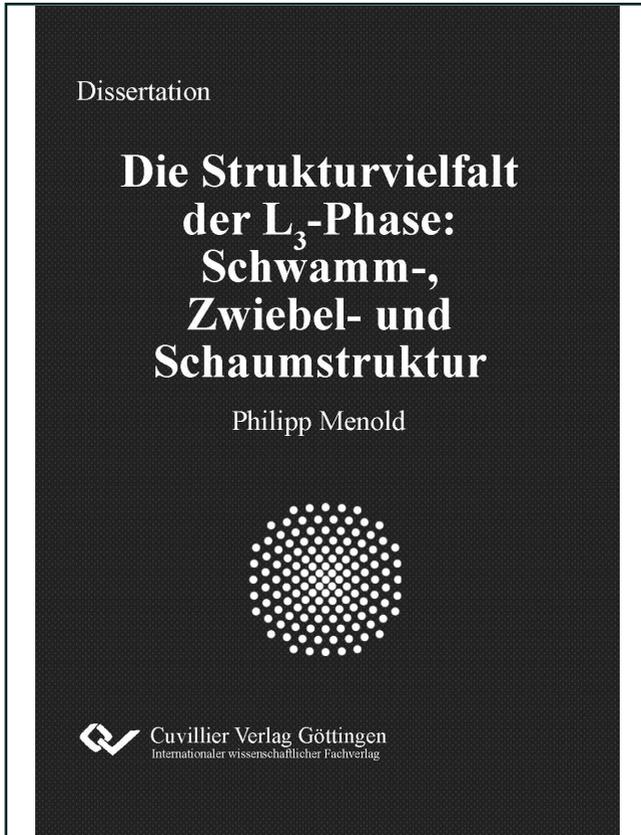




Philipp Menold (Autor)
**Die Strukturvielfalt der L₃-Phase: Schwamm-,
Zwiebel- und Schaumstruktur**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/9015>

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. Motivation und Aufgabenstellung

1.1 Motivation

1.1.1 Die etablierte Schwammstruktur der L₃-Phase

Vor fast 50 Jahren beschrieb *Fontell* [Fon75] die L₃-Phase im System Wasser (H₂O), Natriumchlorid (NaCl) und dem anionischen Tensid Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat (AOT).

Diese Phase ist sowohl in zahlreichen ölfreien binären und ternären Systemen [Lan80, Bel81, Str90a, Str90b, Str96] als auch in quaternären ionischen und nichtionischen Mikroemulsionen [Kah85, Ols86, Gaz89, Sko91] beobachtet worden. Bislang assoziieren Wissenschaftler die L₃-Phase mit einer sogenannten *Schwammstruktur* [Por88, Gaz89, Str90a]. Aus diesem Grund wird die L₃-Phase auch als „Schwammphase“ [Hel02, Lan20] bezeichnet, da ihre Struktur Ähnlichkeiten mit einem Schwamm aufweist. Abbildung 1.1 zeigt eine schematische Darstellung. Die Publikationen Por88, Gaz89, Str90a, Str90b, Str92a,

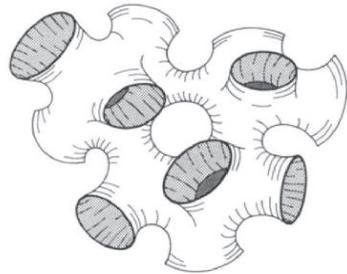


Abb. 1.1: Schematische Skizze der Schwammstruktur in der L₃-Phase im ölfreien System. Nachdruck von [Str90b] (copyright 1990 American Chemical Society).

und Str96 dokumentieren *inter alia* die Schwammstruktur in der L₃-Phase für ionische und nichtionische Systeme. *Strey et al.* [Str90b] gelang es 1990, die Schwammstruktur mit der Gefrierbrüchelektronenmikroskopie (englisch: freeze fracture electron microscopy, FFEM) zu visualisieren. Bekannt ist zudem die folgende Charakteristik: Im ölfreien System trennt eine kontinuierliche, d.h. zusammenhängende, Tensid-Doppelschicht mit Sattelpunktstrukturen zwei unabhängige kontinuierliche Wasserdomänen [Por88], während im ölhaltigen Pendant die Tensid-Doppelschicht durch das Öl quillt [Sko91]. Die charakteristische Größe, d.h. der Abstand zwischen zwei Doppelschichten, ist im System H₂O/NaCl - AOT ≤ 70 nm (Fig. 6 in [Str92a]).

