

Entwicklung und Charakterisierung
von Mikroemulsionen mit aromatischen Heterozyklen
für die Elektropolymerisation

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Julia Schlüpen

aus Duisburg

Jülich

2000

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. M.J. Schwuger

Korreferent: Prof. J.W. Schultze

Datum der mündlichen Prüfung: 10. Mai 2001

Die Arbeit wurde außerdem unter folgender Internetadresse der Heinrich-Heine-
Universität Düsseldorf veröffentlicht:

<http://www.ulb.uni-duesseldorf.de/diss/mathnat/2001/schluepen.html>

Entwicklung und Charakterisierung von Mikroemulsionen mit aromatischen Heterozyklen für die Elektropolymerisation

Zusammenfassung

Für die elektropolymerisierbaren aromatischen Heterozyklen Thiophen, 3-Methoxythiophen und 3,4-Ethylendioxythiophen (EDT) wurden Mikroemulsionen entwickelt, die es erlauben, diese Verbindungen mit hoher Konzentration in Wasser zu lösen und somit die üblicherweise verwendeten Lösungsmittel wie Acetonitril zu ersetzen. Grundlage der Herstellung solcher Systeme ist die Aufnahme isothermer Phasendiagramme der vorgesehenen Komponenten (0,5 M Lithiumperchloratlösung, aromatischer Heterozyklus, nichtionisches Tensid). Da es sich bei den Ölen um sehr polare Substanzen handelt, mußten auch relativ hydrophile Tenside verwendet werden, um mikroemulsionsbildende Systeme erhalten zu können. Es stellte sich heraus, daß sich die Phasendiagramme der verwendeten Substanzen sehr ähneln, daß aber die Substituenten einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung flüssigkristalliner Bereiche haben. Für die Herstellung einer Mikroemulsion waren in allen Fällen große Tensidmengen erforderlich. Anhand von Leitfähigkeitsmessung, Viskositätsmessungen und dynamischer Lichtstreuung wurden die mikroemulsionsbildenden Systeme näher charakterisiert. Es stellte sich heraus, daß es sich bei der Mikroemulsion überwiegend um ein Öl-in-Wasser-System handelt. Die verwendeten Leitsalzen gehen offensichtlich eine starke Wechselwirkung mit dem Tensid ein, das mit seinen Ethylenoxidgruppen komplexierende Eigenschaften besitzt. Viskositätsmessungen zeigten, daß der bikontinuierliche Bereich erst bei $\alpha \geq 65 \%$ liegt. Dieses Ergebnis konnte mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) bestätigt werden. Außerdem konnten alle untersuchten Proben des Systems EDT/Lutensol[®]ON110/Elektrolyt elektrochemisch polymerisiert werden. Die Stromtransienten zeigten, daß die Abscheidung bei niedrigen Ölmonomergehalten an der Elektrode diffusionskontrolliert, bei höheren Ölgehalten (ca. $> 20 \%$) dagegen durchtrittskontrolliert abläuft. Auch aus dem System 3-Methoxythiophen/Lutensol[®]ON80/Elektrolyt konnte ein Film auf der Elektrode abgeschieden werden. Hier gelang es sogar, eine Polymerisation aus einem Flüssigkristall heraus durchzuführen. Die Polymerisation von Thiophen hingegen war aus der Mikroemulsion nicht möglich.

Development and characterization of microemulsions with heterocyclic aromatic oils for the electropolymerization

Abstract

For the electropolymerizable aromatic heterocycles thiophene, 3-methoxythiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDT) microemulsions were developed. These microemulsions allow to dissolve the aforementioned compounds in high concentrations in water and therefore substitute commonly used solvents such as acetonitrile.

Isothermal phase diagrams of the components 0,5 M aqueous lithiumperchlorate, aromatic heterocycle, and nonionic surfactant were developed.

Since the used oils are very polar substances, quite hydrophilic surfactants have to be used in order to achieve microemulsions. It was found that the phase diagrams of the different substances are very similar. However, the substitutes of the oil species have a decisive influence on the formation of liquid crystals. High amounts of surfactant were necessary for the formation of microemulsions. By means of conductivity measurements, viscosity measurements and dynamic light scattering the microemulsions were characterized. It was found that the microemulsion is mainly an oil-in-water system.

Obviously the electrolyte ions interact strongly with the surfactant which has complexing properties due to its ethylene oxide groups. Viscosity measurements show that the bicontinuous phase is formed above $\alpha \geq 65\%$. This result could be proven by means of dynamic light scattering. Moreover, all samples of the system EDT/Lutensol[®]ON110/electrolyte which were investigated could be polymerized electrochemically. Current transients show that the deposition on the electrode from the microemulsion with low oil content is controlled by diffusion whereas at higher amounts of oil ($> 20\%$) it is controlled by the charge-transfer-process through the electrode surface.

It was also possible to obtain a film on the electrode from the system 3-methoxythiophene/Lutensol[®]ON80/electrolyte.

Moreover, the polymerization from a liquid crystal could be achieved. However, the polymerization of thiophene from microemulsion was not possible.

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	iv
Abbildungsverzeichnis.....	vii
Tabellenverzeichnis.....	x
1. Einleitung und Problemstellung.....	1
2. Grundlagen.....	4
2.1. Mikroemulsionen.....	4
2.1.1. Eigenschaften und Anwendungen von Mikroemulsionen.....	7
2.1.2. Isothermes Phasendreieck.....	9
2.1.3. Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden.....	10
2.1.4. Phasenprisma und Fischdiagramm.....	13
2.2. Charakterisierung der Mikroemulsion.....	15
2.2.1. Elektrische Leitfähigkeit.....	16
2.2.2. Viskosität.....	20
2.2.3. Dynamische Lichtstreuung.....	22
2.3. Leitfähige Polymere.....	28
2.3.1. Elektrochemische Polymerisation.....	29
2.3.2. Polythiophene.....	29
3. Experimenteller Teil.....	32
3.1. Materialien und Geräte.....	32
3.1.1. Materialien.....	32

3.1.2. Geräte.....	34
3.2. Bestimmung der Phasendiagramme.....	35
3.2.1. Ternäre Phasendiagramme (Dreiecksdiagramme).....	35
3.2.2. Temperaturabhängige Phasendiagramme (Fischdiagramm).....	36
3.3. Analytik der Mikroemulsionskomponenten.....	36
3.4. Methoden zur Charakterisierung der Mikroemulsion.....	37
3.4.1. Dichtebestimmungen.....	37
3.4.2. Leitfähigkeitsmessungen.....	37
3.4.3. Viskositätsmessungen.....	39
3.4.4. Dynamische Lichtstreuung.....	39
3.4.4.1. Probenvorbereitung.....	41
3.4.4.2. Datenanalyse.....	41
3.5. Polymerisation von 3-Methoxythiophen aus einem Flüssigkristall.....	43
4. Ergebnisse und Diskussion.....	44
4.1. Phasenverhalten der polaren Öle.....	44
4.1.1. Phasendiagramme von Thiophen und Furan.....	44
4.1.2. Phasendiagramme von 3-Methylthiophen und 3-Methoxythiophen.....	47
4.1.3. Phasendiagramm von 3,4-Ethylendioxythiophen.....	48
4.1.4. Temperaturabhängiges Phasendiagramm.....	52
4.2. Charakterisierung der Mikroemulsion 3,4-Ethylendioxythiophen / Lutensol [®] ON110 / Elektrolyt..	54
4.2.1. Leitfähigkeit.....	54
4.2.1.1. Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit.....	54
4.2.1.2. Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit.....	56

4.2.1.3. Titration einer binären Öl-Tensidmischung.....	59
4.2.1.3. Zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen.....	61
4.2.2. Viskosität.....	61
4.2.3. Dynamische Lichtstreuung.....	63
4.2.3.1. Bestimmung der Relaxationszeiten entlang des Zweiphasengebietes bei konstantem Streuwinkel (Reihe C).....	63
4.2.3.2. Winkelabhängigkeit der Relaxationszeiten.....	67
4.2.3.3. Zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse von Reihe C.....	70
4.2.3.4. Untersuchungen des langsamsten Diffusionsprozesses bei konstantem Elektrolytgehalt (Reihe D).....	72
4.2.3.5. Untersuchungen bei konstantem Ölgehalt (Reihe E).....	81
4.2.3.6. Zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse aus der dynamischen Lichtstreuung.....	82
4.3. Elektrochemische Polymerisationen aus Mikroemulsionen.....	83
4.3.1. Polymerisation von 3,4-Ethylendioxythiophen aus der Mikroemulsion.....	84
4.3.2. Polymerisation von 3-Methoxythiophen aus der Mikroemulsion und aus einem Flüssigkristall.....	85
4.3.3. Polymerisation von Thiophen und 3-Methylthiophen aus der Mikroemulsion.....	87
4.4. Diskussion der Ergebnisse.....	87
5. Zusammenfassung.....	91
6. Literaturverzeichnis.....	93
7. Anhang.....	101

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

α	Massenanteil des Öls in der binären Öl-Wasser-Mischung
A	Querschnitt der Elektroden
A_s	Fläche der Flüssigkeitsschichten
A_1, A_2, A_3	Amplituden 1-3
β	Maß für Verteilungsbreite
c_m	molare Konzentration
c_w	Massenkonzentration
Δ	Betrag der Differenz zwischen Meßwert und Anpassung ("residuals")
Δp	Druckdifferenz
d	Abstand
DLS	dynamische Lichtstreuung
D_T	translatorischer Diffusionskoeffizient
dv/dx	Geschwindigkeitsgradient
ε	Massenanteil des Salzes in der binären Salz-Wasser-Mischung
E	elektrische Feldstärke
e_0	Elementarladung
EDT	3,4-Ethylendioxythiophen
ϕ	Phase
ϕ_{el}	Volumenbruch des Elektrolyten
f	Kohärenzfaktor
F_{el}	elektrische Kraft
F_R	Reibungskraft
F_S	Scherkraft
γ	Massenanteil des Tensids in der Öl-Wasser/Salz-Tensid-Mischung
Γ	Relaxationsfrequenz
$g^{(1)}$	Feldkorrelationsfunktion
$g^{(2)}$	Intensitätsautokorrelationsfunktion
η	dynamische Viskosität

HLB	Hydrophilic-Lipophilic-Balance
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
i	Stromdichte
I	Lichtintensität
IE	Intensitätseinheit
κ	spezifische Leitfähigkeit
k	Boltzmann- Konstante
K	kapillarspezifische Konstante
λ	Wellenlänge
Λ_{eq}	Äquivalentleitfähigkeit
l	Länge der Kapillare
L	Leitwert
LC	Flüssigkristalle
m	Masse
M	Molmasse
M_h	Molmasse des hydrophilen Molekülteils
MPG	Mehrphasengebiet
ν	kinematische Viskosität
n	Brechungsindex
O/W	Wasser-in-Öl
PIT	Phaseninversionstemperatur
θ	Streuwinkel
q	Streuvektor
ρ	Dichte
r	Radius der Kapillare
R	elektrischer Widerstand
r_h	hydrodynamischer Radius
r_l	Radius des solvatisierten Ions
τ	Verzögerungszeit bei der DLS
t	Zeit
T	Temperatur

t_a	Auslaufzeit bei der Viskositätsmessung
U	Spannung
v	Geschwindigkeit
V	Volumen
$w(\Gamma)$	Verteilungsfunktion für Γ
W/O	Öl-in-Wasser
z	Ladung des Ions

Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 1:</i>	<i>Schematische Darstellung des isotropen Einphasenkanals mit angedeuteter Mikrostruktur für Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden.....</i>	<i>6</i>
<i>Abbildung 2:</i>	<i>Schematische Abbildung eines bikontinuierlichen Systems</i>	<i>6</i>
<i>Abbildung 3:</i>	<i>Allgemeines Dreieckskoordinatensystem für ein ternäres Phasendiagramm ..</i>	<i>9</i>
<i>Abbildung 4:</i>	<i>Entwicklung der Phasendreiecke mit zunehmender Temperatur für schwache Tenside.....</i>	<i>11</i>
<i>Abbildung 5:</i>	<i>Schematische Darstellung der Phasengleichgewichte für ein System des Typs Wasser-Alkan-C_iE_j mit starken Tensiden für Temperaturen kurz unterhalb der Phaseninversionstemperatur und an der PIT.....</i>	<i>12</i>
<i>Abbildung 6:</i>	<i>Schematisches Phasenprisma eines ternären Systems Wasser-Öl-nichtionisches Tensid mit der Temperatur T als Ordinate.....</i>	<i>13</i>
<i>Abbildung 7:</i>	<i>Pseudobinäres Phasendiagramm (Fischdiagramm).....</i>	<i>14</i>
<i>Abbildung 8:</i>	<i>Vergleichende Darstellung spezifische Leitfähigkeiten κ von Isolatoren, Elektrolytlösungen, Halbleitern und Metallen.....</i>	<i>16</i>
<i>Abbildung 9:</i>	<i>Schematische Darstellung eines Strömungsprofils gemäß des Newtonschen Reibungsgesetzes.....</i>	<i>20</i>
<i>Abbildung 10:</i>	<i>Parabolisches Fließverhalten in einer Kapillare.....</i>	<i>21</i>
<i>Abbildung 11:</i>	<i>Korrelation kleiner und großer Teilchen</i>	<i>25</i>
<i>Abbildung 12:</i>	<i>Reaktionsmechanismus der elektrochemischen Polymerisation von Thiophen.....</i>	<i>30</i>
<i>Abbildung 13:</i>	<i>Struktur des 3,4-Ethylendioxythiophen (EDT).....</i>	<i>31</i>
<i>Abbildung 14:</i>	<i>Aufbau der Lichtstreuapparat.....</i>	<i>40</i>
<i>Abbildung 15:</i>	<i>Isothermes Phasendiagramm des Systems Thiophen / Lutensol[®] ON80 / 0,5 M LiClO₄</i>	<i>45</i>
<i>Abbildung 16:</i>	<i>Isothermes Phasendiagramm des Systems Furan / Lutensol[®] ON80 / 0,5 M LiClO₄.....</i>	<i>46</i>
<i>Abbildung 17:</i>	<i>Isothermes Phasendiagramm des Systems 3-Methylthiophen / Lutensol[®] ON80 / 0,5 M.....</i>	<i>47</i>
<i>Abbildung 18:</i>	<i>Isothermes Phasendiagramm des Systems 3-Methoxythiophen / Lutensol[®] ON80 / 0,5 M.....</i>	<i>48</i>

<i>Abbildung 19: Isothermes Phasendiagramm des Systems EDT / Lutensol[®] ON110 / 5 M LiClO₄ bei 25 °C</i>	49
<i>Abbildung 20: Verlauf der Konoden, Bestimmung mittels HPLC-, Li⁺- und Wasseranalysen</i>	51
<i>Abbildung 21: Titrationsverläufe von binären Mischungen Thiophen / C₁₀E₈ durch Zugabe von 0,5 M LiClO₄-Lösung</i>	52
<i>Abbildung 22: Kahlweit-"Fisch" des Systems EDT / Lutensol[®] ON110, APG 24 (70/30) / 0,5 M LiClO₄</i>	53
<i>Abbildung 23: Isothermes Phasendiagramm, dargestellt sind die mit der Leitfähigkeitsmessung untersuchten Reihen</i>	55
<i>Abbildung 24: Spezifische Leitfähigkeiten der Proben A1-A12 (Reihe A), B1-B4 (Reihe B) und der Probe D3</i>	56
<i>Abbildung 25: Darstellung der Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit vom Volumenbruch des Elektrolyten ϕ_{el}</i>	58
<i>Abbildung 26: Titrationsverlauf ausgehend von einer binären Mischung EDT / Lutensol[®] ON110 (60/40) durch Zugabe von 0,5 M LiClO₄-Lösung (Elektrolyt)</i>	59
<i>Abbildung 27: Änderung der Leitfähigkeit bei der Titration der binären Mischung EDT / Lutensol[®] ON110 (60/40) mit Elektrolyt</i>	60
<i>Abbildung 28: Dynamische Viskositäten der Proben A1-A12 (Reihe A) des Systems EDT / Lutensol[®] ON110 / 0,5 M LiClO₄</i>	62
<i>Abbildung 29: Isothermes Phasendiagramm des Systems EDT / Lutensol[®] ON110 / Elektrolyt. Eingezeichnet sind die untersuchten Proben entlang des Zweiphasengebiets der Reihe C</i>	64
<i>Abbildung 30: DLS-Messung der Probe C1 (3 % EDT, 17 % Tensid, 80 % Elektrolyt) bei $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN</i>	64
<i>Abbildung 31: DLS-Messung der Proben C1 (3 % EDT, 17 % Tensid, 80 % Elektrolyt), C2 (10 % EDT, 25 % Tensid, 65 % Elektrolyt) und C3 (18 % EDT, 32 % Tensid, 50 % Elektrolyt) bei $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN</i>	65
<i>Abbildung 32: DLS-Messung der Proben C1 (3 % EDT, 17 % Tensid, 80 % Elektrolyt), C4 (30 % EDT, 35 % Tensid, 35 % Elektrolyt), C5 (43 % EDT, 34 % Tensid, 23 % Elektrolyt) und C6 (50 % EDT, 35 % Tensid, 15 % Elektrolyt) bei $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN</i>	66

Abbildung 33:	DLS-Messung der Probe C4 (30 % EDT, 35 % Tensid, 35 % Elektrolyt) bei $\theta=50^\circ, 70^\circ, 90^\circ, 110^\circ, 130^\circ$ und 150° , $T=25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN.....	67
Abbildung 34:	DLS-Messung der Probe C4 (30 % EDT, 35 % Tensid, 35 % Elektrolyt), Auftragung gegen den Diffusionskoeffizienten D , $\theta=50^\circ, 70^\circ, 90^\circ, 110^\circ, 130^\circ$ und 150° , $T=25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN.....	68
Abbildung 35:	Monoexponentielle Anpassung der Autokorrelationsfunktion mit KWW der Probe C4 (30 % EDT, 35 % Tensid, 35 % Elektrolyt), $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$	69
Abbildung 36:	Biexponentielle Anpassung der Autokorrelationsfunktion mit KWW der Probe C4	70
Abbildung 37:	Darstellung des Diffusionskoeffizienten D der Proben C1-C6 (Reihe C) entlang des Zweiphasengebiets als Funktion des Ölgehalts α	71
Abbildung 38:	DLS-Messung der Probe C2 (10 % EDT, 25 % Tensid, 65 % Elektrolyt), Auftragung gegen den Diffusionskoeffizienten D bei verschiedenen Winkeln, $T=25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN.....	73
Abbildung 39:	Triexponentielle Anpassung der Autokorrelataionsfunktion mit KWW der Probe C2 (10 % EDT, 25 % Tensid, 65 % Elektrolyt) mit KWW, $\theta=130^\circ$..	75
Abbildung 40:	Isothermes Phasendiagramm (Reihen C-E)	76
Abbildung 41:	DLS-Messung der Probe D1 (10 % EDT, 25 % Tensid, 65 % Elektrolyt), D2 (5 % EDT, 30 % Tensid, 65 % Elektrolyt) und D3 (0 % EDT, 35 % Tensid, 65 % Elektrolyt), Auftragung gegen den Diffusionskoeffizienten bei $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN.....	76
Abbildung 42:	Triexponentielle Anpassung der Autokorrelationsfunktion mit KWW der Probe D2 (5 % EDT, 30 % Tensid, 65 % Elektrolyt) bei $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$	78
Abbildung 43:	DLS Messung der Proben D3 (0 % EDT, 35 % Tensid, 65 % Elektrolyt) und Probe 25/75.....	79
Abbildung 44:	Biexponentielle Anpassung der Autokorrelationsfunktion mit KWW der Probe D3 (0 % EDT, 35 % Tensid, 65 % Elektrolyt), $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$	80
Abbildung 45:	DLS-Messung der Proben D2=E1, E2, E3 und E4, Auftragung gegen den Diffusionskoeffizienten D bei $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN....	81
Abbildung 46	Stromtransienten von Mikroemulsionen des Systems EDT / Lutensol [®] ON110 / Elektrolyt bei 1,2 V auf Pt.....	84
Abbildung 47:	Platindrahtschleife mit Poly-3-Methoxythiophen durch Polymerisation aus einem Flüssigkristall hergestellt	86

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Leitfähigkeiten verschiedener Lösungsmittel und Elektrolytlösungen</i>	<i>19</i>
<i>Tabelle 2: Physikalisch-chemische Charakterisierung der verwendeten technischen Tenside</i>	<i>33</i>
<i>Tabelle 3: Physikalisch-chemische Charakterisierung der verwendeten Öle</i>	<i>33</i>
<i>Tabelle 4: Tabelle der untersuchten Proben mit Leitfähigkeitsmessungen</i>	<i>38</i>
<i>Tabelle 5: Tabelle der untersuchten Proben mit Dynamischer Lichtstreuung</i>	<i>42</i>
<i>Tabelle 6: Darstellung der Wasser- und Li- Analysen für die Proben 1-5</i>	<i>50</i>
<i>Tabelle 7: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Dichten mit Abweichungen.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabelle 8: Vergleich der verschiedenen Anpassungen der Autokorrelationsfunktion mit KWW für Probe C2 bei den Winkeln $\theta=90^\circ$ und 130°</i>	<i>74</i>
<i>Tabelle 9: Vergleich der verschiedenen Anpassungen der Autokorrelationsfunktion mit KWW der Probe D2, $\theta=90^\circ$</i>	<i>77</i>
<i>Tabelle 10: Vergleich der verschiedenen Anpassungen der Autokorrelationsfunktion mit KWW für Probe 25/75 und D3 bei den Winkeln $\theta=90^\circ$ und 130°</i>	<i>80</i>

1. Einleitung und Problemstellung

Mikroemulsionen spielen aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten eine immer größere Rolle in technischen Prozessen und auch Erzeugnissen des täglichen Bedarfs [1,2,3]. Zahlreiche ihrer Eigenschaften kann man sich für verschiedene Anwendungen zunutze machen. So werden sie bereits für diverse Reinigungsprozesse, als Grundlage für kosmetische und pharmazeutische Produkte sowie in der Medizin genutzt [4,5,6,7].

