



# 1 Einleitung

Ein vorrangiges Ziel gegenwärtiger materialwissenschaftlicher Forschung ist die nachhaltige Erzeugung nanoporöser Materialien, deren Einsatzmöglichkeiten aufgrund der großen Oberfläche, der hohen mechanischen Stabilität und der Nanostrukturierung äußerst vielfältig sind. Sie finden Verwendung in der Filtrationstechnik, für Schallabsorption, in der Zahnmedizin, als Verpackungsmaterial, im Lebensmittelsektor, für Katalysatoroberflächen und optoelektronische Bauteile [1-5].

Die interessanteste Anwendung bietet sich jedoch für nanozelluläre Polymermaterialien im Bereich der thermischen Isolationstechnik [6]. Der Markt für Dämmmaterialien in der Bundesrepublik Deutschland hatte im Jahr 2010 ein Gesamtvolumen in Höhe von 1.8 Mrd. € und soll laut Prognosen bis zum Jahr 2020 auf ca. 2.3 Mrd. € anwachsen [7]. Dämmmaterialien zeichnen sich durch eine geringe Wärmeleitung aus und werden für die Isolation von Gebäuden, in der Automobilindustrie und für Verpackungs- und Transportbehälter eingesetzt. Im Zuge der klimatischen Entwicklung und der absehbaren Verknappung fossiler Energieträger wird auch von politischer Seite eine immer effizientere Nutzung von Ressourcen gefordert und die Entwicklung innovativer Technologien zur Reduktion von Treibhausgasen vorangetrieben [8, 9]. Da bis heute eine enorme Heiz- und Kühlleistung nötig ist, um Gebäude gerade in gemäßigten Breiten angenehm zu temperieren (~10 % des gesamten Energiebedarfes in Deutschland), was insbesondere darauf zurückzuführen ist, dass weiterhin viel Energie über Fassadenflächen verloren geht, werden Dämmmaterialien stetig weiterentwickelt [10, 11]. Hierzu wurde die Dicke von z.B. Polystyrolschäumen in den letzten 15 Jahren von ursprünglich 7.2 cm auf 12.5 cm vergrößert, um den Wärmeverlust einzudämmen [12]. Neben höherem Materialeinsatz, einem möglichen Verlust an Wohnfläche und ästhetischen Gründen macht die weitere Erhöhung der Plattenstärke zur Optimierung der Dämmeffizienz keinen Sinn, deshalb bieten Unternehmen wie bspw. *Vaku-Isotherm*® und *va-Q-tec* neuartige Produkte in Form von VIPs (vacuum insulation panels) an, die sehr gute thermische Isolationseigenschaften besitzen. Die Wärmeleitfähigkeit (*Lambda-Wert*) ist mit  $\lambda = 0.006 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  deutlich geringer als die von herkömmlicher Mineralwolle  $\lambda = 0.040 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , oder Polyurethanschaumplatten  $\lambda = 0.025\text{-}0.030 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  [13, 14]. Entscheidender Nachteil evakuierter Dämmplatten ist das mögliche Eindringen von Luft, was durch kleinste Beschädigungen passieren kann.

In der materialwissenschaftlichen Forschung werden nanozelluläre Schaummaterialien (NIMs) als vielversprechender Baustoff zur effizienten thermischen Isolation angesehen [15]. Herkömmliche polymerbasierte Dämmmaterialien könnten nämlich durch die Ausnutzung des



*Knudsen-Effekts* hinsichtlich ihrer Wärmeisolierung drastisch verbessert werden, wenn die Wärmeleitung über das eingeschlossene Zellgas dadurch zum Erliegen kommt, dass die Porengröße eines Schaums kleiner gemacht wird, als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle (für Stickstoff  $\sim 70$  nm) [4, 16, 17]. Da für Polymerschäume geringer Dichte, die Wärmeleitung zu zwei Drittel durch das Zellgas bestimmt wird, ist dies ein vielversprechender Weg zur Verbesserung der Isolationseigenschaften von Dämmmaterialien. Neben einer deutlichen Reduktion der Dämmplattenstärke und damit des Materialeinsatzes ist mit einer potenziellen Erhöhung der Stabilität zu rechnen.

