnisse der systematischen Untersuchungen dieses Effekts beschrieben. Das Kapitel gliedert sich in die Unterkapitel Phasenverhalten und Mikrostruktur, wobei auch Untersuchungen an technischen Systemen präsentiert werden. Kapitel 4 widmet sich der Analyse der experimentellen Ergebnisse; ein wichtiger Punkt ist der Vergleich der experimentell gewonnenen Daten mit in der Literatur beschriebenen theoretischen Betrachtungen. In Kapitel 5 sind die wesentlichen Punkte der Arbeit zusammengefaßt.

1.2 Konventionelle Mikroemulsionen

“A literature survey of paper titles and abstracts reveals that since the beginning of 1995, 600 papers have appeared on the subject of microemulsions, 1500 on emulsions, 500 on mesophases, and 400 with water-oil-surfactant systems, of which 30 relate to the phase behavior in particular. Another 400 papers deal with surfactant or amphiphilic interfaces, and 40 with the water-oil interfacial tension.” [1]

Diese Aufzählung, die STREY in einem Übersichtsartikel 1996 veröffentlicht hat, macht deutlich, wie hoffnungslos das Unterfangen wäre, eine vollständige Literaturübersicht über das Thema Wasser-Öl-Tensid-Mischungen im Allgemeinen, oder auch nur über Mikroemulsionen im Besonderen, geben zu wollen. In diesem Abschnitt werde ich mich daher darauf beschränken, einige Meilensteine der Mikroemulsionsforschung zu präsentieren (ohne einen Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben), und die Grundlagen des Phasenverhaltens von Mikroemulsionen, soweit sie zum weiteren Verständnis dieser Arbeit nötig sind, zu erläutern.

Mikroemulsionen sind optisch isotrope, makroskopisch homogene und thermodynamisch stabile Mischungen aus mindestens zwei unmischbaren Komponenten (wie Wasser und Öl) und einem Tensid. Sie unterscheiden sich von einfachen Mischungen durch ihre mikroskopische Heterogenität: das Tensid trennt die inkompatiblen Flüssigkeiten Wasser und Öl, indem es an der Grenzfläche zwischen beiden adsorbiert und einen ausgedehnten Film bildet. Dies führt zu einer starken Absenkung der Wasser-Öl-Grenzflächenspannung [2-4]. Abhängig von verschiedensten Faktoren, wie Temperatur, Tensidkonzentration oder Hydrophilie / Hydrophobie des Tensides treten unterschiedliche Mikrostrukturen (Tröpfchen, Lamellen, Vesikel, Netzwerk- oder Schwammstrukturen) in Größenordnungen zwischen etwa 1 und 100 nm auf [5].

Oftmals, besonders in technischen Systemen, bestehen Mikroemulsionen aus mehr als drei Komponenten, und enthalten beispielsweise Elektrolytzusätze oder Cotenside. Tatsächlich waren die ersten Mikroemulsionen, die in den 40er Jahren präpariert wurden, Vier- oder Fünfkomponentensysteme aus Wasser, Öl, ionischem Tensid, Cotensid und Elektrolyt [6,7]. Auch in neuerer Zeit beschäftigten sich viele Arbeitsgruppen mit derartigen Vielkomponentensystemen [8-10]. Der Vergleich mit theoretischen Vorstellungen und eine quantitative Beschäftigung mit den gefundenen Daten gelingt jedoch umso leichter, je einfacher die verwendeten Systeme sind. Grundlegende Arbeiten über Mikroemulsionen mit nur drei Komponenten unter Verwendung nichtionischer Tenside sind bei SHINODA [11-16] und FRIBERG [17-19] zu finden. Seit den 80er Jahren führten neben den Arbeiten von SCRIVEN, DAVIS et al. [20,21] besonders die systematischen Studien von KAHLWEIT, STREY und Mitarbeitern [22-31] an nichtionischen Mikroemulsionen mit Alkylpolyglycolthern

(C_iE_j) dazu, daß das Phasenverhalten dieser Systeme heute weitgehend aufgeklärt und verstanden ist.