Um die Struktur zu charakterisieren, wird eine Kombination aus mehreren sich ergänzenden Messmethoden verwendet, da eine einzelne Messmethode oft nur begrenzte Informationen liefert. Zur Visualisierung der Struktur kann die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet werden. Komplementär zur TEM werden Selbstdiffusionsmessungen mittels Kernspinresonanzspektroskopie und Streuexperimente, insbesondere Kleinwinkel-Neutronenstreuung (englisch: small-angle neutron scattering, SANS) und Kleinwinkel-Röntgenstreuung (englisch: small-angle X-ray scattering, SAXS), durchgeführt. Darüber

1. Motivation und Aufgabenstellung

hinaus werden makroskopische Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit (κ) und die Viskosität (η) bestimmt.

Zur Struktur der L_3 -Phase in wasserreichen AOT-haltigen Systemen besteht ein breiter Konsens, wonach eine Schwammstruktur vorliegt [Che91a, Sko91, Str92a]. Selbst eine aktuelle Studie aus dem Jahr 2023 stellt die Schwammstruktur der L_3 -Phase im System $H_2O/NaCl$ - AOT nicht in Frage [Tar23]. Die Ergebnisse aller Experimente zur Struktur-aufklärung müssten in der Zusammenschau eigentlich in Einklang stehen. Im Folgenden werden jedoch zwei Beobachtungen beschrieben, die die Schwammstruktur der L_3 -Phase in AOT-haltigen Systemen in Frage stellen. Weitere Beispiele werden in Kapitel 1.1.2 und 1.1.3 diskutiert.

- (i) *Fontell* beobachtet im System $H_2O/NaCl$ - AOT einen Anstieg der Viskosität (η) von 4 mPa·s auf 100 mPa·s bei Zunahme des AOT-Massenanteils (γ) im Bereich $0.04 \leq \gamma \leq 0.5$ [Fon75]. Ein η -Wert von 4 mPa·s entspricht dem einer Schwammstruktur [Sna90] im Gegensatz zu $\eta = 100$ mPa·s, der nicht mit einer Schwammstruktur in Einklang zu bringen ist.
- (ii) Im quaternären System $H_2O/NaCl$ - *n*-Dekan - AOT wird bei einem *n*-Dekan-Massenanteil (α) von 0.1 eine geringe Leitfähigkeit beobachtet, was für eine kontinuierliche Wasserphase der Schwammstruktur nicht zu erwarten ist [Che91a]. Für dieselbe Probe wird das SANS-Ergebnis mit der Bemerkung interpretiert: „[...] *should be interpreted as the average distance between the two water compartments next to each other wrapped around by the oil-swollen surfactant bilayer*“ [Che91a].

Diese Hinweise sind der Ausgangspunkt für die zentrale Frage dieser Arbeit: Existieren neben der allgemein anerkannten Schwammstruktur weitere Strukturen in der L_3 -Phase? Falls dies der Fall ist, welche Strukturen werden gebildet?

Im Folgenden werden Literaturhinweise auf zwei weitere Strukturen diskutiert, die in anderen Kontexten oder anderen Systemen beobachtet wurden. In der Literatur werden diese Strukturen bisweilen unterschiedlich bezeichnet oder sind unbenannt. Um eine einheitliche Terminologie zu gewährleisten, werden die Begriffe „*Zwiebelstruktur*“ und „*Schaumstruktur*“ in dieser Arbeit etabliert und konsistent für die zwei weiteren Strukturen verwendet.

1.1.2 Literaturhinweise für eine Zwiebelstruktur

Wie bereits beschrieben, beobachtete *Fontell* [Fon75] vor fast 50 Jahren einen Anstieg der Viskosität von 4 mPa·s auf 100 mPa·s im isothermen L_3 -Phasenkanal des ternären Systems