Sämtliche Methoden zur Herstellung nanoporöser Materialien leiden bis heute unter der Tatsache, dass entweder ökologisch bedenkliche Chemikalien verwendet werden, oder die Herstellung zu lange dauert und demzufolge zu teuer ist. In diesem Zusammenhang wird der Einsatz von nahekritischem  $\text{CO}_2$  als "*grünem*" Treibmittel immer attraktiver, das einerseits kostengünstig ist und andererseits eine enorme Triebkraft besitzt. So schlugen beispielsweise *Colton und Suh* 1987 vor, Polymere mit dem Treibmittel unter Druck zu sättigen und anschließend über deren Glasstemperatur zu expandieren. Diese Idee verfolgend, versetzten *Krause et al.* Polyetherimide und Polyethersulfone mit  $\text{CO}_2$  und konnten auf diese Weise nanoporöse Materialien herstellen, die sie Polymer-Nanoschäume (polymer-nanofoams) nannten [18-25]. Allerdings beinhaltet diese Methode eine stundenlange Sättigung eines einige Mikrometer dicken Polymerfilms mit  $\text{CO}_2$  bei Drücken von ca.  $p = 50$  bar und Temperaturen zwischen  $T = 100 - 250$  °C, um nach der Expansion durch Nukleation des Treibmittels im Polymer einen Schaum zu erhalten. In einer Veröffentlichung aus dem Jahre 2001 konnten *Krause* und *Wessling* zeigen, dass in Abhängigkeit einer kritischen Sättigungskonzentration an  $\text{CO}_2$  im Polymer entweder ein mikrozellulärer Schaum (geschlossene Schaumporen), oder ein offenzelliges bikontinuierliches Material mit Porendurchmessern im Bereich von  $d_{\text{pore}} \approx 40$  nm erhalten wird [22]. Einen vergleichbaren Schäumprozess entwickelten *Ruiz* und *Marc-Tallon* im Jahre 2011. Hierbei wird das Polymer unter hohem Druck ( $p \approx 300$  bar) und langer Einwirkzeit ( $t \approx 16$  h) bei Raumtemperatur mit  $\text{CO}_2$  gesättigt und im zweiten Schritt auf  $T = 80 - 140$  °C erhitzt. Durch kontrollierte Expansion (150 bar/min) kann dann ein Polymerschäum mit Porengrößen zwischen  $d_{\text{pore}} \approx 0.3 - 300$   $\mu\text{m}$  erhalten werden [26-28]. Um das Schäumverhalten der verwendeten Polymere Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polystyrol (PS) zu optimieren sowie ein Material mit kleinen Porenstrukturen und einer Dichte von  $\rho = 0.5 - 1.0$   $\text{g/cm}^3$  zu erhalten, wurden von *Ruiz* und *Marc-Tallon* Blockcopolymere, wie das Triblock (Styrol-co-Butadien-co-Methylmethacrylat oder Methylmethacrylat-co-Butylacrylat-co-Methylmethacrylat) hinzugegeben. Durch systematische Variation der Expansionsraten und der eingesetzten



