



1 EINLEITUNG

Klimaschutz und Schonung der verbliebenen Erdölreserven sind zentrale Herausforderungen unserer hochindustrialisierten Zeit. Um diesbezügliche Ziele zu erreichen, unternehmen die Regierungen der einzelnen Länder größte Anstrengungen. Dies belegen zahlreiche Regulierungen und Vorschriften zum Umgang mit Energiereserven und Schadstoffen, wie die Bio-Kraftstoffquote^[1], (EU-)Abgasnormen^[2], Energieeffizienzklassen^[3] und nicht zuletzt das „Erneuerbare Energien Gesetz“ (EEG 2014)^[4]. Auch höchstumstrittene Methoden wie das in den Vereinigten Staaten verbreitete Hydraulic Fracturing, kurz: „Fracking“, und dessen Folgen gehören daher inzwischen zum Alltag^[5-6]. Bei allen Maßnahmen zur Schonung der weltweiten Reserven steigt jedoch der Bedarf stetig an^[7]: Bevölkerungswachstum, zunehmender Wohlstand von Schwellen- und Entwicklungsländern und eine überproportional wachsende Quote an zugelassenen Kraftfahrzeugen lassen die Verbrauchszahlen hochschnellen^[8]. Die globalen Erdölreserven werden heute, unter Berücksichtigung aktueller Fördertechniken, auf 1,5 bis 3 Billionen Barrel beziffert, was je nach Berechnungsmodell noch für etwa 50 Jahre reicht^[9-14]. Das jährliche Fördermaximum wurde schon oder wird sehr bald erreicht, so dass Handlungsbedarf besteht^[15].

Da zusätzlich die Schadstoffentstehung bei Verbrennungsvorgängen aller Art unvermeidlich ist, diese Art der Energiewandlung aber die Grundlage der modernen Fortbewegungsmethoden und Energieversorgung darstellt, müssen nicht nur Lösungen zur Einsparung von Ressourcen sondern auch zur Vermeidung von schädlichen Emissionen gefunden werden. Der Handlungsbedarf wird besonders deutlich und spürbar wenn wieder Smogalarm in Fernost herrscht und entsprechende Bilder um die Welt gehen. Aber auch in hochentwickelten Ländern hat die Feinstaubbelastung derart über die empfohlenen WHO-Grenzwerte^[16] hinaus zugenommen, dass in Städten Umweltzonen eingerichtet wurden, die nur noch von vermeintlich saubereren Fahrzeugen befahren werden dürfen. Lokale Konsequenzen der Luftverschmutzung sind Gesundheitsbeschwerden von Bewohnern als direkte Folge von Smog, Feinstaub, Ozon- und Stickoxidbelastung^[17-18]. Global ist an erster Stelle die Beeinflussung des Weltklimas durch bei der Verbrennung entstehende Treibhausgase wie Kohlenstoffdioxid zu nennen^[19-20].

Während Abgasnachbehandlung und verwandte Techniken eine Möglichkeit darstellen, in die durch Verbrennungsprozesse verursachten Probleme einzugreifen, stellt eine Optimierung der Kraftstoffe eine um ein Vielfaches vielversprechendere Herangehensweise dar. Hier ist der positive Einfluss der Anwesenheit von Wasser bei der motorischen Verbrennung auf Schadstoffbildung und Effizienz schon lange bekannt und wurde schon zu Zeiten des zweiten Weltkrieges genutzt^[21]. Die größte Herausforderung hierbei ist, das Wasser homogen und bestenfalls lagerstabil in den Kraftstoff einzubringen. Grundsätzlich bestehen hier zwei Alternativen. Einerseits ist es möglich, das Wasser dem Zylinder direkt vor oder während der Verbrennung zuzuführen, andererseits bieten Mikro- und Nanoemulsionssysteme die Möglichkeit, den Kraftstoff schon vor dem Tanken oder im Leitungssystem des Fahrzeugs homogen und stabil mit dem Wasser vorzumischen und dann zur Verbrennung zu bringen.

Im Bereich der zusätzlichen Wassereinspritzung bzw. -eindüsung konnten *Simon* und *Dörksen* gute Erfolge bezüglich der Durchbrechung des Ruß-Stickoxid-Trade-Offs und der Verbesserung der Verbrennungseigenschaften erzielen^[22-25]. Dabei verwendete Techniken sind unter anderem die geschichtete Wasser-Diesel-Einspritzung, die Humid Air Technologie (Ladeluftanfeuchtung) sowie verschiedene Emulgiermethoden.