1. Motivation und Aufgabenstellung

H₂O/NaCl - AOT bei Zunahme des Tensid-Massenanteils (γ) von 0.04 auf 0.50. Obwohl *Fontell* die Struktur nicht bestimmte, schrieb er: „[...] *one possible phase structure would be of vesicular type. That is, the building units would be 'microdroplets' consisting of a bilayer of amphiphile surrounding a polar core of aqueous sodium chloride solution and these microdroplets in turn being dispersed in an aqueous medium.*” [Fon75]. Die Viskosität von $\eta = 4$ mPa·s bei $\gamma = 0.04$ entspricht dem Wert vergleichbarer Systeme mit einer Schwammstruktur [Sna90]. Im Gegensatz dazu kann der Wert von $\eta = 100$ mPa·s für $\gamma = 0.50$ nicht durch eine Schwammstruktur erklärt werden, die gemeinhin mit einer niedrigen Viskosität assoziiert wird. Ein derartiger Viskositätsanstieg ist allerdings für Schäume und Emulsionen bekannt [Lan20]. Sobald der Volumenanteil der diskontinuierlichen Phase einen Schwellenwert von etwa 64 % überschreitet, wird die Bewegungsfreiheit der diskontinuierlichen Phase eingeschränkt, was zu einem Anstieg der Viskosität führt [Sai99, Dre15]. Dementsprechend wäre die Viskosität der L₃-Phase des Systems H₂O/NaCl - AOT außergewöhnlich hoch, sobald die diskontinuierliche Phase diesen Schwellenwert übersteigt. Angesichts der Tatsache, dass die Schwammstruktur aus kontinuierlichen Phasen besteht, stellt sich die Frage, welche Struktur dann vorliegt. Mit den von *Fontell* diskutierten Vesikeln gäbe es tatsächlich eine diskontinuierliche Phase. Eine vollständige Strukturaufklärung blieb er jedoch schuldig. In Anbetracht der Tatsache, dass die Vesikel bei $\gamma = 0.5$ (entsprechend einem Tensid-Volumenanteil von 0.46) einen äußerst kleinen Durchmesser haben und eine ausgeprägte Krümmung des Tensidfilms aufweisen, entstehen Zweifel an der Gültigkeit der vorgeschlagenen Vesikelstruktur. Abbildung 1.2 zeigt einen Vorschlag für eine *Zwiebelstruktur* im ölfreien System, bei der die Tensid-Doppelschichten in Schalen angeordnet sind und in ihrem Aufbau einer Zwiebel ähneln. Die Wasserphase befindet sich sowohl zwischen den Schalen als auch zwischen den einzelnen Zwiebeln. Aus energetischer Sicht wäre diese Zwiebelstruktur realistischer, da die mittlere Krümmung des Systems geringer ist als bei den viel kleineren Vesikeln.

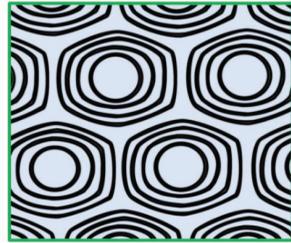


Abb. 1.2: Schematischer Querschnitt einer Zwiebelstruktur mit (schwarz) der Tensid-Doppelschicht und (blau) der Wasserphase aus [Men23a].

Jonströmer und *Strey* [Jon92] spekulierten in ähnlicher Form über die Struktur von Vesikeln und Zwiebeln in einer anderen Phase, nämlich der L_a⁺-Phase bei niedrigem Tensid-Massenanteil $\gamma \approx 0.02$ in den nichtionischen binären Systemen H₂O - C₁₂E₄^a und H₂O - C₁₂E₅^a.

^a C₁₂E₄ = Dodecyl-tetraethylglykolether und C₁₂E₅ = Dodecyl-pentaethylglykolether

1. Motivation und Aufgabenstellung

Die L_{α}^{+} -Phase ist ein ungeordneter Bereich der optisch anisotropen, lamellaren L_{α} -Phase [Str92b]. Wie die L_3 -Phase ist auch die L_{α}^{+} -Phase durch eine Strömungsdoppelbrechung gekennzeichnet, hat aber gleichzeitig eine hohe Viskosität. Vier Jahre später gelang es *Strey* [Str96], die Existenz der Vesikel und der Zwiebelstrukturen innerhalb der L_{α}^{+} -Phase durch FFEM-Aufnahmen nachzuweisen (Figure 9 (middle) in [Str96]). Interessant ist, dass *Strey* schrieb [Str96]: „*At much higher concentrations [...] a structure resembling the L_3 structure with multilayers in place of the single bilayers was found*“.