Menge an Block-copolymeren konnten *Ruiz* und *Marc-Tallon* Polymerschäume mit Porendurchmessern von  $d_{\text{Pore}} = 0.2 - 200 \mu\text{m}$  erhalten und die Dichte auf  $\rho = 0.3 - 1.0 \text{ g/cm}^3$  reduzieren [29-31]. *Beckmann* und *Goel* untersuchten den Effekt von Druck und Temperatur auf den Nukleationsprozess in  $\text{CO}_2$  gesättigtem PMMA und konnten zeigen, dass sich die erhaltenen Schaumporengrößen mit dem Modell der klassischen Keimbildungstheorie beschreiben lassen [32]. Zudem konnte *Beckman* und *Huang* 2002 mikrozelluläre Materialien durch Selbstaggregation von fluorierten Harnstoffderivaten in  $\text{scCO}_2$  und anschließender Expansion herstellen [33]. Diese faserartigen Materialien haben eine Dichte von  $\rho = 0.03 - 0.09 \text{ g/cm}^3$  mit einer Wärmeleitfähigkeit von  $\lambda = 0.040 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Alle bis hierher vorgestellten Verfahren nutzen die Lösungseigenschaften von  $\text{CO}_2$  in Polymeren aus, um diese unter Druck mit dem Treibmittel zu sättigen und anschließend durch Expansion möglichst kleinporigen Materialien zu erhalten. Der entscheidende Nachteil dieser Herangehensweisen ist die über Stunden andauernde Sättigung des Polymers mit  $\text{scCO}_2$  unter hohem Druck. Um dies zu umgehen entwickelten *Merlet et al.* selbstschäumende Polymersysteme und erreichten Porendurchmesser im Bereich von  $d_{\text{Pore}} = 10 - 700 \text{ nm}$  [34]. Mit Hilfe des Polymers Poly-Phenylquinoxalin, welches thermolabile tert-Butyloxycarbonyl-Gruppen enthält, konnte er durch Temperaturerhöhung  $\text{CO}_2$  und Isobuten im Polymer freisetzen und somit ein nanoporöses Material erhalten.

Die bis heute besten nanoporösen Materialien sind Aerogele [35-39]. Diese auf Silikaten basierenden Nanostrukturen werden nach dem von *Kistler* 1931 beschriebenen Sol-Gel Verfahren hergestellt und weisen eine offenporige Struktur zwischen  $d_{\text{Pore}} = 1 - 30 \text{ nm}$  vor [2, 40, 41]. Dieses von der *NASA* entwickelte und im *Stardust-Projekt* eingesetzte Material belegt das Potential für nanostrukturierte Materialien [42]. Neben einer geringen Dichte von  $\rho = 0.003-0.030 \text{ g/cm}^3$ , einer enormen Stabilität und einer Wärmeleitfähigkeit von  $\lambda = 0.004-0.030 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  sind Aerogele aufgrund der sehr kleinen, homogenen Nanostruktur transparent. Dieser Sachverhalt eröffnet nanoporösen Materialien den Einsatz als selbstdämmende transparente Fassadenelemente [43]. Die Darstellung von Aerogelen ist durch den Sol-Gel Prozess mit anschließender überkritischer Trocknung kompliziert und aufwendig, was die großtechnische Produktion von Aerogelen bis heute kostspielig macht und verhindert. Um diesen komplizierten Trocknungsschritt zu umgehen, stellte *Dai et al.* Silikat-Gele mit Hilfe von Ionischen-Flüssigkeiten her, die nach drei Wochen ausgehärtet waren und Lösungsmittelreste bei Normaldruck mit Acetonitril extrahiert werden [44]. In einer vergleichbaren Variante schlugen *Wei* und *Chang* 2007 vor, das gelierte Silikat-Gel in zahlreichen Extraktionsvorgängen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln, wie Ethanol, *n*-Hexan und *n*-Heptan, von anfänglich eingesetzten wässrigen Substanzen zu befreien. [45].



Allerdings ist auch die Herstellung von Aerogelen nach diesem fünfstufigen Prozess, der über mehrere Tage durchgeführt werden muss, für die großtechnische Produktion viel zu aufwendig. Zudem fallen große Mengen Lösungsmittel an, was ökologisch nicht tragbar ist.