Ansätze, das Wasser homogen im Kraftstoff zu lösen beziehungsweise stabil zu solubilisieren, gibt es ebenfalls schon seit Jahrzehnten. So sind Kraftstoff-Wasser-Mischungen in Form von Emulsionen bereits seit Ende der 1970er Jahre bekannt^[26] und konnten sogar bis zur Marktreife weiterentwickelt werden, so dass eine Vielzahl von Patenten entstanden sind^[27-37] und entsprechende Produkte zu Beginn des Jahrtausends im Handel befindlich waren^[38]. Sie wurden unter anderen von der Firma *Lubrizol* unter dem Markennamen PuriNOx mit einem Wassergehalt von 10 – 20 Gew.-% und einer Reduzierung der Stickoxid-Emissionen um 20 – 30 % und des Rußausstoßes um 50 – 65 % beworben^[39]. Diese konnten sich aufgrund mangelnder Langzeitstabilität jedoch nie vollständig durchsetzen. Ein anderes Produkt in diesem Bereich sind die von *Lakush et al.* dargestellten inversen Wasser-Diesel-Emulsionen, die in Australien von der *Shell AG* auf den Markt gebracht wurden^[40]. Im weiteren Verlauf gab es noch mehrere ähnliche Entwicklungsarbeiten. Bei der *Bayer AG* wurden 1980 von *Boehmke* bis zu -15 °C stabile Benzin- und Diesel-Emulsionen entwickelt, die auf Carbonsäureamiden aus biogenen und synthetischen Fettsäuren und Alkoholen basieren^[41]. 1981 emulgierte *Alliger* Marinediesel (Bunker-Öl) und Wasser, was als Treibstoff für Schiffsmotoren eingesetzt wurde^[42]. Randerscheinungen in diesem Bereich sind beispielsweise die von *Genova et al.* beschriebenen Dieselmotoren mit kleineren



Wasseranteilen, welche durch Glykolipide und großen Anteilen an Alkoholen mittlerer Kettenlänge stabilisiert wurden^[43].

All diese und weitere^[44-48] Ansätze konnten zum Teil drastische Senkungen der Schadstoffemissionen, an erster Stelle Ruß und Stickoxide, erzielen, leiden jedoch unter Stabilitätsproblemen bezüglich ihrer Lagerfähigkeit. Die Temperaturstabilität stellt ebenfalls eine Herausforderung dar, da Phasenseparation bei höheren Temperaturen zu unerwünschten Nebeneffekten wie Wasseransammlungen in Motor, Leitungen und Tank (Rücklauf) und damit zusammenhängenden Schäden und Beeinträchtigungen führen kann.

Hier eröffnen Mikroemulsionen neue Möglichkeiten. Dank ihrer thermodynamischen Stabilität und spontanen Bildung ohne zusätzlichen Energieeintrag, der zur Herstellung von Makroemulsionen nötig ist, sind wesentliche Vorteile im Bereich der Handhabung und Lagerstabilität zu erwarten. Zusätzlich kann durch geschickte Kombination von geeigneten ionischen und nichtionischen Tensiden temperaturinvariantes Phasenverhalten erreicht werden^[49], so dass die Systeme sowohl unter Lagerbedingungen als auch bei Umgebungstemperaturen des Motors keine Phasentrennung zeigen. Erste Erfolge in diesem Bereich konnte *McCoy* schon 1971 präsentieren und patentierte Mikroemulsionen auf Basis verschiedener Kraftstoffe mit wasserlöslichen Additiven mit gefrierpunktniedrigenden und oktanzahlerhöhenden Eigenschaften^[50]. Als Tensidmischungen wurden hier Carboxylate mit Polyalkanolaminen, nichtionische Alkylethoxylate und Nonylphenole sowie Fettsäureamide und Sorbitanester eingesetzt. Tieftemperaturstabile Wasser-Diesel-Mikroemulsionen mit einem Tensid auf Basis von mit Diethanolamin neutralisierten Fettsäuren entwickelte *Schwab* 1984^[51]. *Davis et al.* beschrieben 1986 klare, stabile Lösungen auf Benzin-Basis mit kurzkettigen Alkoholen, Nonylphenolethoxylaten und Wasser, die sogar oktanzahlerhöhende Eigenschaften aufwiesen^[52]. *Wenzel* benutzte 2003 ionische Tenside aus Carbonsäuren, welche mit Ammoniak oder Harnstoff neutralisiert wurden und erhielt verbrennungsverbessernd Mikroemulsionszusammensetzungen^[53].