Zwiebelstrukturen oder vergleichbare Strukturen werden häufig bei der Scherung von lamellaren Phasen beobachtet [Gul96], wobei die Struktur auch als multilamellare Vesikel (englisch: multi-lamellar vesicles, MLVs) oder als mehrwandige Vesikel (englisch: multi-walled vesicles) bezeichnet wird. In diesen Fällen handelt es sich um thermodynamisch instabile Strukturen, die zurück ins Gleichgewicht relaxieren, sobald die Scherung aufhört. Sollten sich in den zitierten Arbeiten Zwiebelstrukturen bilden, so wären diese Strukturen jedoch thermodynamisch stabil, d.h. im Gleichgewicht.

1.1.3 Literaturhinweise für eine Schaumstruktur

Neben der Zwiebelstruktur finden sich in der Literatur auch Anhaltspunkte dafür, dass das quaternäre System eine weitere Struktur bilden kann, für die in der vorliegenden Arbeit der Begriff *Schaumstruktur* eingeführt wurde. Die Schaumstruktur ist durch polyedrische Wassernanotropfen charakterisiert, die von einer kontinuierlichen Ölphase umhüllt sind. Abbildung 1.3 zeigt die Schaumstruktur auf einer Kryo-TEM-Aufnahme und als schematische Darstellung. Im Folgenden werden diese Anhaltspunkte chronologisch vorgestellt.

Im von *Chen et al.* [Che84] und *Evans et al.* [Eva86] beschriebenen System $H_2O - n\text{-Alkan} - DDAB^b$ finden die Autoren eine hohe Leitfähigkeit bei niedrigem Wassergehalt, was charakteristisch für eine kontinuierliche Wasserphase ist. Mit zunehmendem Wassergehalt ist ein Übergang zu einem Gel zu beobachten, was auf eine kontinuierliche Ölphase und eine diskontinuierliche Wasserphase hindeutet. Offenbar geht anders als erwartet eine kontinuierliche Wasserphase mit zunehmendem Wassergehalt in eine diskontinuierliche Phase über. Basierend auf den theoretischen Überlegungen von *Lissant* [Lis66] zu Emulsionen folgern die Autoren beider Studien, dass die Struktur eine rhombododekaedrische Packung polyedrischer Tröpfchen ist.

Weitere Anhaltspunkte für die Schaumstruktur stammen von *Jahn* und *Strey* [Jah88],

^b Didodecyldimethylammoniumbromid

1. Motivation und Aufgabenstellung

die in dem einphasigen System Deuteriumoxid (D_2O) - *n*-Dekan - AOT zwischen $16.3^\circ C$ und $4.2^\circ C$ eine Abnahme der Leitfähigkeit um vier Größenordnungen feststellten. Die Probe hatte einen Wasservolumenanteil von $\approx 60\%$ und $\gamma = 0.20$. Mit Hilfe der damals neu etablierten FFEM-Technik gelang es, das System mit der geringen Leitfähigkeit zu visualisieren. Das System bestand aus Wassertropfen in einer kontinuierlichen Ölphase (siehe Figure 6a in [Jah88]), die sogenannte *W/O-Mikroemulsion*. Dieses Ergebnis bestätigt die SANS-Studie von *Kotlarchyk et al.* [Kot84], die die Struktur als dicht gepackte Tröpfchenstruktur in ungeordneter kubischer Anordnung beschreibt. Die Leitfähigkeit des Systems D_2O - *n*-Dekan - AOT ist nach *Chen et al.* [Che91a] auch dann gering, wenn der Wasseranteil erhöht wird und die Mikroemulsion aus dem Hauptphasenkanal auf der Wasserseite in den Seitenkanal der L_3 -Phase übergeht. Eine naheliegende Erklärung ist, dass eine W/O-Mikroemulsion unbekannter Struktur in der L_3 -Phase auf der Wasserseite vorliegt. Die Autoren [Che91a] waren sich dieser Überlegungen möglicherweise bewusst, denn sie schrieben in ihrer Arbeit im Zusammenhang mit der Auswertung von SANS-Kurven Folgendes: „[...] *should be interpreted as the average distance between the two water compartments next to each other wrapped around by the oil-swollen surfactant bilayer* [...]“.