Die Synopsis aller genannten Sachverhalte ergibt, dass die eigentliche Aufgabe gelöst werden könnte, wenn man Nanopools genügend hoher Anzahldichte gefüllt mit nahekritischem CO<sub>2</sub> vorlegen könnte. Hier bieten sich Mikroemulsionen in zweierlei Hinsicht als ein ideales Ausgangssystem für ein nanoporöses Material an. Zum einen kann die spontan gebildete Nanostruktur von Mikroemulsionen durch Polymerisation fixiert und zurückbleibendes Lösungs- oder Treibmittel entfernt werden [46-59]. Zum anderen können Nanoschäume direkt aus einer expandierbaren Mikroemulsion erhalten werden. Das von *Strey, Schwan* und *Sottmann* entwickelte *Principle of Supercritical Microemulsion Expansion* (POSME), bietet die Möglichkeit zur Darstellung von Nanoschäumen basiert auf der Formulierung einer Mikroemulsion, in der mit überkritischem Fluid gefüllte Mizellen in einer fixierbaren kontinuierlichen polaren Phase unter hohem Druck vorliegen [60, 61]. Aufgrund der thermodynamischen Stabilität von Mikroemulsionen bildet sich diese spontan und zeigt Treibmittelpool-Anzahldichten, die in der Größenordnung von  $10^{16}$ - $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> liegen [62-64]. Durch eine isotherme Druckabsenkung wird der Radius der geschwollenen Mizellen von typischerweise 5-10 Nanometer um den Faktor 5-10, ohne dass ein Nukleationsprozess des Treibmittels durchlaufen wird, vergrößert. Um den entstehenden Schaum zu fixieren, kann die fixierbare kontinuierliche Phase durch Polymerisation, oder durch Unterschreitung der Glasstemperatur verfestigt werden. Expandierbare Mikroemulsionen mit Propan, Ethan und CO<sub>2</sub> als Treibmittel wurden systematisch von *Schwan, Kramer* und *Klostermann* untersucht und deren Phasenverhalten und Mikrostruktur aufgeklärt [65-67]. Allerdings leidet die Darstellung von Polymernanoschäumen aufgrund des empfindlichen Phasenverhaltens von Mikroemulsionen und der extrem schwierigen Abstimmung des Expansions- und Fixierungsprozesses bisher unter Alterungs- und Vergrößerungsprozessen. Um diese Problematik zu untersuchen, verwendeten *Klostermann et al.* eine hochkonzentrierte Zuckermikroemulsion mit Propan als Treibmittel zur Darstellung von Nanoschäumen. Die Expansion dieser Mikroemulsionssysteme ergab Zuckerschäume mit Porengrößen im Bereich von  $d_{\text{pore}} = 5 - 20$  μm. Für die Vergrößerung der Nanoschäume während der Expansion und Fixierung kommen eine Reihe von Gründen in Betracht. Sehr wahrscheinlich ist das Auftreten von Alterungsprozessen wie *Ostwald-Reifung* oder Koagulation mit anschließender Koaleszenz [68, 69]. Zudem wurde die Struktur der hochkonzentrierten Zuckermikroemulsion nicht aufgeklärt, weshalb ablaufende Entmischungsprozesse der Mikroemulsion während der Expansion nur schwer vorhersehbar sind. Trotzdem stellen grundsätzlich Zuckerschäume ein



interessantes "low calorie" Produkt für die Lebensmittelindustrie dar, wenn die Komponenten essbar gewählt werden können [70].

Um die Alterungsprozesses während der Expansion von Mikroemulsionen aufzuklären, untersuchten *Müller et al.* die Entmischungskinetik an CO<sub>2</sub>-haltigen Mikroemulsionen mittels einer neu entwickelten Untersuchungsmethode dem *Time Involved Small Angle Neutron Experiment* (TISANE) am *Institut Laue Langevin* (ILL) in Grenoble (Frankreich) [71, 72]. Hierzu wurde die von *Kramer* entwickelte Hochdruckzelle, die zur Aufnahme statischer Kleinwinkelneutronenstreu Kurven von treibmittelhaltigen Mikroemulsionen verwendet wurde, mit einem flexiblen Balg ausgestattet, der durch Ausdehnung und Zusammenziehen schlagartige Drucksprünge in der Mikroemulsion erzeugen kann. Dieser komplexe Aufbau ermöglicht somit die zeitaufgelöste Untersuchung der während der Expansion auftretenden Strukturänderungen mittels Neutronenstreuung. Expandierbare Mikroemulsionen sind aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität ideale Systeme, um die während des Schäumvorgangs auftretenden Alterungsphänomene mittels zeitaufgelöster Kleinwinkelstreuung zu untersuchen. Im Hinblick auf die Realisation nanoporöser Polymermaterialien sind Mikroemulsionen allerdings aufgrund des empfindlichen Phasenverhaltens und tendenziell langsamen Polymerisationsprozessen, schwer handhabbare Ausgangssysteme.