In neuerer Zeit werden Mikroemulsionen auch als Reaktionsmedium eingesetzt. So lassen sich in Mikroemulsionen Nanopartikel [8] herstellen oder Polymerisationen [9] durchführen. Meist werden bei diesen Systemen Alkane als Ölkomponenten eingesetzt, polare Öle finden jedoch kaum Verwendung, da ihr Phasenverhalten in mikroemulsionsbildenden Systemen bisher noch wenig erforscht und beschrieben wurde. In vielen Anwendungen sind polare Öle jedoch besser einsetzbar als unpolare. So können aromatische Heterozyklen wie Furan, Pyrrol, Thiophen und deren Derivate entweder durch chemische Zusätze oder durch anodische elektrochemische Polymerisationen zu leitfähigen Polymeren umgesetzt werden [10]. Entsprechende Produkte werden bereits zur antistatischen Beschichtung von Oberflächen, für Antikorrosionsschichten und bei der Herstellung von Leiterplatten verwendet. Die Bedeutung der elektrochemischen Polymerisation zur Gewinnung intrinsisch leitender Polymere wird dadurch verdeutlicht, daß erst kürzlich der Nobelpreis für Chemie an die Forscher Heeger, MacDiarmid und Shirakawa verliehen wurde, die auf diesem Gebiet Pionierarbeit geleistet haben [11,12,13]. Allerdings werden bei den von ihnen entwickelten Verfahren die Monomere aufgrund ihrer schlechten Wasserlöslichkeit überwiegend in organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Nitrobenzol gelöst [14]. Sie werden nur mit geringen Monomergehalten von 0,01 M bis 0,4 M eingesetzt. Die Lösungsmittel besitzen eine hohe Dielektrizitätskonstante und eine geringe Nucleophilie und sind deshalb in der Lage, Salze zu lösen und die erforderliche ionische Leitfähigkeit zu garantieren. Die Stromausbeuten der Elektropolymerisation sind in diesen Lösungsmitteln besonders hoch. Ein wesentlicher Nachteil dieser

Lösungsmittel besteht darin, daß sie frei von Wasserspuren eingesetzt werden müssen. Die Elektropolymerisation aus solchen Medien ist deshalb sehr aufwendig. Ökonomischer und sauberer ist es, in Wasser zu arbeiten. Es sind auch schon wäßrige Systeme bekannt, aus denen heraus Thiophenderivate wie das 3-Methylthiophen [15,16] polymerisiert wurden. 3,4-Ethylendioxythiophen konnte chemisch unter Zuhilfenahme von Lösungsvermittlern in Wasser polymerisiert werden [17,18]. Auch die Elektropolymerisation von Pyrrol und Pyrrolderivaten gelingt aus wäßriger Lösung [19]. Der Monomergehalt ist aber auch in diesen Fällen sehr gering. Bei allen diesen Verfahren besteht der Nachteil darin, daß die Abscheidungsrate für die Beschichtung mit Hilfe der Elektropolymerisation sehr klein ist.

Im Gegensatz zu den organischen Lösungsmitteln oder der rein wäßrigen Phase bieten Mikroemulsionen dagegen die Möglichkeit, Ölmonomere in höheren Konzentrationen einzusetzen. Durch Tenside kann die Löslichkeit des Öls im Wasser gesteigert werden. Die Entwicklung konzentrierter wäßriger Systeme stellt somit eine Herausforderung für die elektrochemische Polymerisation aromatischer Heterozyklen dar. Mikroemulsionen, die hervorragende Lösungseigenschaften sowohl für unpolare als auch für polare Stoffe besitzen, können entscheidend dazu beitragen, die Herstellung elektrisch leitfähiger Polymere zu verbessern.

Ziel dieser Arbeit war es, mikroemulsionsbildende Systeme zu entwickeln, die als Ölkomponente einen aromatischen Heterozyklus wie Furan, Thiophen oder eines seiner Derivate 3-Methylthiophen, 3-Methoxythiophen und 3,4-Ethylendioxythiophen enthalten, aus der sich das Monomer elektrochemisch polymerisieren läßt. Weiterhin sollte das Mikroemulsionssystem eine 0,5 M Lösung von Lithiumperchlorat enthalten, das als Leitsalz für die Polymerisation dient. Durch Optimierung der verwendeten nichtionischen Tenside sollte zu diesen Systemen das Phasenverhalten untersucht werden, indem isotherme Phasendiagramme aufgenommen wurden.

Die Mikroemulsion sollte anhand verschiedener Methoden charakterisiert werden. Durch Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen sowie mittels dynamischer Lichtstreuung sollten Erkenntnisse über die Struktur der Mikroemulsion gewonnen werden.

Des weiteren sollten Proben elektrochemisch polymerisiert werden. Diese Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

2. Grundlagen

2.1. Mikroemulsionen

Unter einer Mikroemulsion versteht man eine thermodynamisch stabile, optisch isotrope Dispersion, die zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, Flüssigkeitsgemische oder Lösungen enthält und durch mindestens eine amphiphile Komponente stabilisiert wird. Durch ihre thermodynamische Stabilität grenzen sich Mikroemulsionen von Emulsionen ab. Während sie sich beim Mischen der Komponenten spontan bilden, muß zur Herstellung einer Emulsion mechanische Arbeit aufgewandt werden. Außerdem enthalten Emulsionen größere Tröpfchen (1-90 μm) als Mikroemulsionen und sind deshalb in der Regel milchig-weiß. Mikroemulsionen hingegen besitzen Tropfen im Nanometerbereich (10-200 nm), weswegen sie transparent erscheinen.

Der Begriff Mikroemulsion geht auf Hoar und Schulmann zurück [20]. Sie beschrieben, daß durch die Zugabe einer vierten Komponente, einem kurzkettigen Alkohol, aus einer Emulsion (bestehend aus Öl, Wasser und einem anionischen Tensid) eine klare, makroskopisch homogene Phase entsteht. Diese zusätzliche Komponente wird als Cotensid bezeichnet. Shinoda erweiterte die Untersuchungen auch auf nichtionische Tenside. Er beschrieb den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften dieser Tensidklasse und der Temperatur [21]. Im Gegensatz zu den ionischen Tensiden braucht man bei den nichtionischen kein Cotensid, um Mikroemulsionen bilden zu können. Arbeiten von Friberg [22,23,24] und Kahlweit [25,26] haben schließlich zu einem grundlegenden Verständnis von Mikroemulsionen geführt.

Man unterscheidet verschiedene Arten von Mikroemulsionen:

- a) Wasser-in-Öl- oder (W/O)-Mikroemulsionen mit Öl als kontinuierlicher Phase
- b) Öl-in-Wasser- oder (O/W)-Mikroemulsionen mit Wasser als kontinuierlicher Phase
- c) bikontinuierliche Mikroemulsionen mit gleichzeitig vorliegenden kontinuierlichen Phasen von Wasser und Öl

Die Struktur der Mikroemulsion hängt stark von ihrer Zusammensetzung ab.

Bei niedrigen Ölgehalten liegen diskrete Öltröpfchen dispergiert in der kontinuierlichen Wasserphase vor. Man spricht dann von einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion. Eine Monolage an Tensidmolekülen umgibt diese Öltröpfchen. Bei einer W/O-Mikroemulsion ist das Öl die kontinuierliche Phase. Die Wassertröpfchen werden durch Tensidmonoschichten von der Ölphase getrennt. Es werden inverse Mizellen gebildet. In vielen Fällen verläuft der Übergang von der wasserreichen zur ölreichen Mikroemulsion kontinuierlich (Abbildung 1). Im Einphasengebiet ist es dann möglich, durch Zugabe von Öl zur Wasserphase bei konstantem Tensidgehalt und eventueller Veränderung der Temperatur von einer O/W- zu einer W/O-Mikroemulsion zu gelangen (und umgekehrt) ohne einen Phasenübergang zu durchlaufen. Mit zunehmendem Ölgehalt steigt die Anzahl der Teilchen. Es werden mehr und mehr Ölmoleküle in die Aggregate eingelagert. Diese wachsen kontinuierlich. Die Tröpfchen sind nicht unveränderlich, sondern koagulieren und trennen sich wieder. Je nach Menge der Komponenten und der Beobachtungszeit erscheint die Mikroemulsion deshalb als Ansammlung größerer und kleinerer Tropfen oder Domänen von Öl in Wasser, bis es schließlich bei etwa gleichen Anteilen von Öl und Wasser zur Ausbildung einer Struktur kommt, in der beide Flüssigkeiten gleichzeitig als kontinuierliche Phasen nebeneinander vorliegen. Dabei handelt es sich um Mikrophasen und nicht um Phasen im Sinne der Gibbs'schen Phasenregel. Die Wasser- und Ölbereiche sowie das Tensid, das sich überwiegend an der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser befindet, bilden zusammen eine makroskopische Phase, die bikontinuierliche Mikroemulsion.

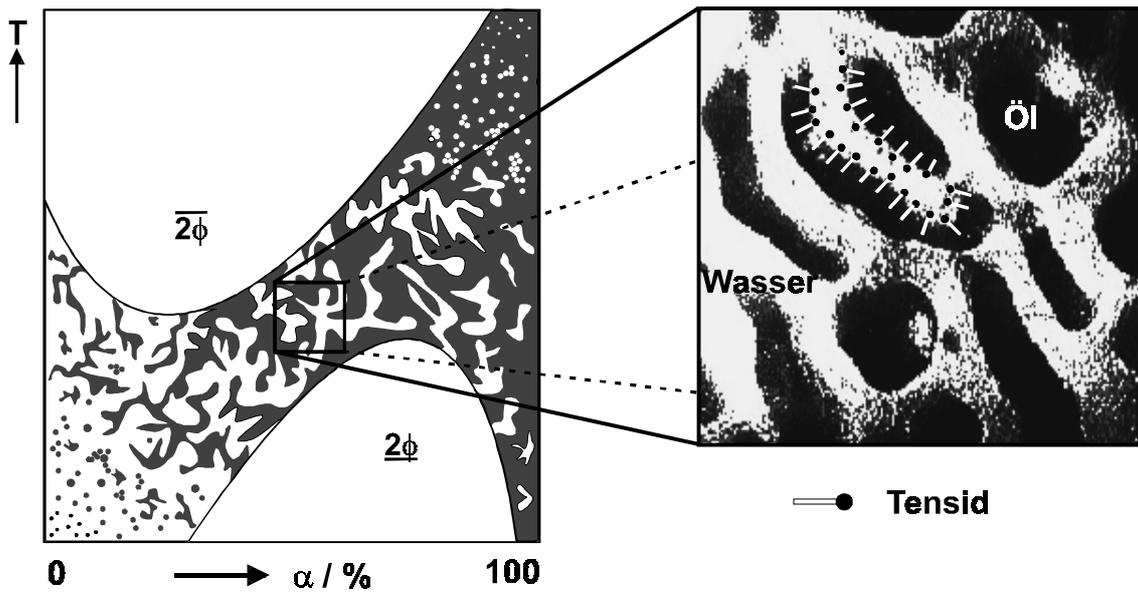


Abbildung 1: Schematische Darstellung des isotropen Einphasenkanals mit angedeuteter Mikrostruktur für Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden. α ist der Massenbruch des Öls in der binären Mischung Öl und Wasser.

Anschaulich läßt sich die bikontinuierliche Mikroemulsion mit einem Schwamm vergleichen. Der Schwammkörper stellt die Wasserphase dar und die Luft im Schwamm die Ölphase (Abbildung 2). Auf der Oberfläche des Schwamms befinden sich die Tensidmoleküle, welche die Wasser- und die Ölphase voneinander abgrenzen. Allerdings beschreibt dieses Modell nur eine Momentaufnahme der bikontinuierlichen Struktur. Man muß sich dieses System dynamisch vorstellen.