2010 gaben *Wolf et al.* [Wol10, Wol11a] den Impuls für eine neuartige Struktur der L_3 -Phase. Sie untersuchten das System bestehend aus H_2O , Silikonöl und einer Tensidmischung, die sich aus dem ionischen Tensid $Ca(DS)_2^c$ bzw. $Mg(DS)_2^c$ und dem nichtionischen Tensid $C_{13}E_3^d$ (IT3) zusammensetzt. Das nichtionische Tensid ist technischer Qualität und unter dem Handelsnamen *Marlipal O13/30* erhältlich. In einem Einphasenkanal, in dem die L_3 -Phase auf der wasserreichen Seite (geringer Ölanteil) vorliegt, zeigen Leitfähigkeits-, rheologische Messungen und Kryo-TEM-Aufnahmen zwei Strukturen. Bei einem Ölgehalt von weniger als

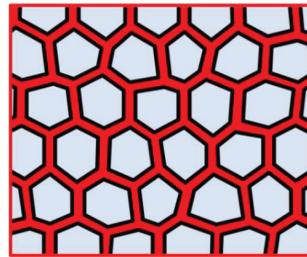
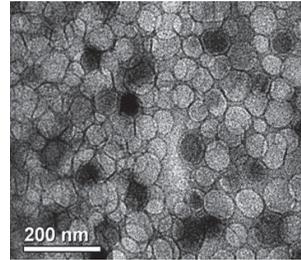


Abb. 1.3: Schwammstruktur (oben) als Kryo-TEM-Aufnahme^A des Systems $Mg(DS)_2$ - IT3/ H_2O - Isooktan und (unten) als schematischer Querschnitt mit (rot) dem Öl, (schwarz) der Tensid-Monoschicht und (blau) der Wasserphase aus [Men23a].^ANachdruck von (Figure 6a in [Wol12]) (copyright 2012 American Chemical Society).

^c $Ca(DS)_2$ bzw. $Mg(DS)_2$ = Calciumlaurylsulfat bzw. Magnesiumlaurylsulfat

^d Isotridecyl-triethylglykoether

1. Motivation und Aufgabenstellung

$\approx 35\%$ in [Wol10] und $\approx 40\%$ in [Wol11a] ist eine bikontinuierliche Struktur vorhanden. Bei höherem Ölgehalt hingegen existiert eine W/O-Mikroemulsion, bei der dicht gepackte, polyedrische Wassertropfen auf den Kryo-TEM-Aufnahmen zu sehen sind. Die Autoren beschreiben diese Struktur als *polyedrische Schaumstruktur* oder auch als *High Internal Phase Emulsion* (HIPE)-Struktur. In den Folgestudien [Wol11b, Wol12] gelang es den Autoren, eine Schaumstruktur mit der gleichen Tensidmischung, aber mit den Ölen *n*-Dekan [Wol11b] und Isooktan [Wol12] anstelle von Silikonöl, zu detektieren. Sie fanden polyedrische W/O-Mikroemulsionen in der L_3 -Phase bereits bei einem Ölanteil von nur ≈ 6 Gew.-%. Aufgrund der großen Ähnlichkeit mit HIPE nannten die Autoren die Struktur *High Internal Phase Microemulsion* (HIPME). Die Autoren vermuteten, dass sich diese Struktur nur unter ganz speziellen Bedingungen bildet und dass eine Mischung aus anionischem und nichtionischem Tensid erforderlich ist.

1.2 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit stellt die etablierte Ansicht in Frage, dass die **Schwammstruktur** die einzige Struktur in der L_3 -Phase ist und hat die folgenden Ziele:

- (i) Klärung der Struktur der L_3 -Phase im ternären System $H_2O/NaCl - AOT$ mit zunehmendem AOT-Massenanteil bis zum äquivalenten Massenverhältnis zwischen $H_2O/NaCl$ und AOT.
- (ii) Klärung der Struktur der L_3 -Phase des quaternären Systems $H_2O/NaCl - C_6MA - AOT$ mit dem Öl *n*-Hexylmethacrylat (C_6MA) auf der wasserreichen Seite, d.h. bis zu einem C_6MA -Massenanteil (α) von $\alpha \leq 0.1$.

Die zentrale Frage ist: Existieren in der L_3 -Phase neben der seit 30 Jahren allgemein anerkannten Schwammstruktur weitere Strukturen?

Die Hypothese ist: Im ternären System $H_2O/NaCl - AOT$ existiert die **Zwiebelstruktur** bei einem hohen AOT-Massenanteil und im quaternären System $H_2O/NaCl - C_6MA - AOT$ existiert die **Schaumstruktur** ab einem bestimmten C_6MA -Massenanteil.