Diverse Arbeiten in der Arbeitsgruppe *Strey* haben die Phasen- und Verbrennungseigenschaften von Kraftstoffmikroemulsionssystemen mit dem Schwerpunkt wasserhaltiger Dieselmotoren untersucht und dabei sowohl signifikante Schadstoffsenkungen als auch geringe Wirkungsgradverbesserungen bzw. Verbrauchssenkungen erreicht. *Nawrath* formulierte 2003 entsprechende Mikroemulsionen

auf Dieselbasis mit bis zu 45 Gew.-% Wasser und einer Mischung aus ionischen und nichtionischen Tensiden. Bei ersten Prüfstandsuntersuchungen konnten signifikante Senkungen von Stickoxid- und Rußausstoß, sowie eine leichte Steigerung des Wirkungsgrades des Motors erreicht werden^[54]. Diese Ergebnisse konnten 2007 von *Rottländer* mit leicht abgeänderten Mikroemulsionszusammensetzungen reproduziert und bestätigt werden^[55]. Ebenfalls bereits 2003 wurden Wasser-Diesel-Mikroemulsionen unter dem Titel *Microemulsions and their use as fuel* von der Universität zu Köln zum Patent angemeldet^[56]. Im weiteren Verlauf der Forschungen wurden von *Wulff* und *Bemert* intensive Strukturaufklärung und weitere Prüfstandsuntersuchungen an Forschungsmotoren sowie Rollenprüfständen betrieben^[57-58]. *Menger* untersuchte ab 2010 Aufbau, Bildung und Zusammensetzung von Rußpartikeln und HC-Emissionen und deren Gefährdungspotenzial^[59]. 2014 konnte *Maleknia* die Formulierung der Mikroemulsionssysteme optimieren und das Potenzial von Nanoemulsionen unter Beweis stellen^[60].

Basierend auf all diesen Ergebnissen ist nach heutigem Kenntnisstand die Durchbrechung des Ruß-Stickoxid-Trade-Offs von Dieselmotoren mit Hilfe von Wasser-Diesel-Mikroemulsionen aufgrund zweier Effekte möglich: Während Wasser die Verbrennungstemperatur aufgrund der zum Phasenübergang benötigten Verdampfungsenthalpie senkt und damit die Bildung von thermischem *Zeldovich*-NO hemmt, verbessert sich gleichzeitig der Ablauf der Verbrennung durch homogenere Gemischbildung aufgrund von Mikroexplosionen der dispergierten Wasserphase^[61]. Zudem fördern hohe Drücke und Temperaturen die homolytische Spaltung der Wasserstoff-Sauerstoffbindung im Wassermolekül, so dass es zu Radikalbildung und entsprechend verbesserten Kettenabbaureaktionen kommt^[62]. Dies führt zu einer massiven Senkung der Rußemission bis hin zur fast rußfreien Verbrennung.

Die Effizienzsteigerungen bzw. Verbrauchssenkungen werden mit der zusätzlichen Volumenarbeit erklärt, die das verdampfende Wasser leistet. 1 cm³ flüssiges Wasser wird bei idealer Betrachtung zu rund 1250 cm³ im gasförmigen Zustand. Die dafür benötigte Verdampfungsenthalpie wird vom verbrennenden Kraftstoff aufgebracht, worin auch der entstehende Kühlungseffekt, verbunden mit der Senkung des NO_x-Austoßes, begründet ist. Daher sinkt insgesamt der Heizwert von wasserhaltigen Kraftstoffen, da die Verdampfungsenthalpie des Wassers in der Größenordnung von 2,5 MJ/kg liegt^[63], was sich wiederum positiv auf die Wirkungsgradbilanz auswirkt.



Es verbleiben jedoch noch einige offene Fragen im Kontext von Wasser-Kraftstoff-Gemischen, speziell bezogen auf Benzin und andere Ottokraftstoffe.



1.1 Zielsetzung

Übergeordnetes Ziel der vorliegenden Dissertation war es, den bereits enormen Wissenstand bezüglich wasserhaltiger Diesel-Mikroemulsionskraftstoffe und deren positiver Einflüsse auf die motorische Verbrennung von Ottokraftstoffen zu erweitern. Hierzu sollten zunächst die in den vergangenen Jahren durchgeführten Untersuchungen und daraus erhaltenen Ergebnisse neu aufbereitet und im Gesamtzusammenhang diskutiert werden.

Um im Weiteren stabile, temperaturinvariante und effiziente Wasser-Benzin-Mikroemulsionen formulieren zu können, musste das Phasenverhalten von Benzin als Ölkomponente in (pseudo-)ternären Systemen zunächst ausgiebig charakterisiert werden. Dazu bot es sich an, benzinbasierte Mikroemulsionssysteme mit verschiedenen Tensidklassen in umfangreichen Variationen, begonnen mit dem Mischungsverhältnis der Tenside und dem Wasser- und Alkoholgehalt, bis hin zur eigenen Synthese ionischer Tenside aus Fettsäuren und Aminen, zu untersuchen. Als abschließender Schritt der Formulierungsphase sollten geeignete Kombinationen aus ionischen und nichtionischen Amphiphilen gefunden werden, die eine effiziente und effektive Solubilisierung ermöglichen und Phasentrennung in allen auftretenden Temperaturbereichen verhindern.