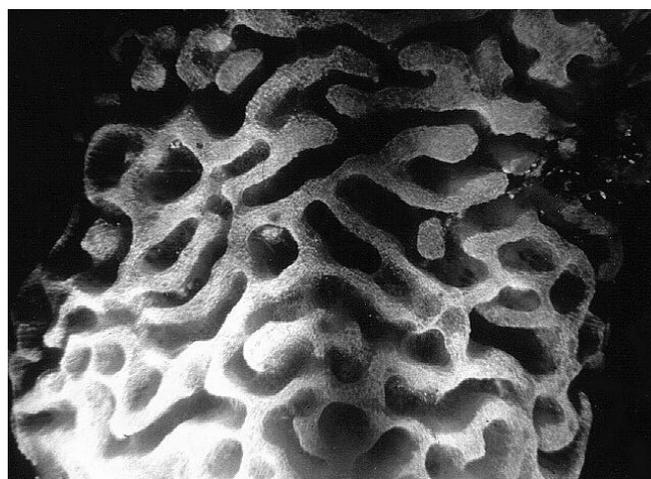


Abbildung 2: Schematische Abbildung eines bikontinuierlichen Systems

Die Schwammstruktur entspricht sehr gut der tatsächlichen Struktur einer bikontinuierlichen Mikromulsion, wie auch durch elektronenmikroskopische Aufnahmen mit Hilfe der Gefrierbruchtechnik von Jahn und Strey [27] belegt wurde. Die elektronenmikroskopischen Bilder zeigen, daß sich die Wasser- und Öldomänen der bikontinuierlichen Mikroemulsion gegenseitig durchdringen, wobei sowohl konkave als auch konvexe Grenzflächenkrümmungen auftreten. Die Konzentrationsfluktuationen des dynamischen Systems liegen in einem Zeitbereich von Millisekunden, d.h. innerhalb dieser Zeit verändert sich die Mikroemulsion so stark, daß keine Korrelation zum Ausgangszustand mehr zu erkennen ist.

2.1.1. Eigenschaften und Anwendungen von Mikroemulsionen

Mikroemulsionen zeichnen sich durch eine Reihe günstiger Eigenschaften aus. Sie besitzen sehr gute Lösungseigenschaften für polare und unpolare Substanzen, da sie sowohl Öl als auch Wasser als Komponente enthalten und somit eine hohe Solubilitätskapazität aufweisen, die wesentlich größer ist als die wäßriger Tensidlösungen [4,28]. In der Regel sind sie Newtonsche Flüssigkeiten und haben moderate Viskositäten. Die Mikroemulsion besitzt ein hohes Benetzungsvermögen und zeichnet sich durch niedrige Grenzflächenspannungen aus, die für eine mit ihr im Gleichgewicht befindliche Öl- oder Wasserphase im Bereich von ca. 10^{-4} mN m⁻¹ liegen [29].

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften ergeben sich zahlreiche Anwendungsgebiete für Mikroemulsionen [1,30]. Sowohl ihre niedrige Grenzflächen- und Oberflächenspannung als auch die hohe Solubilisierungskapazität machen sie für eine Reihe von Reinigungsprozessen interessant [31]. Seit Anfang der siebziger Jahre sind Mikroemulsionen bekannt, die zur tertiären Erdölförderung eingesetzt werden können, um die Lagerstätten intensiver auszubeuten [32,33]. Basierend auf diesen Erkenntnissen sieht ein Verfahren zur Extraktion von Schadstoffen aus Böden den Einsatz von Mikroemulsionen vor [34].

Mikroemulsionen spielen auch eine wichtige Rolle für die kosmetische und pharmazeutische Industrie. Durch ihre hervorragenden Benetzungseigenschaften gewährleisten sie eine gute Penetration in die Hautschichten und sind deshalb besonders effektiv [35,36,37]. Aufgrund der thermodynamischen Stabilität von Mikroemulsionen sind die kosmetischen und pharmazeutischen Produkte vergleichsweise länger haltbar. Ihre Herstellung ist relativ einfach. Die Formulierung kann durch einfaches Mischen der Komponenten erfolgen und ist somit kostengünstiger als bei Emulsionen, für deren Bildung geeignete Apparate zur Erzeugung kleiner Tröpfchen und der Eintrag von Energie notwendig sind. Allerdings benötigt man zur Formulierung einer Mikroemulsion, die über einen ausreichenden Temperaturbereich stabil ist, einen hohen Tensidgehalt, was die Einsparungen beim Herstellungsprozeß meistens überkompensiert. Für die kosmetische Anwendung sind Mikroemulsionen deshalb im Vergleich zu Emulsionen oft nicht attraktiv. Allerdings wird auch in diesem Bereich die Mikroemulsionsbildung zur Herstellung sogenannter "blauer Emulsionen" (PIT-Emulsionen) [38,39] vorteilhaft genutzt. O/W-Emulsionen können nämlich einfach und kostensparend hergestellt werden, indem eine O/W-Emulsion durch Erhitzen zunächst in eine bikontinuierliche Phase und anschließend wieder in eine O/W-Emulsion überführt wird. Dabei entstehen extrem feine sphärische Öltröpfchen [40]. Auch Mikroemulsionen als Blutersatzstoffe sind bekannt [41,42,43]. Eine neuere Entwicklung auf dem Gebiet von Mikroemulsionen stellt ihre Verwendung als Reaktionsmedium dar. Da Mikroemulsionen die Fähigkeit haben, sowohl polare als auch unpolare Stoffe zu lösen, macht sie diese Eigenschaft für verschiedene Synthesen interessant [1]. So können Mikroemulsionen zum Beispiel als alternatives Reaktionsmedium für die Phasentransferkatalyse [44,45] eingesetzt werden. Die Hydrolyse von Diethylbutylmalonat mit wäßriger Natronlauge [1] ist nur ein Beispiel für die vorteilhafte Verwendung einer Mikroemulsion als Reaktionsmedium. Erfolge wurden auch auf dem Gebiet der Nanopartikelsynthese erzielt. Über die definierte Tröpfchengröße der Mikroemulsion können maßgeschneiderte Partikel synthetisiert werden. Die Tröpfchen dienen somit als "Nanoreaktor". So wurden bereits Materialien wie keramische Mischoxide, Photohalbleiter und Supraleiter auf diesem Wege hergestellt [8,46,47]. Auch die

Polymerisation von Monomertröpfchen in Mikroemulsionen zur Darstellung einheitlicher Latexteilchen ist in der Literatur beschrieben [48,49,50,51].

2.1.2. Isothermes Phasendreieck

Zur Untersuchung der Phasengleichgewichte ternärer Systeme kann man das Phasenverhalten in Form eines sogenannten Gibbs'schen Dreiecks darstellen. Es handelt sich dabei um ein zweidimensionales Zustandsdiagramm bei konstanter Temperatur.

In dem ternären Diagramm (siehe Abbildung 3) wird jeder Ecke des Dreiecks eine Komponente zugeordnet: Wasser, Öl und Tensid. Die Menge jeder Komponente nimmt von der Ecke aus bis zur gegenüberliegenden Dreiecksseite hin ab und wird dort gleich Null. Jede Seite entspricht also einem binären System. Die Koordinaten enden bei jeweils 100 % Anteil der Komponenten. Jeder Punkt in diesem Dreieck hat eine eindeutige definierte Zusammensetzung. So besteht die eingezeichnete Probe aus 50 % A, 20 % B und 30 % C.

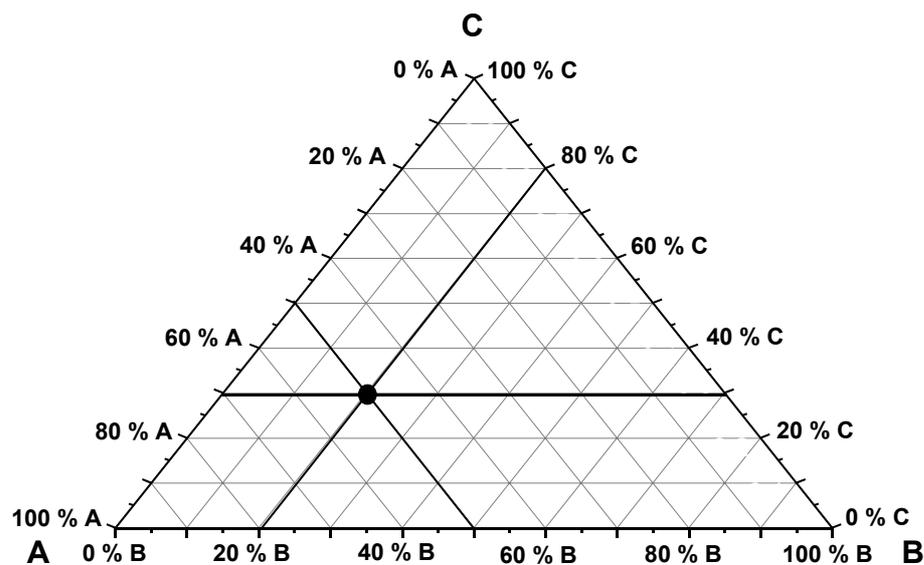


Abbildung 3: Allgemeines Dreieckskoordinatensystem für ein ternäres Phasendiagramm, $T, p = \text{konstant}$
Eingezeichnet ist die Zusammensetzung 50 % A, 20 % B und 30 % C.

Anorganische Salze und Wasser werden häufig als eine gemeinsame Komponente (Pseudokomponente) aufgetragen, da sich das Salz im Gegensatz zu den Tensiden nicht im Öl lösen wird. Diese Darstellung wird dann als pseudoternäres Phasendiagramm bezeichnet.

Durch Mischen der Komponenten bei konstanter Temperatur können die Mikroemulsions- und Mehrphasengebiete voneinander abgegrenzt werden. Anisotrope flüssigkristalline Bereiche lassen sich mit Hilfe gekreuzter Polarisatorfilter von dem Einphasengebiet unterscheiden.

Welche Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen kann durch Analyse der Zusammensetzung der einzelnen Phasen in den Mehrphasengebieten bestimmt werden. Gerade Linien, die sogenannten Konoden, verbinden zwei Phasen miteinander und geben deren Zusammensetzung an. In den Dreiphasengebieten entsprechen die Ecken eines Dreiecks der Zusammensetzung der einzelnen Phasen. Beim Vorliegen von Pseudokomponenten (z.B. Tensidgemischen etc.) müssen die Konoden nicht notwendigerweise in der Ebene des ternären Diagramms (zweidimensionale Auftragung) liegen, sondern können sich in den dreidimensionalen Raum erstrecken.

2.1.3. Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden

Die molekulare Struktur nichtionischer Tenside beeinflusst das Phasenverhalten eines Mikroemulsionssystems stark. Um die Eigenschaften der Tenside besser quantifizieren zu können, wurde von Griffin [52,53] der HLB-Wert entwickelt. Der HLB-Wert (hydrophilic-lipophilic-balance) gibt an, wie ausgeprägt das Gleichgewicht zwischen den hydrophilen Kopfgruppen und den hydrophoben Kohlenwasserstoffresten ist.

Für die Klassifizierung der Tenside wählte er eine willkürliche Skalierung zwischen 0 und 20, welche die bevorzugte Löslichkeit in Öl (0) oder Wasser (20) angibt. HLB =10 bedeutet, daß sich das Tensid gleichermaßen in Öl und Wasser löst [54].

Es gilt

$$HLB = 20 \cdot \frac{M_h}{M}$$

mit M_h : Molmasse des hydrophilen Molekülteils

M : Gesamtmolmasse

Zu beachten ist, daß es sich bei dem HLB-Wert lediglich um eine Richtgröße handelt, die nur grob die grundsätzlichen Eigenschaften eines Tensids numerisch kennzeichnet. Das Phasenverhalten mikroemulsionsbildender Systeme hängt von einer weiteren Eigenschaft des Amphiphilen ab. Man unterscheidet stark und schwach strukturierende Tenside.