Wie schon erwähnt, ist die eigentliche Aufgabe, Nanopools genügend hoher Anzahlichte vorzulegen. Dies kann nach *Strey* und *Müller* 2011 mit einem verblüffend einfachen Verfahren zur Darstellung von Nanoschäumen aus thermoplastischen Polymeren dem *Nano-Foams by Continuity Inversion of Dispersion* (NF-CID) gelingen [73]. In diesem Verfahren werden thermoplastische Polymernanopartikel dicht gepackt, z.B. in einem kolloidalen Kristall, der im Falle einer hexagonalen dichtesten Kugelpackung einen Polymeranteil von 74 Vol% und 26 Vol% Hohlräume in Form von Oktaeder- und Tetraederlücken aufweist. Im nächsten Schritt wird der kolloidale Kristall in einer Hochdruckzelle mit einem Treibmittel, z.B. mit scCO<sub>2</sub>, getränkt. Wenn die Probe nahe dem Glaspunkt der Nanopartikel temperiert wird, können nun die Nanopartikel verschmelzen und eine kontinuierliche Polymermatrix bilden. Die mit Treibmittel gefüllten Oktaeder- und Tetraederlücken bilden aufgrund der Grenzflächenspannung zwischen Treibmittel und Polymer sphärische Einschlüsse in der Polymermatrix, die Treibmittelpools. Im letzten Schritt wird das gesamte System expandiert und jeder mit überkritischem Fluid gefüllte Pool wird zu einer Schaumpore. So bildet sich ein Nanoschaum. Da der Einsatz kolloidaler Kristalle zur großtechnischen Produktion homogener Nanodämmplatten nur schwer umsetzbar sein dürfte, sind Ideen nötig, um die kontinuierliche



Produktion nanoporöser Polymermaterialien nach dem NF-CID Verfahren möglich zu machen.

In Abbildung 1.1 werden vier unterschiedliche nanoporöse Materialien dargestellt, die von *Krause* (oben links), *Klostermann* (oben rechts), *Ruiz* (unten links) und *Strey* und *Müller* (unten rechts) hergestellt wurden. Die Porengröße bewegt sich im Nanometer- bzw. unteren Mikrometerbereich, wobei es sich weitgehend um geschlossene Poren handelt. In allen Verfahren waren hohe Drücke von  $p = 50 - 300$  bar sowie Temperaturen zwischen Raumtemperatur (RT) und  $T = 260$  °C nötig, um diese kleinen Poren zu erhalten. Entscheidender Vorteil des Verfahrens von *Klostermann*, *Strey* und *Müller* ist die relativ kurze Präparationsdauer von  $t < 60$  min. Noch zu lösende Aufgaben sind die Bereitstellung von homogenen, großen Probenkörpern und ein kontinuierliches Herstellungsverfahren.