Schließlich sollte noch die Eignung von Wasser-Benzin-Mikroemulsionen als Kraftstoff generell sowie das Potenzial der schadstoffsenkenden Wirkung in Prüfstandsuntersuchungen aufgeklärt werden. Dazu ist es in solch einem frühen Stand der Forschungen sinnvoll, auf Motorenprüfstände zurückzugreifen und von Messungen auf Rollenprüfständen oder anderweitig realitätsnähere Bedingungen zu verzichten. Grundsätzlich ist es bei Forschungs- bzw. Prüfstandmotoren einfacher, verbrennungsrelevante Kennfeld- und Steuergeräтанpassungen vorzunehmen als an bereits in Fahrzeugen eingebauten Motoren, die dann auf Rollenprüfständen getestet werden. Um im Motorenlabor der FH Trier unter Leitung von *Prof. Simon* an einem modernen DI-Ottomotor der BMW AG sinnvolle Betriebszustände mit wasserhaltigen Benzinmikroemulsionen testen zu können, mussten zunächst die im NEFZ (Neuer Europäischer Fahrzyklus) beschriebenen Phasen in stationäre Betriebszustände umgerechnet werden. Im Anschluss sollten die Mikroemulsionen, vorerst mit geringen Wasseranteilen von bis zu 10 Gew.-%, hinsichtlich möglicher Änderungen des Kraftstoffverbrauchs des Motors sowie der Emission von Schadstoffen wie Partikel, Stickoxiden, Kohlenmonoxid und -dioxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen im Abgas



untersucht werden. Außerdem war eine Analyse des Heiz- und des Druckverlaufs durchzuführen, um Rückschlüsse auf Verbrennungseigenschaften ziehen zu können.

Weitere Aspekte, wie zum Beispiel eine möglicherweise geringere Klopfneigung der wasserhaltigen Ottokraftstoffe, sollten nach Möglichkeit in externen Laboren untersucht werden.



2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

In diesem Abschnitt werden die den Untersuchungen in dieser Arbeit zugrunde liegenden theoretischen Zusammenhänge bezüglich Phasenverhalten und motorischer Verbrennung erläutert.

2.1 Emulsion

Allgemein bezeichnet der Begriff Emulsion („herausgemolken“ von latein.: *ex* und *mulgere*) ein feinteiliges Gemisch mindestens zweier flüssiger Komponenten, die normalerweise aufgrund vorliegender Polaritätsunterschiede nicht miteinander vermischt werden können. Bei dem Versuch eine hydrophile (gr.: wasserliebende), z.B. Wasser, und eine lipophile (gr.: fettliebende) Substanz (Öl) miteinander zu mischen, wird schnell eine Phasentrennung eintreten, wobei die spezifisch schwerere Flüssigkeit von der spezifisch leichteren überschichtet wird. Die Triebkraft für die Auftrennung ist die Grenzflächenspannung bzw. -energie zwischen den beiden Phasen, die durch die Ausbildung einer möglichst kleinen Grenzfläche gering gehalten wird. Es gibt eine Reihe von Alterungsphänomenen (Abbildung 2-1), die die Phasentrennung auf mikroskopischer Ebene verdeutlichen. Zu nennen sind hier vier verschiedene Mechanismen, die teils sowohl gleichzeitig als auch nacheinander auftreten können. Liegt eine polydisperse Emulsion vor, können die dispergierten Tropfen zunächst durch Flockung Aggregate ausbilden oder es wachsen die größeren Tropfen durch den *Ostwald*-Reifung genannten Prozess auf Kosten der kleineren an. Im Anschluss daran kommt es zu einer Aufrahmung bzw. Sedimentation einer der Phasen oder die Domänen koagulieren, was beides zu einer Brechung der Emulsion führt^[64-65].