Der Ausgangspunkt ist das ternäre System $H_2O/NaCl - AOT$, für das eine Schwammstruktur bei niedrigem AOT-Massenanteil gemeinhin bekannt ist [Str92a]. Für das quaternäre System $H_2O/NaCl - C_6MA - AOT$ wurde ein polymerisierbares Öl gewählt. Der Grund hierfür ist die von *Wolf et al.* [Wol11b, Wol12] postulierte Schaumstruktur. Wenn es diese Struktur gibt, könnte der Austausch des von *Wolf et al.* verwendeten Öls durch ein Monomer und anschließende Polymerisation zu einem Polymerschaum mit Poren im Nanometerbereich, also zu

1. Motivation und Aufgabenstellung

einem Nanoschaum, führen. Um unter isothermen Bedingungen arbeiten zu können, wurden ausführliche Voruntersuchungen durchgeführt, die in Kapitel 4.1 beschrieben sind. Die Reihenfolge der darauf aufbauenden Untersuchungen ist in Abb. 1.4 dargestellt.

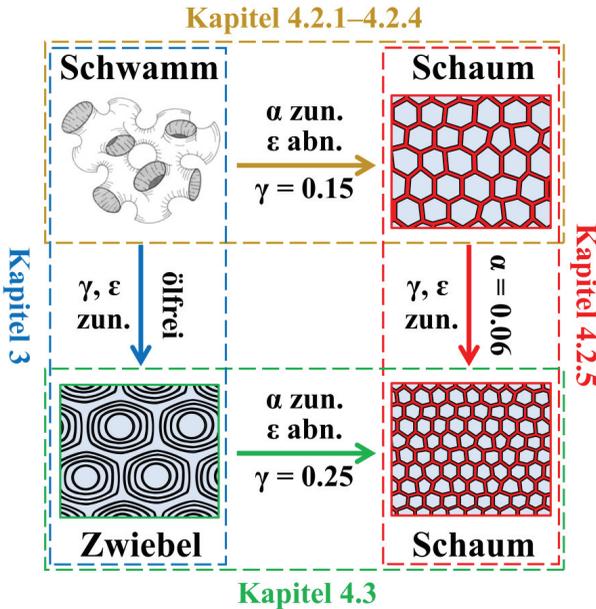


Abb. 1.4: Schematischer Überblick über die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit, die bei $T = 25\text{ °C}$ und $p = 1\text{ atm}$ durchgeführt wurden. (blau) Kapitel 3 untersucht den Übergang von der Schwamm^A- zur Zwiebelstruktur im C₆MA-freien System mit zunehmendem AOT-Massenanteil γ und zunehmendem NaCl-Massenanteil ε . (gelb) Kapitel 4.2.1–4.2.4 untersuchen den Übergang von der Schwamm^A- zur Schaumstruktur bei $\gamma = 0.15$ mit zunehmendem C₆MA-Massenanteil α und abnehmendem ε . (rot) Kapitel 4.2.5 untersucht die Veränderung der Strukturgröße der Schaumstruktur bei $\alpha = 0.06$ mit zunehmendem γ und zunehmendem ε . (grün) Kapitel 4.3 untersucht den Übergang von der Zwiebel- zur Schaumstruktur bei $\gamma = 0.25$ mit zunehmendem α und abnehmendem ε . Entnommen aus [Men23b] und modifiziert. ^ANachdruck von [Str90b] (copyright 1990 American Chemical Society).

Übergang von der Schwamm- zur Zwiebelstruktur

Kapitel 3 untersucht den postulierten Übergang von der Schwamm- zur Zwiebelstruktur im System H₂O/NaCl - AOT (blau markierter Bereich in Abb. 1.4). Unter isothermen und isobaren Bedingungen sind die AOT- und NaCl-Massenanteile (γ und ε) die bestimmenden Stellschrauben. Zunächst wird die L₃-Phase experimentell als Funktion von γ und ε gemessen, um die Leitfähigkeit κ und die Viskosität η von Proben im L₃-Phasenkanal messen zu können.

1. Motivation und Aufgabenstellung

Komplementär zu den makroskopischen Eigenschaften erfolgt die Beobachtung des strukturellen Übergangs mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Strukturgrößenbestimmung mittels Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS). Zur Beschreibung und Plausibilisierung der Strukturen werden außerdem theoretische Berechnungen durchgeführt und Analogie zu Emulsionen und Schäumen herangezogen.