Als schwach strukturierte Systeme bezeichnet man solche mit schwachen nichtionischen Tensiden. Diese zeichnen sich durch kurze Kohlenstoffketten zwischen C_4 und C_6 und durch einen relativ geringen Ethoxylierungsgrad mit E_1 bis E_3 aus. Diese Art von Systemen ist von Kahlweit intensiv untersucht und beschrieben worden [55]. Abbildung 4 zeigt entsprechende ternäre Phasendiagramme bei unterschiedlicher Temperatur.

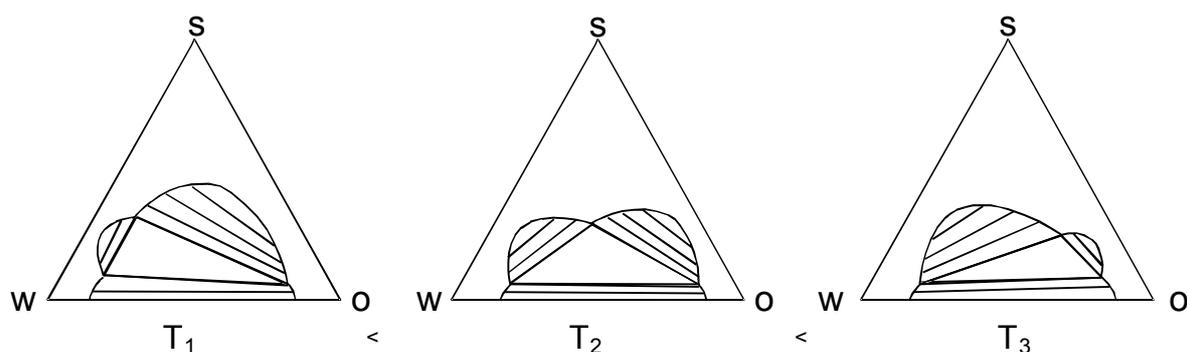


Abbildung 4: Entwicklung der Phasendreiecke mit zunehmender Temperatur für schwache Tenside, T_2 = Phaseninversionstemperatur. Nach [55].

Schwache Tenside bilden in der Regel keine flüssigkristallinen Phasen aus. Ab einer bestimmten Temperatur T_L entwickelt sich aus einer Mischungslücke zwischen Wasser und Öl ein Dreiphasengebiet. Dort scheidet sich aus der wäßrigen Phase eine tensidreiche Phase ab. Bei einer Temperatur T_1 ist das nichtionische Tensid noch besser in Wasser löslich. Deshalb liegt die Zusammensetzung der Mikroemulsion, also

der tensidreichen Phase, auf der wasserreichen Seite des Phasendiagramms. Mit zunehmender Temperatur wandert die Dreiecksspitze zur ölreichen Seite, bis das Dreiphasengebiet bei einer charakteristischen Temperatur T_U , die oberhalb von T_3 liegt, wieder verschwindet [55]. Die Temperatur T_2 bezeichnet man nach Shinoda [56] als Phaseninversionstemperatur (PIT). Die PIT ist die mittlere Temperatur des Bereichs, in der eine O/W-Mikroemulsion in eine W/O-Mikroemulsion übergeht. Der Übergang ist reversibel.

Stark strukturierte Systeme erhält man in der Regel mit starken, d.h. länger-kettigen Tensiden. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine ausgeprägte Neigung zur Bildung lamellarer Flüssigkristalle besitzen [57]. In Abbildung 5 ist ein stark strukturiertes System dargestellt, wie es von Friberg [24] beschrieben wird.

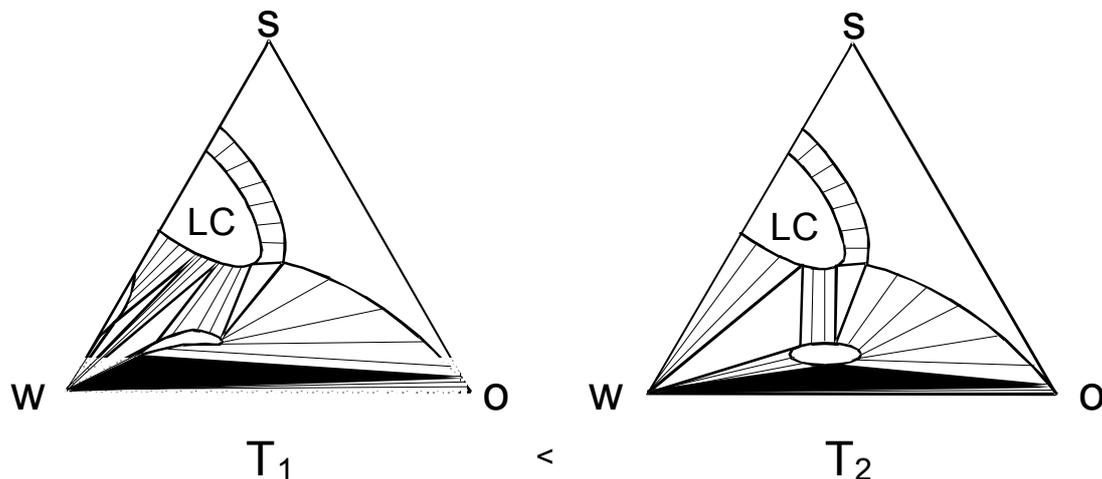


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Phasengleichgewichte für ein System des Typs Wasser-Alkan-C_iE_j mit starken Tensiden für Temperaturen kurz unterhalb der Phaseninversionstemperatur und an der PIT (T_2).

Bei einer typischen Temperatur T_1 , die auch der Temperatur T_1 der schwachen Systeme (Abbildung 4) entspricht, findet man ein analoges Dreiphasengebiet. An die Kanten dieses Gebietes grenzen drei Zweiphasengebiete. Die Ecken werden durch Einphasengebiete gebildet. Innerhalb des Dreiphasengebietes stehen eine O/W-Mikroemulsion, die wäßrige Phase und die inverssmizellare Lösung miteinander im Gleichgewicht. Auffällig ist das Vorhandensein einer lamellaren flüssigkristallinen Phase, die bei Anwesenheit starker Tenside entsteht. Sie grenzt an die zugehörigen Zweiphasengebiete. Bei einer Temperaturerhöhung wandert das Einphasengebiet

(O/W-Mikroemulsion) zu einem Öl/Wasser-Verhältnis von nahezu eins. Dies entspricht der Phaseninversionstemperatur T_2 der schwachen Systeme aus Abbildung 4. Nimmt die Temperatur weiter zu, so wandert auch hier die Spitze des Dreiphasengebietes zur öltreichen Seite.

An beiden Systemen kann man erkennen, daß die bevorzugte Löslichkeit des nichtionischen Tensids von der wasserreichen Phase bei niedrigeren Temperaturen zur öltreichen Phase bei höheren Temperaturen wechselt.

2.1.4. Phasenprisma und Fischdiagramm

Erstellt man für verschiedene Temperaturen die oben beschriebenen Phasendreiecke und "stapelt" mehrere dieser isothermen Diagramme entlang der Temperaturachse, so erhält man ein Phasenprisma, wie es in Abbildung 6 dargestellt ist.

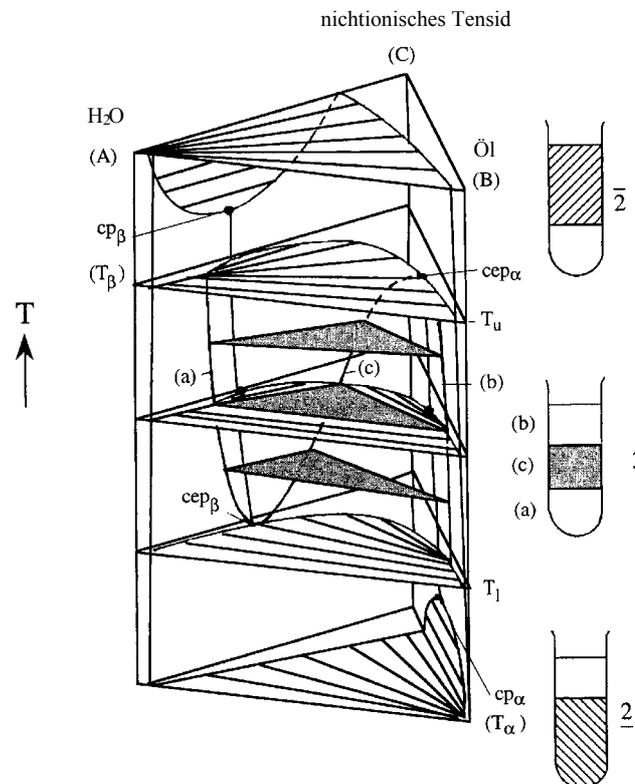


Abbildung 6: Schematisches Phasenprisma eines ternären Systems Wasser-Öl-nichtionisches Tensid mit der Temperatur T als Ordinate. Die Reagenzgläser zeigen die Phasenabfolge durch das Dreiphasengebiet, wie sie im Experiment beobachtet wird. Nach [58].

Wird nun ein vertikaler Schnitt durch das Phasenprisma bei konstantem Öl/Wasser-Verhältnis gemacht, so kann man die Lage und Ausdehnung der Mehrphasengebiete deutlich machen. Ausgedrückt wird das Öl/Wasser-Verhältnis durch den Ölgehalt α bezogen auf die binäre Mischung Öl/Wasser.

$$\alpha = \frac{m_{\text{Öl}}}{m_{\text{Öl}} + m_{\text{Wasser}}}$$

Trägt man nun die Temperatur T gegen den Tensidgehalt γ auf,

$$\text{mit } \gamma = \frac{m_{\text{Tensid}}}{m_{\text{Tensid}} + m_{\text{Öl}} + m_{\text{Wasser}}}$$

erhält man das sich aus dem Schnitt ergebende pseudobinäre Phasendiagramm (Abbildung 7), den sogenannten "Fisch".

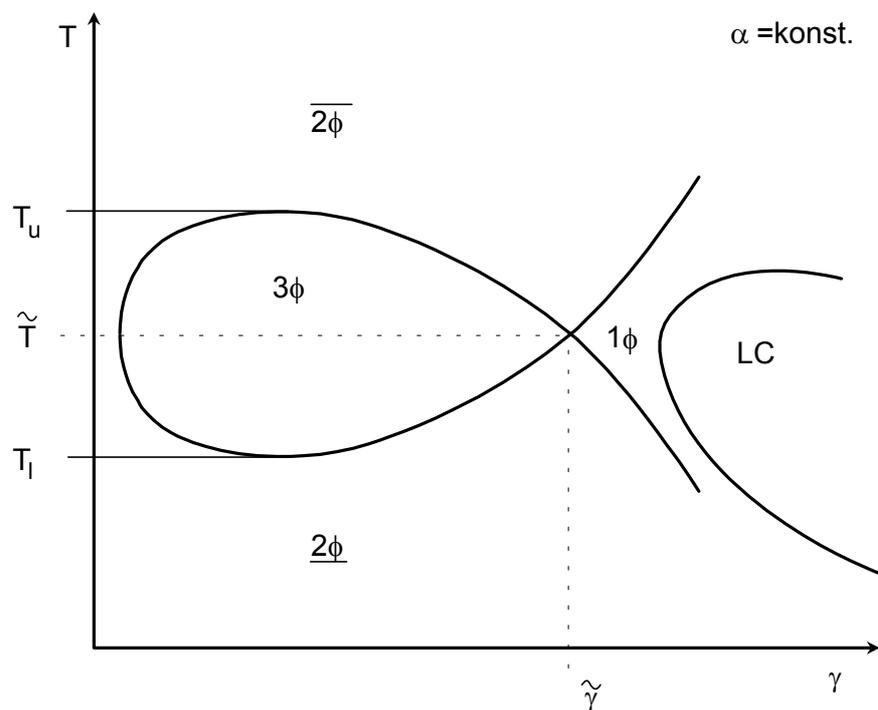


Abbildung 7: Pseudobinäres Phasendiagramm (Fischdiagramm)

Das Dreiphasengebiet bildet den Fischkörper, das Einphasengebiet den Schwanz. Bei herkömmlichen Systemen mit nichtionischen Tensiden ist das Tensid unterhalb des Fisches in der wässrigen Phase ($\underline{2\phi}$) gelöst, oberhalb des Fisches hauptsächlich in der Ölphase ($\overline{2\phi}$) (s.o.). Der Übergang zwischen beiden Gebieten erfolgt je nach der

gewählten Tensidkonzentration γ entweder kontinuierlich (vor dem Fischkörper), über das Dreiphasengebiet (3ϕ) oder den Mikroemulsionsbereich (1ϕ). Dieser kann teilweise durch das Auftreten von flüssigkristallinen Bereichen (LC) durchbrochen sein.