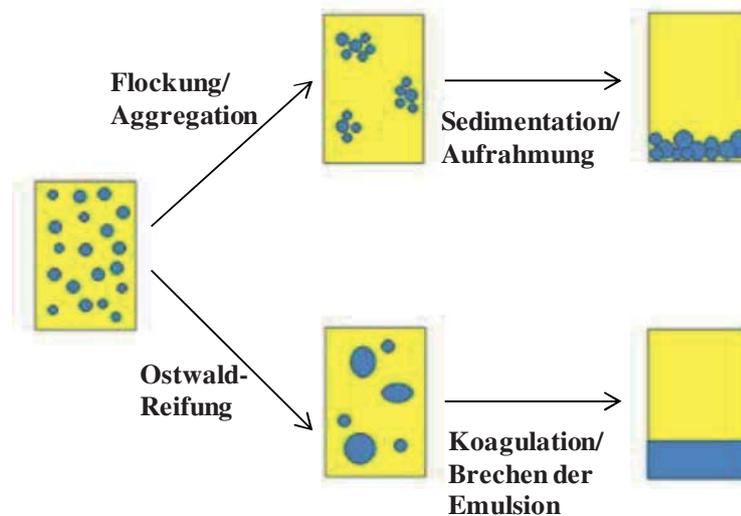


Abbildung 2-1: Mechanismen, die an der Auftrennung einer Emulsion beteiligt sind. Entnommen aus ^[60].

Soll die Phasentrennung verhindert oder verlangsamt werden, müssen Modifikationen vorgenommen oder weitere Substanzen hinzugefügt werden, um die vorgenannten Mechanismen zu unterbinden bzw. zu verlangsamen. Es ist sowohl möglich, die der Auftrennung zugrundeliegende Grenzflächenspannung durch die Zugabe von Tensiden abzusenken (vgl. Abschnitt 2.2.2), als auch direkt auf die Mechanismen der Separation einzuwirken^[66-69]. So gibt es verschiedene Möglichkeiten die Kinetik der Phasentrennung zu verlangsamen. Beispielsweise die Homogenisierung der dispergierten Tropfen, also die Anpassung auf eine einheitliche Tröpfchengröße, wie sie bei Milch mittels Ultraschall durchgeführt wird um die *Ostwald*-Reifung zu unterdrücken. Ebenso führt eine Erhöhung der Viskosität der äußeren Phase zur Verlangsamung sämtlicher diffusionsbasierter Prozesse.

Abhängig von Art und Mengenverhältnissen der eingesetzten Komponenten, können verschiedene Arten von Emulsionen unterschieden werden, die grob anhand ihrer Domänengrößen klassifiziert werden:

Makroemulsionen sind alle Emulsionen mit einem Tröpfchendurchmesser $> 1\mu\text{m}$. Sie sind meist milchig trüb. Bei Domänengrößen im Bereich von etwa 100 nm bis 1 μm liegen in der Regel thermodynamisch stabile Mikroemulsionen vor. Bei Strukturgrößen unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind diese daher optisch isotrop. Geht man zu noch kleineren Tröpfchengrößen unterhalb 100 nm und liegen kugelförmige Mizellen vor, spricht



man von Nanoemulsionen^[70-73]. Diese wiederum ähneln in ihren Eigenschaften eher den Makroemulsionen, da sie thermodynamisch nicht stabil sind, sondern Alterungsphänomenen unterliegen. Aufgrund der sehr geringen Tröpfchengröße und im Vergleich zu Makroemulsionen niedriger Grenzflächenspannung ist die Kinetik der Auftrennung gehemmt und die Separation findet stark verlangsamt statt^[74-75].

2.2 Mikroemulsion

Eine Mikroemulsion ist eine thermodynamisch stabile, optisch isotrope, nanostrukturierte Mischung aus mindestens drei Komponenten A, B und C^[76]. Komponente A ist in vielen Fällen Wasser oder sie zeichnet sich durch ihr hydrophiles Verhalten aus. Die lipophile und damit hydrophobe (gr.: wasserfurchtend) Ölkomponente wird als B bezeichnet. Die dritte Komponente (C, Tensid) schließlich ist durch ihr amphiphiles (gr.: beides liebend) Verhalten charakterisiert und löst sich sowohl in Wasser als auch in Öl. So sind sie in der Lage, sich in bzw. an der Phasengrenzfläche aufzuhalten und die Grenzflächenspannung, die zwischen beiden Phasen herrscht, drastisch herabzusetzen. Hierin ist auch die thermodynamische Stabilität der Mikroemulsionen begründet. Dabei werden auf mikroskopischer Skala Strukturen vielfältigster Art ausgebildet. Das Spektrum reicht von kugel- und stäbchenförmigen Mizellen bis hin zu schwammartigen, bikontinuierlichen Netzwerken und hochgeordneten flüssigkristallinen Phasen^[77-78].