Übergang von der Schwamm- zur Schaumstruktur

Die Kapitel 4.2.1–4.2.4 untersuchen den postulierten Übergang von der Schwamm- zur Schaumstruktur im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{C}_6\text{MA} - \text{AOT}$ (gelb markierter Bereich in Abb. 1.4). Unter isothermen und isobaren Bedingungen sind γ , ε und α die bestimmenden Stellschrauben. Ausgehend von Kapitel 3 wird γ im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{AOT}$ so gewählt, dass die Schwammstruktur den Ausgangspunkt der Strukturuntersuchung bildet. Für die anschließenden Untersuchungen wird γ im System konstant gehalten. Analog zu Kapitel 3 wird die L_3 -Phase experimentell als Funktion von α und ε gemessen (anstelle von γ und ε wie in Kapitel 3), um κ und η von Proben im L_3 -Phasenkanal zu bestimmen. Ergänzend zu den makroskopischen Eigenschaften werden die Strukturen durch TEM visualisiert. Die strukturellen Größen werden durch theoretische Berechnungen und durch Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) überprüft.

Änderung innerhalb der Schaumstruktur

Kapitel 4.2.5 untersucht die Veränderung der Schaumstruktur innerhalb des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{C}_6\text{MA} - \text{AOT}$ als Funktion des AOT- und des NaCl-Massenanteils (γ und ε) (rot markierter Bereich in Abb. 1.4). Aufbauend auf Kapitel 4.2.3 ist α im System so gewählt, dass die Schaumstruktur den Ausgangspunkt für die Strukturuntersuchung bildet, d.h. $\alpha = 0.06$. Die strukturelle Änderung wird mit TEM-Aufnahmen visualisiert und durch theoretische Berechnungen überprüft.

Übergang von der Zwiebel- zur Schaumstruktur

Kapitel 4.3 untersucht den postulierten Übergang von der Zwiebel- zur Schaumstruktur im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{C}_6\text{MA} - \text{AOT}$ (grün markierter Bereich in Abb. 1.4). Unter isothermen und isobaren Bedingungen sind γ , ε und α die bestimmenden Stellschrauben. Ausgehend von Kapitel 3 wird γ im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{AOT}$ so gewählt, dass die Zwiebelstruktur den Ausgangspunkt der Strukturuntersuchung bildet, d.h. $\gamma = 0.25$. Analog zu Kapitel 4.2 wird die L_3 -Phase experimentell als Funktion von α und ε gemessen, um κ und η von Proben im L_3 -Phasenkanal messen und die Struktur mit TEM-Aufnahmen visualisieren zu können.

2. Grundlagen

2. Grundlagen

Um aussagekräftige Experimente zur Bestimmung der Struktur und Mikrostruktur einer Tensid-System durchführen zu können, muss zunächst ihr Phasenverhalten bestimmt werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Lokalisierung der optisch isotropen Einphasenkanäle. Die Grundlagen zur Bestimmung des Phasenverhaltens von Mikroemulsionen werden in Kapitel 2.1 erläutert. Abbildung 2.1 (oben) zeigt das in dieser Arbeit verwendete anionische Tensid Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat (AOT), weshalb in diesem Kapitel nur das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden betrachtet wird. Genauer gesagt wird das quaternäre System Wasser/Salz - Öl - ionisches Tensid betrachtet, wobei in dieser Arbeit Natriumchlorid (NaCl) das Salz und *n*-Hexylmethacrylat (C₆MA - siehe Abb. 2.1 (unten)) das Öl war. Die beiden wichtigsten Faktoren, die das Phasenverhalten dieser Mikroemulsion beeinflussen, werden erläutert: Temperatur und Salzgehalt. Alle Experimente wurden unter atmosphärischem Druck durchgeführt. Einzelheiten zu den Auswirkungen von Druckänderungen auf Mikroemulsionen sind in der Literatur [Kah89] zu finden. Die Mikrostruktur in den isotropen Einphasenkanälen wird in Kapitel 2.2 erläutert. In Kapitel 2.3 werden die experimentellen Bestimmungen mit komplementären Untersuchungen der Leitfähigkeit und der Viskosität dargestellt.

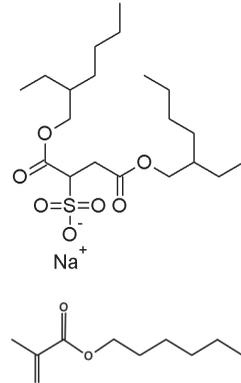


Abb.2.1: Struktur von (oben) Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat (AOT) und (unten) *n*-Hexylmethacrylat (C₆MA).