Schon seit Beginn der Forschung an Emulsionen und später auch Mikroemulsionen wurde versucht, einfache Regeln zur Vorhersage des beim Ansetzen einer bestimmten Mischung entstehenden Emulsionstyps (Wasser in Öl (w/o) oder Öl in Wasser (o/w)) zu finden. Eine gute Übersicht liefert der Artikel von DAVIS [32]. BANCROFT gab 1913 als Faustregel an, daß diejenige Phase die kontinuierliche sein wird, in der sich das Tensid bevorzugt löst [33]. Später führte GRIFFIN das Konzept der Hydrophilen-Lipophilen-Balance (HLB) ein [34], in dem die Lösungseigenschaften eines Tensides mit seiner molekularen Struktur, nämlich der Balance zwischen dem hydrophilen und dem hydrophoben Molekülteil, korreliert werden. Verschiedenen Tensiden wurden darauf basierend sogenannte HLB-Werte zugeordnet, Tenside mit niedrigem HLB-Wert (3-6) sollten demnach eher hydrophob sein und w/o-Emulsionen bilden, solche mit hohem HLB-Wert (10-13) eher hydrophil. DAVIES verfeinerte dieses Konzept, indem er einzelnen chemischen Gruppen HLB-Werte zuordnete, so daß auch für neue Moleküle mittels einer von ihm gegebenen Formel HLB-Werte errechnet werden können [35]. Das HLB-Konzept hat allerdings einen großen Nachteil: Die Hydrophile-Lipophile-Balance gerade nichtionischer Tenside ist stark temperaturabhängig. SHINODA et al. definierten daher die sogenannte Phaseninversionstemperatur (PIT), oberhalb derer (bei nichtionischen Tensiden) eine w/o-(Mikro-)Emulsion, unterhalb derer aber eine o/w-(Mikro-)Emulsion vorliegt [36]. Wie weiter unten erläutert wird, entspricht die Phaseninversionstemperatur (in der Literatur häufig auch als HLB-Temperatur bezeichnet) bei Mikroemulsionen in etwa der Temperatur \tilde{T} . Auch das PIT-Konzept ist jedoch nicht ausreichend zur Beschreibung oder gar Vorhersage des Phasenverhaltens von Mikroemulsionen. Neben der Art des Tensides hängt nämlich das Phasenverhalten, und damit die Phaseninversionstemperatur, auch von anderen Faktoren, wie z.B. dem verwendeten Öl oder eventuellen Elektrolytzusätzen oder anderen Additiven ab. Erst durch die systematischen Studien der Gruppe um KAHLWEIT (siehe oben) wurde klar: Das Phasenverhalten ternärer nichtionischer Mikroemulsionen folgt immer gleichen Mustern, Änderungen ergeben sich systematisch mit der Variation der Hydrophilie / Hydrophobie und der Effizienz der Tenside. Auch der Einfluß von Additiven wie Alkoholen oder Salzen kann systematisch beschrieben werden. SOTTMANN, STREY et al. gelang es darauf aufbauend, empirische Skalengesetze zu finden, mit denen sich nicht nur das Phasenverhalten, sondern auch die Grenzflächenspannungen und Mikrostrukturgrößen nichtionischer Mikroemulsionen beschreiben lassen [37-41]. KLUGE et al. zeigten kürzlich, daß sich dieses Konzept auf temperaturunabhängige Zuckertensidmikroemulsionen übertragen läßt [42,43], LADE demonstrierte die Gültigkeit dieses Konzepts auch für Systeme mit technischen Tensiden [44]. Damit

ist, wenn auch noch nicht eine vollständige thermodynamische Beschreibung, so doch ein Ansatz gegeben, endlich das Phasenverhalten, ebenso wie andere Mikroemulsionseigenschaften, zumindest qualitativ vorhersagen zu können.

Im folgenden sollen die Eigenschaften von ternären nichtionischen Mikroemulsionen dargestellt werden, um die Vorteile, aber auch die Nachteile (wie der hohe Tensidverbrauch oder das Auftreten der lamellaren L_{α} -Phase) gegenüber Emulsionen herauszuarbeiten.

1.2.1 Das Phasenprisma

Das temperaturabhängige Phasenverhalten ternärer, nichtionischer Mikroemulsionen lässt sich bei konstantem Druck in einem Phasenprisma darstellen. Dieses besteht aus einem GIBBS'schen Dreieck als Grundfläche und einer darauf senkrecht stehenden Temperaturachse. Die Ecken des Prismas repräsentieren jeweils eine Komponente Wasser (A), Öl (B) oder nichtionisches Tensid (C). Wie KAHLWEIT et al. gezeigt haben, ist das Phasenverhalten der ternären Mischungen eng mit dem der drei binären Randsysteme verbunden [45].

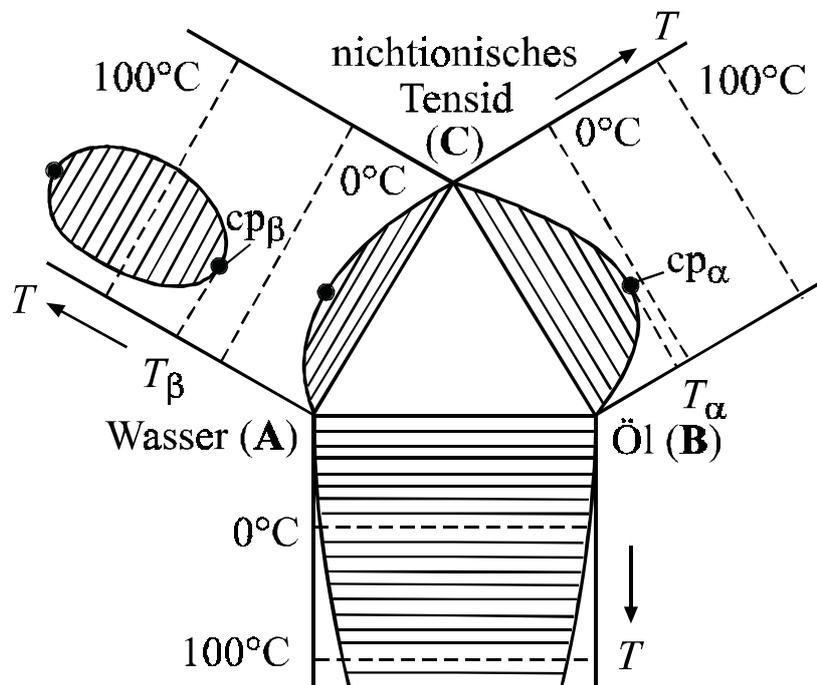


Abbildung 1-1: Aufgefaltetes Phasenprisma mit den drei binären Randsystemen Wasser (A) – Öl (B), Öl (B) – Tensid (C) und Wasser (A) – Tensid (C). Das Phasenverhalten des ternären Systems ergibt sich aus dem Zusammenspiel der drei binären Systeme (aus [25]).