1943 beschrieb *Schulman* zunächst makroskopisch homogene, bläulich schimmernde Mischungen, die er ab 1959 Mikroemulsionen nannte^[79-80]. Bereits 1954 konnte *Winsor* an einem Fünfkomponentensystem die gezielte Einstellung des Dreiphasengebiets (optimal formulation) aufzeigen^[81]. Erweiterte Untersuchungen fanden unter anderen von *Shinoda* und *Kunieda* statt, die den Zusammenhang zwischen der Struktur nichtionischer Tenside und der temperaturbezogenen Phasenlage entsprechender Mikroemulsionssysteme zeigen konnten. Systematische Arbeiten von *Kahlweit* und *Strey* machten schließlich ein grundlegendes Verständnis von Mikroemulsionen möglich.

2.2.1 Verwendete Formeln und Parameter

Zur Untersuchung und Beschreibung von Mikroemulsionen hat sich eine Reihe von zweckmäßigen Parametern durchgesetzt, die hier kurz aufgeführt werden.

Zunächst ist es sinnvoll, das Verhältnis zwischen hydrophiler und hydrophober Komponente bezogen auf Masse oder Volumen zu beschreiben. Es gilt

$$\alpha = \frac{m_B}{m_A + m_B} \text{ und} \quad (2-1)$$

$$\varphi = \frac{V_B}{V_A + V_B} . \quad (2-2)$$

Ebenso gilt für die Tensidkonzentration

$$\gamma = \frac{m_C}{m_{\text{ges}}} \text{ bzw.} \quad (2-3)$$

$$\varphi_C = \frac{V_C}{V_{\text{ges}}} \quad (2-4)$$

Und möchte man das Massenverhältnis des Tensids zu einer der Komponenten beschreiben, werden

$$\gamma_A = \frac{m_C}{m_A + m_C} \text{ und} \quad (2-5)$$

$$\gamma_B = \frac{m_C}{m_B + m_C} \quad (2-6)$$

verwendet.

Bei der Verwendung zusätzlicher Komponenten müssen weitere Parameter eingeführt werden. So kann die Wasserphase um weitere hydrophile Substanzen erweitert werden. Für den Alkoholgehalt gilt

$$\psi = \frac{m_{\text{Alkohol}}}{m_A} \quad (2-7)$$

Und für den Salzgehalt ε

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{Salz}}}{m_A} . \quad (2-8)$$

Dabei ist m_A die Masse der Wasserphase inklusive aller Zusätze.

Ebenso kann die Ölphase um zusätzliche lipophile Bestandteile erweitert werden. Der Massenanteil des Coöls wird über

$$\beta = \frac{m_{\text{Coöl}}}{m_B} \quad (2-9)$$

beschrieben.

Wird die Tensidkomponente um weitere amphiphile Substanzen erweitert, müssen die Tensidmassenverhältnisse über

$$\delta_{\text{Cotensid}} = \frac{m_{\text{Cotensid}}}{m_{\text{C}}} \tag{2-10}$$

ausgedrückt werden. Bei der eigenen Synthese der ionischen Tenside werden Fettsäuren mit Monoethanolamin neutralisiert um die entsprechenden Ammoniumverbindungen zu erhalten. Dabei kann die Fettsäure teil- oder vollneutralisiert werden, was durch den Neutralisationsgrad n . (Stoffmengenverhältnis) ausgedrückt wird:

$$n = \frac{n_{\text{Monoethanolamin}}}{n_{\text{Fettsäure}}} \tag{2-11}$$

2.2.2 Tenside

Tenside sind durch einen hydrophilen und einen lipophilen Molekülteil charakterisiert. Dies ermöglicht es ihnen, sich an der Grenzfläche zweier unterschiedlich polarer Phasen anzulagern und diese ineinander zu solubilisieren. Es können vier Untergruppen, nämlich nichtionisch, kationisch, anionisch und amphoter, unterschieden werden. Bei allen Arten besteht der lipophile Molekülteil aus verzweigten oder unverzweigten Alkylketten. Der Aufbau der verschiedenen hydrophilen Kopfgruppen ist in Tabelle 2-1 dargestellt^[82-83].

Tabelle 2-1: Arten von Tensiden. Die Angabe des Ionencharakters bezieht sich auf die Kopfgruppe.

Tensid	Kopfgruppe	hydrophil	lipophil
nichtionisch	Alkohol oder Ether		
kationisch	quartäre Ammoniumverbindung		
anionisch	Carboxylat, Sulfonat oder Sulfat		
amphoter	z.B. Carboxylat und quart. Amm.		