2.1 Phasenverhalten ionischer Tenside

Unter isothermen Bedingungen wird das Phasenverhalten eines pseudo-ternären Systems durch die Variation der Komponenten Wasser/Salz (A), Öl (B) und ionisches Tensid (C) bestimmt, was auch als *Gibbs*scher-Schnitt bekannt ist. Abbildung 2.2 (links) zeigt solche *Gibbs*sche-Schnitte bei verschiedenen Temperaturen. Die Vorsilbe *pseudo* wird bei Mikroemulsionen verwendet, wenn die Konzentration einer Komponente während der Versuche konstant ist, was in der Regel der Salzgehalt ist. Bei den temperaturabhängigen Untersuchungen ist der Salzgehalt in der Wasserphase in der Regel ebenfalls konstant. Von einer quaternären Mikroemulsion ist die Rede, wenn der Salzgehalt während des Versuches verändert wird, was die Untersuchungen verkompliziert.

2. Grundlagen

Temperaturabhängigkeit des Systems Wasser/Salz - Öl - ionisches Tensid

Ist das Phasenverhalten des Systems Wasser/Salz - Öl - ionisches Tensid temperaturabhängig, so kann das Verhalten dreidimensional in einem Prisma dargestellt werden, mit dem gleichseitigen Komponentendreieck als Basis (dem *Gibbsschen* Dreieck) und einer ergänzten rechtwinkligen Temperatur-Ordinate (siehe Abb. 2.2 (links)).

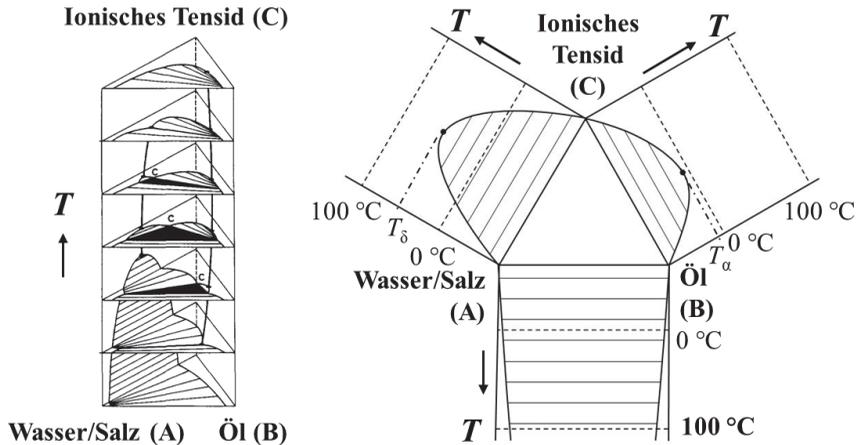


Abb. 2.2: (links) Schematisches Phasenprisma eines pseudo-ternären Systems vom Typ Wasser/Salz (A) - Öl (B) - ionisches Tensid (C). Die Ein-, Zwei- und Dreiphasen-Gebiete sind weiß, gestrichelt und schwarz dargestellt. Nachdruck von (Fig. 1 in [Che90b]), mit Genehmigung von AIP Publishing. (rechts) Das Phasenverhalten der binären Randsysteme A - B, A - C und B - C ist als Funktion der Temperatur dargestellt. Der Einphasenbereich ist weiß und der Zweiphasenbereich ist durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien im Zweiphasenbereich sind die Konoden in beiden Abbildungen. Nachdruck von (Figure 2 in [Kah89]) (copyright 1989 American Chemical Society).

Das Phasenverhalten im Prisma ergibt sich aus der Interaktion der binären Randsysteme A - B, A - C und B - C, die in Abb. 2.2 (rechts) dargestellt sind. Das System A - B hat eine Mischungslücke annähernd im kompletten Messbereich. Die Systeme A - C und A - B weisen jeweils eine untere Mischungslücke auf, wobei diese im System B - C unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt. Ionische Tenside haben demzufolge bei niedrigen Temperaturen eine höhere Mischbarkeit in Öl als in Salzlösung. Mit steigender Temperatur des Systems ändert sich allerdings der Charakter ionischer Tenside von hydrophob zu hydrophil [Sot09]. Dies liegt daran, dass der effektive Dissoziationsgrad der Gegenionen an den Kopfgruppen der Tenside mit steigender Temperatur