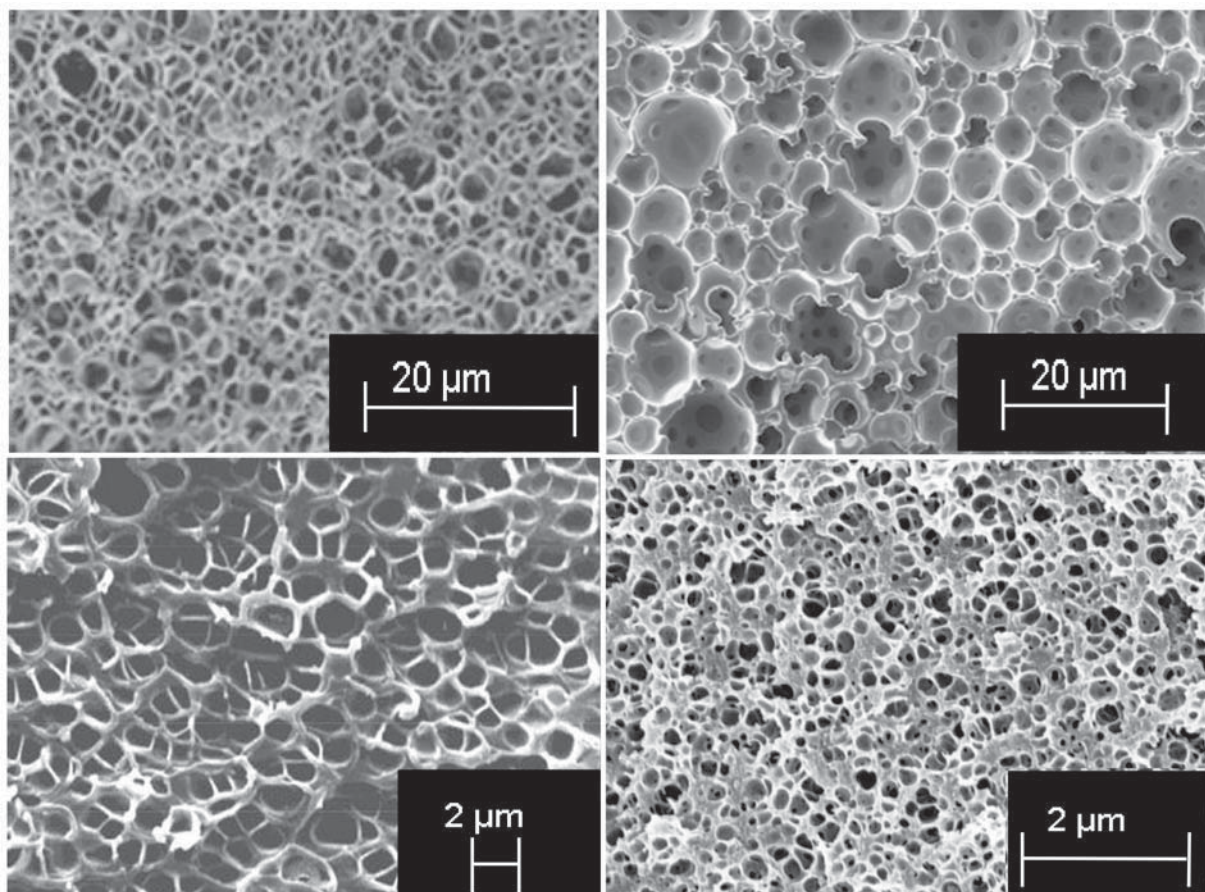


Abbildung 1.1: Darstellung von vier unterschiedlichen Schaumstrukturen mit Porengrößen im Nanometer- bzw. unteren Mikrometerbereich, die nach unterschiedlichen Vorgehensweisen erhalten wurden. Der Polymerschaum oben links wurde durch  $\text{CO}_2$  Sättigung einer mit Block-copolymeren versetzten PMMA-Probe von *Ruiz* und *Tallon* hergestellt [29]. Der Zuckerschaum oben rechts wurde nach dem POSME Verfahren von *Klostermann* dargestellt [67]. Der Polymerschaum unten links wurde durch  $\text{CO}_2$  Sättigung von Polysulfon von *Krause et al.* bereitgestellt [23]. Und der PMMA-Nanoschaum unten rechts nach dem NF-CID Verfahren von *Müller* [71].