2.2. Charakterisierung der Mikroemulsion

Zur Untersuchung der Struktur und Dynamik von Mikroemulsionssystemen können unterschiedliche Methoden angewendet werden. So sind Viskositäts-, Grenzflächenspannungs- und Leitfähigkeitsmessungen, dynamische und statische Lichtstreuung, Röntgenkleinwinkel- und Neutronenstreuung, Drucksprung-Methode, Gefrierbruch-Elektronenmikroskopie und NMR [59] nur einige Methoden.

Aus diesen verschiedenen Verfahren wurden in dieser Arbeit drei ausgewählt, um das Mikroemulsionssystem näher charakterisieren zu können. Über Leitfähigkeitsmessungen kann man Aussagen über die Anwesenheit kontinuierlicher wäßriger Bereiche eines Systems treffen. Sie liefern somit gerade eine für die Elektropolymerisation wesentliche Erkenntnis über die Struktur von Mikroemulsionen. Aussagen über die Dynamik der Mikroemulsion können hieraus nicht gewonnen werden. Viskositätsmessungen ergänzen diese Methode recht gut. Im Fließverhalten einer Lösung äußert sich die Stärke der Wechselwirkung von Teilchen. Somit können mit Hilfe von Viskositätsmessungen sowohl Hinweise auf die Struktur als auch auf die Dynamik der Mikroemulsion erhalten werden. Die dynamische Lichtstreuung ist eine besonders gute und praktisch einfach durchzuführende Methode, um die Dynamik des untersuchten Systems charakterisieren zu können. Auf die Struktur kann man daraus nur unter Verwendung von Modellvorstellungen schließen.

2.2.1. Elektrische Leitfähigkeit

Unter der elektrischen Leitfähigkeit versteht man die Eigenschaft eines Stoffes, den Transport elektrischer Ladungen zu ermöglichen. Je nachdem, ob dieser Prozeß durch Elektronen oder Ionen geschieht, unterscheidet man Elektronenleiter und Ionenleiter (Abbildung 8). Bei Elektronenleitern nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ab, bei Ionenleitern dagegen zu. In Halbleitern tragen zur elektrischen Leitfähigkeit zwei Sorten von Ladungsträgern bei: die Elektronen in den fast leeren Leitungsbändern und die Elektronenlöcher (d.h. die unbesetzten Zustände im fast völlig gefüllten Valenzband). Sie werden erst durch Energiezufuhr frei beweglich. Bei Elektrolytlösungen beruht die Größe der elektrischen Leitfähigkeit auf der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im elektrischen Feld zwischen zwei Elektroden [60].

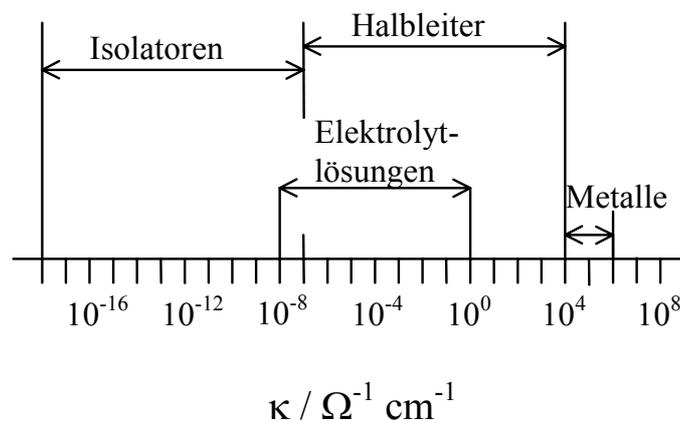


Abbildung 8: Vergleichende Darstellung spezifische Leitfähigkeiten κ von Isolatoren, Elektrolytlösungen, Halbleitern und Metallen

Die Ionen mit der Ladung ze_0 werden durch die Kraft F_{el} des elektrischen Feldes E beschleunigt (Gleichung 1).

$$F_{el} = ze_0 E \quad [1]$$

mit z : Ladung

e_0 : Elementarladung

Sie wandern mit einer Geschwindigkeit v im elektrischen Feld und unterliegen dabei einer Bremskraft, der Stokes'schen Reibungskraft F_R

$$F_R = 6\pi\eta r_I v. \quad [2]$$

mit η : Viskosität des umgebenden Mediums

r_I : Radius des solvatisierten Ions

v : Geschwindigkeit

Nach einer Anlaufzeit bewegen sich die Teilchen mit der konstanten Geschwindigkeit v_{\max} , es liegt also ein Gleichgewicht von F_R und der elektrischen Kraft F_{el} vor. Dann gilt Gleichung 3 mit

$$ze_0 E = 6\pi\eta r_I v_{\max} \quad [3]$$

Auflösen nach v_{\max} liefert demnach

$$v_{\max} = \frac{ze_0 E}{6\pi\eta r_I} \quad [4]$$

Die vorliegende Feldstärke E ist proportional zur anliegenden Spannung U . Nach dem Ohmschen Gesetz gilt, daß die Spannung das Produkt aus Widerstand und Stromstärke ist.

$$E = \frac{U}{d} \quad \text{mit} \quad U = R I \quad [5]$$

mit d : Abstand

U : Spannung

R : Widerstand

I : Stromstärke

Als Leitwert L einer Lösung bezeichnet man den Reziprokwert des Widerstandes R .

$$L = \frac{1}{R} \quad [6]$$

Um die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung zu ermitteln, mißt man den Leitwert zwischen zwei Elektroden mit bekannter Oberfläche und bekanntem Abstand gemäß Gleichung 7.

$$\kappa = \frac{d}{A} L \quad [7]$$

mit κ : spezifische Leitfähigkeit

d: Abstand der Elektroden

L: Leitwert

A: Querschnitt der Elektroden

Allerdings muß die Zellkonstante d/A [cm^{-1}] durch eine Eichmessung mit einer Lösung bekannter Leitfähigkeit vorher bestimmt werden [61].

Zur Eliminierung der nicht-ohmschen kapazitiven Widerstände der Phasengrenzen werden Leitfähigkeitsmessungen im Wechselfeld durchgeführt. Dadurch werden die elektrolytischen Doppelschichten ständig umgeladen. Bei hohem Wechselfeld ist nur noch der ohmsche Widerstand des Elektrolyten die bestimmende Größe. Würde man an die Elektroden eine Gleichspannung anlegen, so würde der Widerstand der Doppelschichtkapazitäten sehr groß werden. Der Widerstand würde sich nicht-linear verhalten, denn erst nach Überschreiten der Zersetzungsspannung sinkt er stark ab, und der Strom steigt mit zunehmender Spannung stark an. Gleichzeitig treten Ladungsträger durch die Phasengrenzen (Elektrolyse). Bei Messungen mit Wechselfeldspannung kommt es zu keinem Ladungsdurchtritt an den Elektroden.

Die elektrolytische Leitfähigkeit ist abhängig von der Temperatur, der Konzentration, vom Dissoziationsgrad und dem Lösungsmittel. Sie läßt sich nach der Debye-Hückel-Onsager-Theorie berechnen und wird in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ angegeben.

In Tabelle 1 werden die Größenordnungen der spezifischen Leitfähigkeiten für einige Lösungsmittel und Elektrolytlösungen vergleichend dargestellt.

Tabelle 1: Leitfähigkeiten verschiedener Lösungsmittel und Elektrolytlösungen nach [60]

System	T / °C	$\kappa / \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Leitfähigkeit durch
Reines Benzol	20	$5 \cdot 10^{-14}$	Dissoziation von Wasserspuren zu Protonen und OH ⁻ Ionen
Reines Wasser	25	$6,41 \cdot 10^{-8}$	geringfügige Eigendissoziation zu H ₃ O ⁺ und OH ⁻
Destilliertes Wasser	25	bei 10^{-6} bis 10^{-5}	Dissoziation von Spuren von Salzen und Kohlensäure
Wäßrige LiCl-Lösung, c(LiCl)=1 mol/l	18	$0,634 \cdot 10^{-1}$	vollständige Dissoziation zu Li ⁺ und Cl ⁻

Leitfähigkeitsmessungen eignen sich zur Strukturaufklärung von Mikroemulsionen. Mit ihrer Hilfe kann man Informationen über die Anordnung der Wasserdomänen erhalten, da im wesentlichen nur diese Phase für die gemessenen Leitfähigkeiten verantwortlich ist. Die Öltröpfchen der O/W-Mikroemulsion koagulieren mit zunehmender Temperatur und steigendem Ölgehalt, was bewirkt, daß die Leitfähigkeit mit abnehmendem Elektrolytgehalt stetig sinkt. Die Leitfähigkeiten der reinen Ölphase müssen noch unterhalb derer von reinem Wasser liegen.

Eine nützliche Größe, um die Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit erfassen zu können, ist die Äquivalentleitfähigkeit Λ_{eq} einer Lösung. Darunter versteht man den Quotienten κ/c_m (mit c_m = molare Konzentration).

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa}{c_m} \quad [8]$$

Λ_{eq} wird in $\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ angegeben.

2.2.2. Viskosität

Die Viskosität oder auch innere Reibung einer Flüssigkeit bestimmt die Fließeigenschaften eines Stoffes. Der Begriff "innere Reibung" macht deutlich, daß es sich hierbei um eine Eigenschaft von Flüssigkeiten handelt, die durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Die innere Reibung wird spürbar, wenn zum Beispiel in einer Flüssigkeit parallel zu einer ebenen Wand eine ebene Platte bewegt wird.