Für großindustrielle Anwendungen haben sich vor allem nichtionische und anionische Amphiphile durchgesetzt. Einige anionische Tenside, wie Natriumlaurylsulfat, sind preisgünstig in der Herstellung und nichtionische Tenside haben den großen Vorteil, dass sich Lipophilie und Hydrophilie getrennt voneinander einstellen lassen indem die Anzahl der Ethergruppen und die Länge der Alkylkette variiert werden. So kann ein Tensid bzw. eine Tensidmischung exakt auf die jeweiligen Anforderungen abgestimmt werden. Dies ist in dem Maße bei ionischen Tensiden nicht möglich, da sie durch ihre ionische Kopfgruppe von vorne

herein wesentlich polarer und damit hydrophiler sind, was durch entsprechende lipophile Gruppen nicht ausgeglichen werden kann. Näheres hierzu wird in Abschnitt 2.2.7 erläutert. Durch die Anlagerung der Tenside an die Grenzfläche wird die Grenzflächenspannung auf Werte herabgesetzt, die sogar eine thermodynamische Stabilität dieser Mischungen und so die Ausbildung einer Mikroemulsion ermöglichen. Abbildung 2-2 verdeutlicht die drastische Absenkung der Grenzflächenspannung um mehrere Zehnerpotenzen.

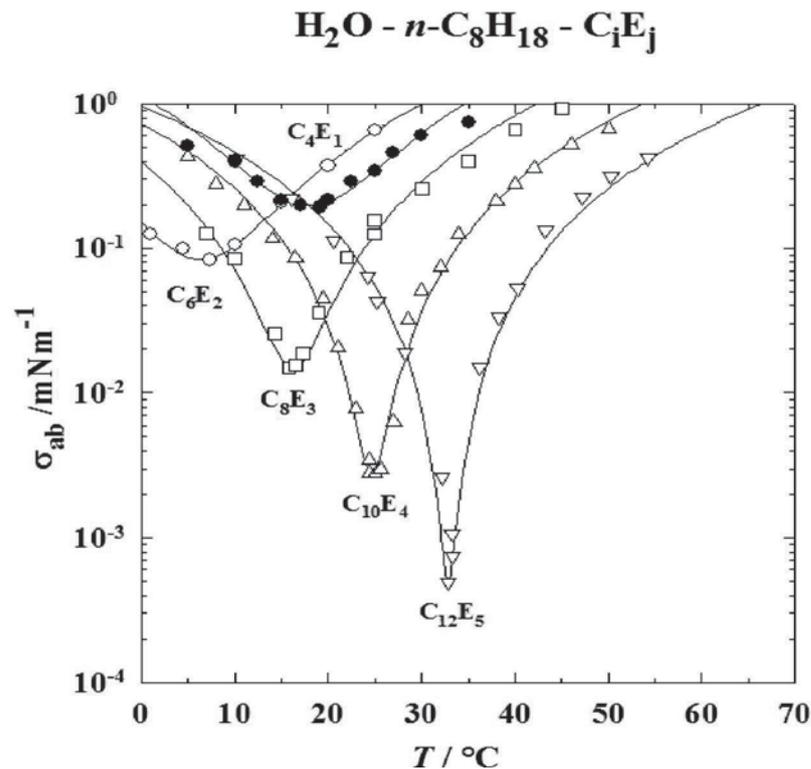


Abbildung 2-2: Temperaturabhängige Senkung der Grenzflächenspannung mit verschiedenen Amphiphilen im System H₂O - n-Oktan - nichtionisches Tensid bei $\phi = 0.5$ ^[84].

2.2.3 Binäre Randsysteme

Um das Verhalten eines ternären Systems erklären zu können, müssen zunächst die binären Randsysteme betrachtet werden. Dies findet in diesem Abschnitt für nichtionische Amphiphile statt. Bei der Verwendung ionischer Tenside zeigt sich ein inverses Phasenverhalten, welches im Anschluss erläutert wird.

Das System Wasser (A) – Öl (B) zeigt eine große untere Mischungslücke, die sich über das gesamte Messfenster erstreckt und dazu führt, dass eine Vermischung so gut wie nicht möglich ist.

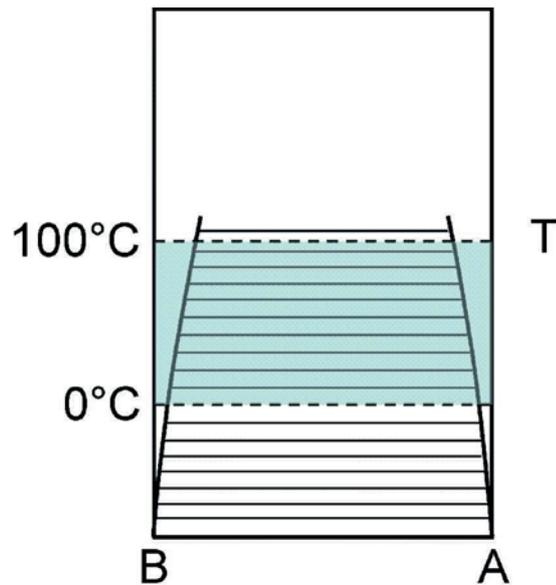


Abbildung 2-3: Schematisches Phasendiagramm des Systems Wasser – Öl.^[85] Entnommen aus^[57].