## Aufgabenstellung

Der Grundgedanke des Schäumens mit dem umweltfreundlichen Treibmittel  $\text{CO}_2$  im Zusammenhang mit der Möglichkeit Nanopools hoher Anzahldichte vorzulegen, stellt die Grundlage dieser Arbeit dar. Bei der Herstellung der einzelner Schäume muss darauf geachtet werden, dass das Verfahren auf das jeweilige Ausgangsmaterial abgestimmt ist. So eignet sich das vorgestellte POSME-Verfahren zur Darstellung von Zuckerschäumen, welche als "*low-calorie*" Produkt einen attraktiven Markt aufweisen können. Darum sollte zunächst untersucht werden, weshalb in bisherigen Untersuchungen eine direkte Übertragung, der in der expandierbaren Propan-Mikroemulsion vorliegenden Nanostruktur auf den fixierten Zuckerschäum nicht realisiert werden konnte. Hierzu sollten zeitaufgelöste Kleinwinkelneutronenstreuungsmessungen an propanhaltigen Mikroemulsionen des Typs  $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose} - \text{Propan} - \text{Lutensol XL70/L-1695}$  durchgeführt werden. Im Fokus lag dabei der Entmischungsvorgang bei der Expansion, welcher repräsentativ für das Anfangsstadium von Schäumprozessen ist. Parallel sollte das Verfahren unter Berücksichtigung der Einschränkungen durch die Regeln für die Lebensmittelindustrie optimiert werden. Die zentrale Aufgaben hierfür sind:

- Eine Substitution des brennbaren, nicht food-kompatiblen Propans durch  $\text{CO}_2$
- Die Verwendung von ausschließlich essbaren, neutralschmeckenden Tensiden
- Ein Transfer zu einem kontinuierlichen Prozess

Im Gegensatz zu polaren Zuckerschäumen eignet sich die Verwendung von expandierbaren Mikroemulsionen nicht zur Darstellung von Polymernanoschäumen aus Monomeren, die wie das Treibmittel in der Regel unpolare Komponenten sind. Da alle bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Polymernanoschäumen zeit- und/oder kostenintensive Zwischenschritte enthalten und somit für eine großtechnische Anwendung nur wenig Potential aufweisen, sollte in dieser Arbeit ein alternatives Verfahren entwickelt werden. Es sollen Polymere mit  $\text{CO}_2$  unter hohem Druck bzw. mit hoher Dichte auf Nanoskala gemischt werden, um Polymernanomaterialien durch Expansion herzustellen. Der Schwerpunkt sollte hierbei auf einer unkomplizierten, schnellen und ökologischen Durchführbarkeit liegen.







## 2 Neuartige Schäume aus expandierbaren Mikroemulsionen

Zunächst werden die Grundlagen zum Thema Mikroemulsionen und eine Einführung in die Neutronenstreuung gegeben. Mikroemulsionen bestehen grundsätzlich aus einer hydrophilen-, einer hydrophoben- und einer amphiphilen Komponente und bilden in Abhängigkeit von Zusammensetzung, Druck und Temperatur eine Vielzahl von unterschiedlichsten Mikrostrukturen aus. Die Strukturgrößen bewegen sich hierbei im Bereich von 1 - 100 Nanometern und lassen sich nur durch bspw. *ffem* (*freeze fracture electron microscopy*) [74-76], NMR-Selbstdiffusion [77-79], oder durch Streuexperimente näher charakterisieren. Bei der Durchführung von Streuexperimenten muss die Wellenlänge der verwendeten Strahlung im Bereich der Strukturgrößen liegen. Neben der Licht- und Röntgenstreuung ist die Neutronenstreuung zum einen aufgrund der geeigneten Wellenlängen der Neutronen und zum anderen aufgrund der Möglichkeit Kontrastvariationen durchführen zu können, das Mittel der Wahl. Dies führt zu einer deutlichen Steigerung des Informationsgehalts von Streuexperimenten. In dieser Arbeit wurde ausschließlich Neutronenstreuung für die Charakterisierung und die Analyse von dynamischen Prozessen in Mikroemulsionen verwendet.