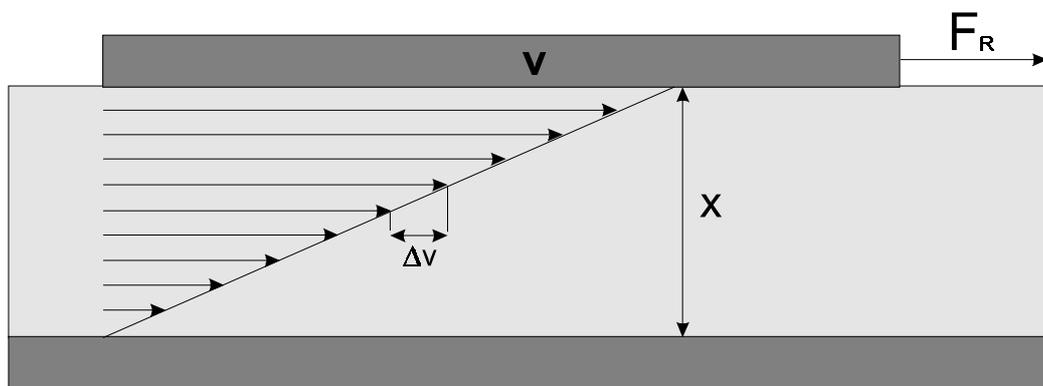


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Strömungsprofils gemäß des Newtonschen Reibungsgesetzes

Die Bewegung der Platte in der Flüssigkeit bewirkt für eine laminare Strömung einen konstanten Geschwindigkeitsgradienten dv/dx , wobei die Flüssigkeitsschichten mit einer konstanten, aber jeweils unterschiedlichen Geschwindigkeit fließen. Der Scherkraft F_S , die die Platte bewegt, stellt sich die bremsende Wirkung angrenzender Flüssigkeitsschichten entgegen. Diese wird durch die Reibungskraft F_R beschrieben. Das Newtonsche Reibungsgesetz (Gleichung 9) drückt diesen Zusammenhang aus. Hierbei ist die Reibungskraft F_R proportional der Fläche zwischen den Schichten und dem Geschwindigkeitsgradienten dv/dx [62].

$$F_R = -\eta A_s \frac{dv}{dx} \quad [9]$$

Der Proportionalitätsfaktor η wird dynamische Viskosität genannt. Die Einheit für η ist $\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}=\text{Pa s}$.

Mit Hilfe eines Viskosimeters kann man η experimentell bestimmen. Bei einem Kapillarviskosimeter strömt die Flüssigkeit durch eine Glaskapillare mit bekannter Länge und bekanntem Radius. Das Strömungsprofil einer laminaren Flüssigkeit in der Kapillare ist in Abbildung 10 dargestellt.

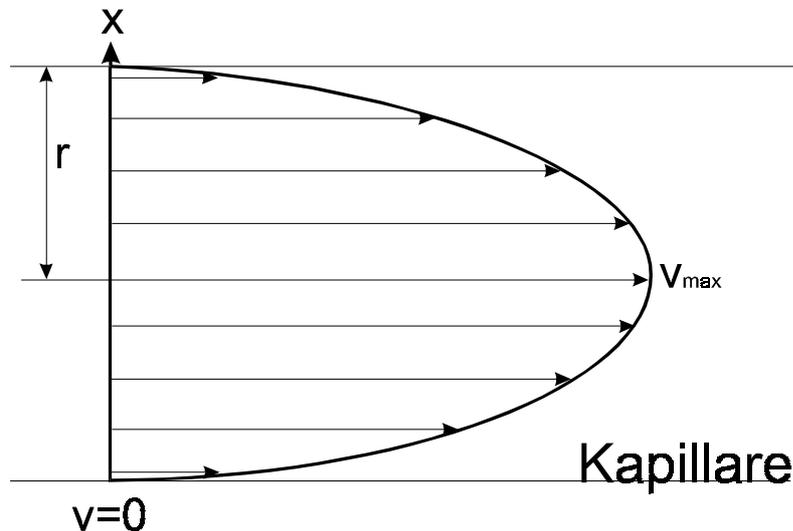


Abbildung 10: Parabolisches Fließverhalten in einer Kapillare nach [63]

In laminaren Strömungen haben die einzelnen Flüssigkeitsschichten unterschiedliche Geschwindigkeit. Unmittelbar an den Wandungen ist sie Null, in der Rohrachse am größten. Für die Berechnung des in der Zeit t_a durch die Kapillare strömenden Flüssigkeitsvolumens V gilt das Hagen-Poiseuille-Gesetz nach Gleichung 10.

$$V = \frac{\pi \Delta p r^4 t_a}{8 \eta l} \quad [10]$$

mit V : ausfließendes Flüssigkeitsvolumen t_a : Zeit
 Δp : Druckdifferenz η : dynamische Viskosität
 r : Radius der Kapillare l : Länge der Kapillare

Demnach ist der Durchfluß V/t der Viskosität η umgekehrt proportional.

Das Fließverhalten von Lösungen läßt Rückschlüsse auf deren innere Struktur zu. Die Viskosität stellt eine makroskopische Größe dar, die ein Maß für die Stärke der

Wechselwirkung von Teilchen ist [64]. In Mikroemulsionen wird ihre Größe stark durch die Wechselwirkungen der Wasser- und Öldomänen beeinflusst. So liegen im verdünnten wasserkontinuierlichen Bereich diskrete Öltröpfchen in Wasser vor. Die Lösung ist wenig strukturiert, die Teilchen wechselwirken nur wenig miteinander. Mit steigendem Ölgehalt sollte aufgrund der Zunahme der Teilchenzahl und der Vergrößerung der Tröpfchen der hydrodynamische Radius und die Wechselwirkung der Teilchen anwachsen. Das bewirkt einen Anstieg der Viskosität, da mit zunehmender Wechselwirkung auch die Strukturierung der Lösung zunimmt. Im bikontinuierlichen Bereich nimmt die Viskosität wieder ab, da dort im gleichen Maße Öl- und Wasserkanäle kontinuierlich nebeneinander vorliegen. Dies wurde in einigen Veröffentlichungen dokumentiert [65,66,67].

2.2.3. Dynamische Lichtstreuung

Eine Methode zur Untersuchung kolloidaler Lösungen auf mesoskopischen Längen- und Intensitätsskalen ist die dynamische Lichtstreuung (DLS). Mit ihrer Hilfe wurden bereits zahlreiche Untersuchungen von Mikroemulsionen durchgeführt [68,69,70,71,72,73].

Der Methode liegt die natürliche Brownsche Bewegung der Teilchen zugrunde. Je größer die Partikel sind, um so langsamer bewegen sie sich. Der Diffusionskoeffizient D ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Teilchen. Er kann über die DLS erfaßt werden. Für die durch die Bewegung der Partikel verursachten Schwankungen der Streuintensität erhält man ein zeitabhängiges Signal, das den Diffusionskoeffizienten liefert. Aus diesem lassen sich wiederum die Partikelgrößen berechnen. Mit der DLS ist es möglich, Partikelgrößenmessungen von mehreren Mikrometern bis zu 1 nm durchzuführen.

Die Fluktuationen der Streuintensität um einen Mittelwert können mit einem Autokorrelator ermittelt werden. Der Autokorrelator vergleicht die Ähnlichkeit zwischen zwei Signalen in veränderlichen Zeitintervallen, welche bei der dynamischen Lichtstreuung sehr klein sind. Sie liegen im Bereich von Mikrosekunden. Während bei

sehr kurzen Verzögerungszeiten τ eine enge Beziehung zwischen den Intensitäten besteht sind die Intensitäten $I(t)$ und $I(t+\tau)$ für große Werte von τ voneinander unabhängig. Die entsprechende Zeitdifferenz liegt in der Regel in der Größenordnung einiger zehn Millisekunden.

Die Zeitabhängigkeit der gestreuten Lichtintensität wird über die Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(q, \tau)$ (Gleichung 11) berechnet.

$$g^{(2)}(q, \tau) = \frac{\langle I(q, 0) I(q, \tau) \rangle}{\langle I \rangle^2} \quad [11]$$

mit I : Lichtintensität

Hierbei ist q der Streuvektor, der folgendermaßen definiert ist (Gleichung 12)

$$q = \frac{4 \pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad [12]$$

mit n : Brechungsindex der Flüssigkeit, in der die lichtstreuenden Teilchen dispergiert sind

λ : Wellenlänge des einstrahlenden Laserlichts

θ : Streuwinkel.

Die Funktion $g^{(2)}(q, \tau)$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen eine bestimmte Strecke in einer Zeitspanne τ zurücklegt.

Bei der homodynen Detektion stehen die Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(q, \tau)$ und die Feldkorrelationsfunktion $g^{(1)}(q, \tau)$

$$g^{(1)}(q, \tau) = \frac{\langle E(q, 0) E(q, \tau) \rangle}{\langle E \rangle^2} \quad [13]$$

mit E : el. Feld

über die Siegert-Gleichung (Gleichung 14) im Zusammenhang

$$g^{(2)}(q, \tau) = 1 + f^2 |g^{(1)}(q, \tau)|^2 \quad [14]$$

mit f : Kohärenzfaktor (optische Konstante)

Die Intensitätsautokorrelation ist die eigentliche Meßgröße des Korrelators. Die Feldkorrelationsfunktion kann nur durch die Umwandlung über die Siegert-Gleichung erfaßt werden kann. Die Siegert-Gleichung setzt eine große Zahl (Gauß-Statistik) streuender Partikel im durchstrahlten Streuvolumen voraus [74,75].

Für den Fall einer verdünnten Lösung von sphärischen, nicht miteinander wechselwirkenden monodispersen Teilchen wird $g^{(1)}(q, \tau)$ nur durch den translatorischen Diffusionskoeffizienten D_T bestimmt.

$$g^{(1)}(q, \tau) = e^{-D_T q^2 \tau} \quad [15]$$

In diesem einfachsten Fall ist die Funktion $g^{(1)}(q, \tau)$ eine abklingende Exponentialfunktion mit der Relaxationsfrequenz

$$\Gamma = \frac{1}{\tau_D} = D_T q^2 \quad [16]$$

mit Γ : Geschwindigkeitskonstante des exponentiellen Abfalls

D_T : translatorischer Diffusionskoeffizient der lichtstreuenden Teilchen

Der Diffusionskoeffizient D_T erlaubt keine Aussage über die Gestalt der Teilchen. Er beschreibt lediglich die translatorische Bewegung des Teilchens durch das Medium. Für kugelförmige Partikel läßt sich aus der Stokes-Einstein-Beziehung der hydrodynamische Radius r_h berechnen.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_h} \quad [17]$$

mit k : Boltzmann- Konstante
 η : dynamische Viskosität

Das Signal der Korrelationsfunktion hängt von der Größe der Partikel ab. Wie in Abbildung 11 dargestellt ist, ändert sich das Signal großer Partikel langsam, die Korrelationsfunktion fällt langsam ab. Kleine Partikel mit einem großen Diffusionskoeffizienten bewegen sich dagegen schnell und die Korrelationsfunktion zeigt einen steiler abfallenden Verlauf.

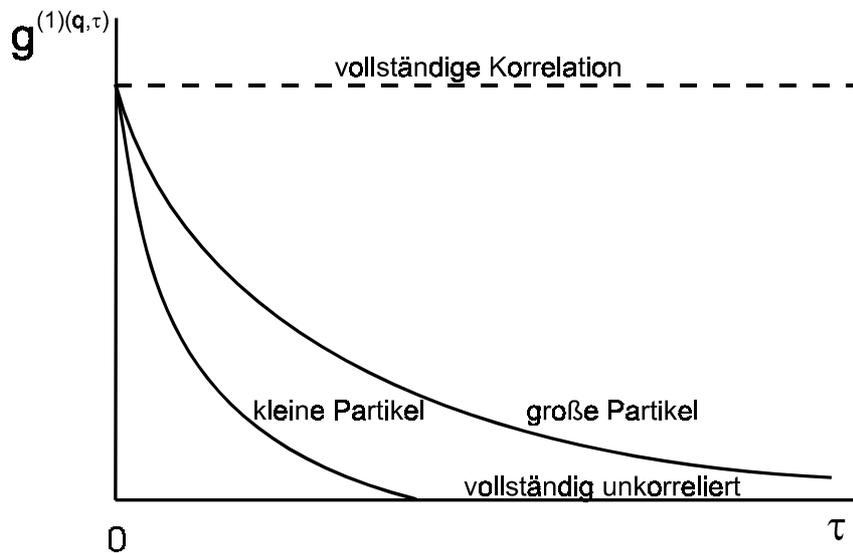


Abbildung 11: Korrelation kleiner und großer Teilchen

Besitzen die Teilchen, wie in den meisten Fällen üblich, keine sphärische Form oder handelt es sich um eine polydisperse Lösung (kontinuierliche Verteilung), kann Gleichung 15 nicht mehr angewendet werden. Die Feldfunktion muß dann durch ein Summe von Exponentialfunktionen beschrieben werden, die für ein kontinuierliches Spektrum von Partikelgrößen durch folgendes Integral beschrieben wird:

$$g^{(1)}(q, \tau) = \int_0^{\infty} w(\Gamma) e^{-\Gamma \tau} d\Gamma \quad [18]$$

mit $w(\Gamma)$: Verteilungsfunktion für Γ

Zur Lösung dieser Laplace-Transformierten der Partikelverteilung können verschiedene Vorgehensweisen wie Anpassung an eine bekannte Verteilung (bimodal, trimodal etc.), Kumulantenanalyse [76] oder die inverse Laplace-Transformation [77] angewandt werden.