Beim System Öl (B) –Tensid (C) ist auch eine untere Mischungslücke zu beobachten. Hier liegt der obere kritische Punkt cp_{α} jedoch deutlich tiefer als im System A - B; im unteren Bereich des Messfensters oder sogar unter 0 °C. Daraus lässt sich ableiten, dass die Löslichkeit des Tensids in der Ölphase mit der Temperatur zunimmt.

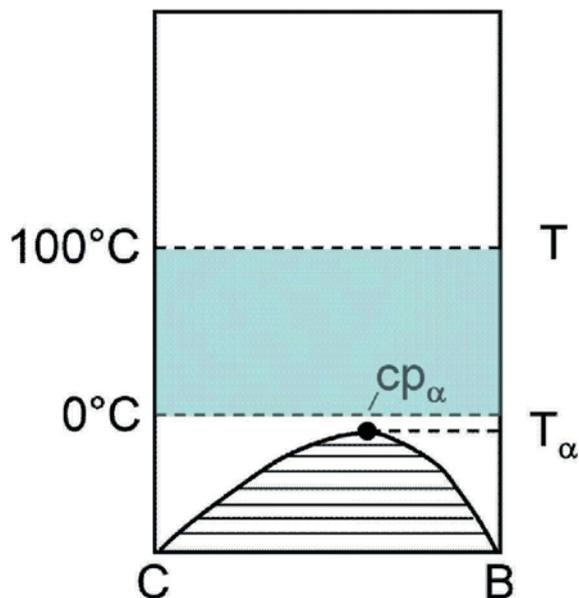


Abbildung 2-4: Schematisches Phasendiagramm des Systems Öl – Tensid.^[85] Entnommen aus^[57].

Für die Beschreibung des Systems Wasser (A) –Tensid (C) muss zwischen kurz- und langkettigen Tensiden unterschieden werden. Kürzerkettige bilden entsprechend der Abbildung 2-5 eine untere Mischungslücke, die aber außerhalb des Messfensters (0 - 100 °C) liegt. Zusätzlich gibt es eine obere, geschlossene Mischungslücke, deren kritischer Punkt deutlich unter dem Siedepunkt des Wassers liegt. Das Tensid wird also mit steigender Temperatur zunehmend wasserunlöslicher. Bei längerkettigen Tensiden jedoch ist das Auftreten zahlreicher Mischphasen mit Wasser zu beobachten. Hier sind bei hoher Konzentration flüssigkristalline Phasen wie hexagonale, kubische oder lamellare Phasen zu nennen. Dabei weist vor allem die lamellare L_α -Phase eine geordnete, smektische Struktur auf. Deren Auftreten führt zu optischer Anisotropie, was zur Identifikation der einzelnen Phasen sehr hilfreich ist. Zudem zeigt sich bei sehr hohen Tensidkonzentrationen ein inversmizellarer Bereich und bei geringen Konzentrationen schwammartige Strukturen und bikontinuierliche L_3 -Phasen.

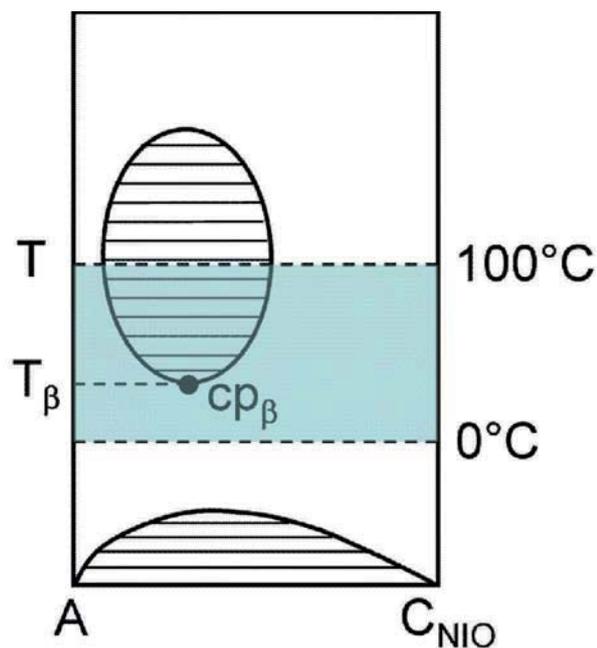


Abbildung 2-5: Schematisches Phasendiagramm des Systems Wasser - nichtionisches Tensid^[85]. Entnommen aus^[57].