### 2.1 Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile Mischungen aus mindestens drei Komponenten: Einer hydrophilen Komponente (A), einer hydrophoben Komponente (B) und einer amphiphilen Komponente (C), welche die beiden nicht mischbaren Komponenten A und B ineinander solubilisiert [62-64]. Auf makroskopischer Skala erscheinen Mikroemulsionen als homogene, optisch isotrope Mischungen. Auf mikroskopischer Ebene hingegen, werden die Komponenten A und B durch einen ausgedehnten amphiphilen Film getrennt. Die bevorzugte Adsorption des Amphiphils an der internen Grenzfläche führt zu einer drastischen Verringerung der Grenzflächenspannung, was der Grund für die thermodynamische Stabilität einer Mikroemulsion ist [80]. Des Weiteren können durch die Selbstaggregation der Tensidmoleküle eine zahlreiche Vielfalt an Mikrostrukturen ausgebildet werden. Die grundlegenden Eigenschaften einer Mikroemulsion können anhand eines ternären Systems Wasser (A) – Öl (B) – Tensid (C) untersucht werden.



## 2.1.1 Grundlagen

### *Binäre Randsysteme*

Um das Phasenverhalten eines ternären Systems, bestehend aus Wasser (A), Öl (B) und Tensid (C), besser verstehen zu können, ist es sinnvoll zunächst das temperaturabhängige Phasenverhalten der drei binären Randsysteme Wasser (A) – Öl (B), Öl (B) – Tensid (C), sowie Wasser (A) – Tensid (C) zu betrachten. Die Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung dieser drei binären Randsysteme.

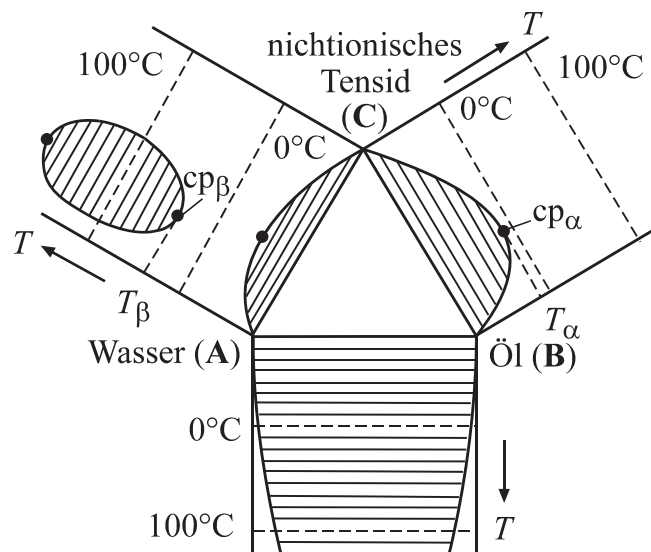


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der binären Randsysteme Wasser – Öl (A) – (B), Öl – Tensid (B) – (C) und Wasser – Tensid (A) – (C) in Abhängigkeit der Temperatur. Entnommen aus [62].

Alle binären Randsysteme (A) – (B), (B) – (C) und (A) – (C) weisen eine untere Mischungslücke mit einem oberen kritischen Punkt auf, wobei die Mischungslücke des Systems Wasser - Öl sehr ausgeprägt ist und sich nahezu über den gesamten messbaren Temperaturbereich erstreckt [64]. Der obere kritische Punkt dieses Systems liegt weit über der Siedetemperatur der Mischung. Die Formulierung einer Mikroemulsion beruht auf der Existenz dieser ausgeprägten Mischungslücke. Sie sollte streng unterschieden werden von homogenen Mischungen.

Das System nichtionisches Tensid - Öl, zeigt eine untere Mischungslücke mit einem oberen kritischen Punkt  $cp_{\alpha}$ . Die Temperaturlage  $T_{\alpha}$  des kritischen Punktes ist abhängig von der Beschaffenheit des Tensids und des verwendeten Öls und kann sowohl unter, als auch oberhalb des Gefrierpunkts der Mischung liegen.