



Peter Uhrmeister (Autor)

Selbstorganisierende Netzwerke in Mikroemulsionen

Peter Uhrmeister

**Selbstorganisierende Netzwerke
in Mikroemulsionen**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3559>

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

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_α -Phase wurde zum Teil sehr widersprüchlich über das biegeelastische Modul der mittleren Krümmung κ und die entsprechende Persistenzlänge ξ_κ [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.