Bei der inversen Laplace-Transformation wird Gleichung 18 numerisch gelöst, indem die gemessene Autokorrelationsfunktion an einen Satz von Exponentialfunktionen mit den jeweiligen Amplituden A_i mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bezgl. A_i angepaßt wird.

$$g^{(1)}(q, \tau) = \sum_i A_i e^{(-\Gamma_i \tau)} \quad [19]$$

Das CONTIN-Programm, das von Provencher entwickelt wurde [78,79], führt eine inverse Laplace-Transformation durch, um die entsprechende Verteilungsfunktion numerisch zu berechnen.

Der Vorteil des CONTIN-Programms ist, daß keine Annahmen über die erwartete Partikelgrößenverteilung und die Anzahl der Peaks gemacht werden müssen. Das Programm berechnet eine Verteilung von Relaxationsfrequenzen in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Zusätzlich wird durch einen Regularisierungsterm die „wahrscheinlichste“ Lösung bestimmt. Dieser Term verhindert die Berechnung von negativen Amplituden oder Zeiten. Der Nachteil der Methode besteht allerdings darin, daß sie zu den "ill-posed problems" gehört [80]. "Ill-posed problems" sind empfindlich gegenüber Störungen bei der Aufnahme der Meßdaten. Aus endlich vielen Lösungen bestimmt das CONTIN-Programm eine Lösung. Die Zahl der Lösungen steigt mit zunehmenden Störungen in der Autokorrelationsfunktion. Bereits kleinste Störungen der Autokorrelationsfunktion können große Ungenauigkeiten bei der Berechnung der Verteilungsfunktion hervorrufen. Durch eine Verlängerung der Meßzeit lassen sich Störungen minimieren, aber nie vollständig ausschließen.

Eine weitere Methode zur Anpassung der Korrelationsfunktion stellt eine nichtlineare Kurvenanpassung der Form

$$g^{(2)}(q, \tau) - 1 = \left(\sum_i f_i(\tau) \right)^2 \quad [20]$$

dar. Der Vorteil dieser einfachen Funktion ist ihre Unempfindlichkeit gegenüber Untergrundrauschen im Vergleich zur Anpassung mit der numerisch gelösten inversen Laplace-Transformation.

Die Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion, eine gestreckte Exponentialfunktion, wurde zur Auswertung von dynamischen Lichtstreuendaten bereits häufig angewandt [81,82,83]. Sie läßt sich gemäß Gleichung 21 darstellen.

$$g^{(2)}(q, \tau) - 1 = (e^{-(\Gamma \tau)^\beta})^2 \quad [21]$$

Der Exponent β bestimmt die Verteilungsbreite des Peaks und liegt im Bereich von $0 \leq \beta \leq 1$. Eine Verkleinerung von β führt zu einer Verbreiterung der Verteilung um den Mittelwert von Γ [75].

Für mehrere Prozesse kann eine multimodale Verteilung formuliert werden. Dann gilt gemäß Gleichung 22

$$g^{(2)}(q, \tau) - 1 = (A_1 e^{-(\Gamma_1 \tau)^{\beta_1}} + A_2 e^{-(\Gamma_2 \tau)^{\beta_2}} + A_3 e^{-(\Gamma_3 \tau)^{\beta_3}} + \dots + A_i e^{-(\Gamma_i \tau)^{\beta_i}})^2 \quad [22]$$

mit $\tau_{D_1} = \frac{1}{\Gamma_1} = \frac{1}{D_1 q^2}$ usw.

Die Amplituden $A_1 - A_i$ und Diffusionskoeffizienten $D_1 - D_i$ sind die Fitparameter. Sie können mit den Ergebnissen aus der Anpassung mit CONTIN verglichen werden, um nähere Aussagen über die Anzahl der vorliegenden Diffusionsprozesse zu erhalten.

2.3. Leitfähige Polymere

Polymere im klassischen Sinne verhalten sich wie Isolatoren, sie besitzen also in der Regel keine elektrische Leitfähigkeit. Eine Möglichkeit, um die Leitfähigkeit von Polymeren zu erhöhen, ist die Beimengung von Ruß oder Metallpulver [84]. Dies liefert aber nur Polymere mit relativ niedrigen Leitfähigkeitswerten. Neben diesen elektrisch leitenden Polymeren sind auch intrinsisch leitfähige Polymere bekannt. Geeignet sind hierfür vor allem Polymere mit einem ausgeprägten π -Elektronensystem.

Heeger, MacDiarmid und Shirakawa gelang es zuerst, Polyacetylen durch oxidative Dotierung in ein elektrisch leitfähiges Polymer zu überführen [11,12,13]. Aus Acetylen konnte dabei mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysators und gasförmigem Iod als Oxidationsmittel das Polymer hergestellt werden. Die Leitfähigkeit wurde damit um sieben Größenordnungen im Vergleich zum herkömmlichen Polyacetylen erhöht.

Zu Beginn der Entwicklung lag die Leitfähigkeit bei $10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, später konnte dieser Wert auf über $10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gesteigert werden [85,86]. Neben Polyacetylen haben auch die Polymere aromatischer Heterozyklen wie Polyfuran [87,88,89] und besonders Polypyrrol [90,91,92] sowie Polythiophene Bedeutung erlangt. Die Polymere dieser Verbindungen werden durch das Heteroatom im Vergleich zu der offenen cis-Kohlenstoffkette $(\text{CH})_x$ des Polyacetylens stabilisiert.

Über elektrochemische Oxidations- oder Reduktionsreaktionen von nicht- bzw. halbleitenden Polymeren werden die elektrisch leitfähigen Polymere durch Modifizierung hergestellt. Unter Aufrechterhaltung der Elektroneutralität werden bei der Oxidation Leitsalzanionen in das Polymer eingelagert. Der Ladungstransport erfolgt über die delokalisierten Elektronen entlang des konjugierten Systems der Polymerkette. So können intrinsisch leitfähige Polymere eine ebenso große Leitfähigkeit besitzen wie metallische Leiter.

2.3.1. Elektrochemische Polymerisation

Bei der elektrochemischen Polymerisation entstehen auf einer Elektrodenoberfläche, die in eine Lösung von Elektrolyt und Monomer eintaucht, bei Anlegen eines ausreichenden Potentials Radikale oder Ionen als Polymerisationsinitiatoren. Durch sie wird die Polymerisation ausgelöst. Im Verlauf der Polymerisation bildet sich auf der Elektrodenoberfläche ein dünner Film. Die maximale Leitfähigkeit der intrinsisch leitfähigen Polymere ist abhängig von dem angelegten Potential, von der chemischen Struktur des Polymeren und der Orientierung der Polymermoleküle.

Über die elektrochemische Polymerisation lassen sich leitfähige Polymerfilme wie z.B. Polythiophenschichten herstellen, die als Antikorrosionsschichten, als Antistatika [93] und für die Bohrlochmetallisierung bei der Beschichtung von Leiterplatten [94] Verwendung finden. Weiterhin können sie für Elektrodenbeschichtungen, für Biosensoren [95,96] und Leuchtdioden [97], als optische Schalter oder als Membranen mit mechanischer Trennwirkung und gleichzeitiger Leitfähigkeit eingesetzt werden [98].

2.3.2. Polythiophene

Wie bereits erwähnt gehören Thiophen (Abbildung 12) und Thiophenderivate zu den wichtigsten Heteroaromaten, die zu leitfähigen Materialien polymerisiert werden können. Die Polymerisation kann dabei entweder auf chemischem Wege, zum Beispiel durch Zugabe von Eisen(III)-Salzen, oder bei Anwesenheit eines Leitsalzes durch anodische Oxidation aus einer entsprechenden Elektrolytlösung (z.B. Lithiumperchloratlösung) erfolgen. Die chemische Synthese eignet sich zur Herstellung größerer Polymermengen. Dagegen ist die elektrochemische Variante dazu geeignet, dünne Filme auf Elektroden und anderen leitenden Oberflächen zu erzeugen. Üblicherweise werden Thiophen und Thiophenderivate aus organischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Acetonitril polymerisiert [14]. Nach Genies et al.

[99] wird folgender Mechanismus der elektrochemischen Polymerisation vorgeschlagen:

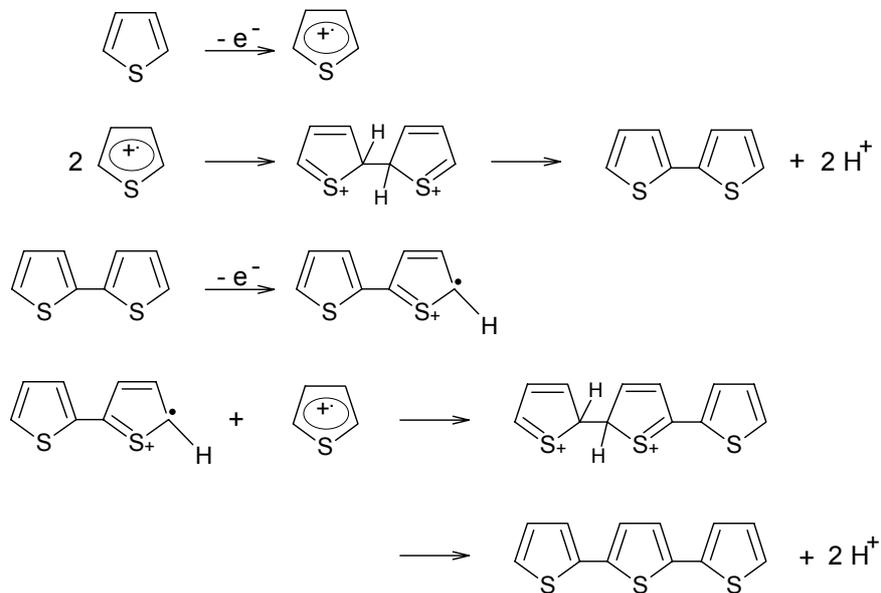


Abbildung 12: Reaktionsmechanismus der elektrochemischen Polymerisation von Thiophen nach [99]

Der erste Schritt besteht, wie in Abbildung 12 dargestellt, in der elektrochemischen Oxidation des Thiophenmonomeren zum Radikalkation. Als nächstes werden zwei Radikalkationen dimerisiert, woraufhin zwei Protonen abgespalten werden und sich ein neutrales Teilchen bildet. Das Dimer wird wieder zum Radikalkation oxidiert und ist in der Lage, ein weiteres Monomerradikalkation anzulagern. Analog zur Bildung des Dimers wird so Schritt für Schritt das Polymere gebildet.

Das dimere Bithiophen und die höhermolekularen analogen Oligomere haben in Acetonitril ein niedrigeres Oxidationspotential von ca. +1.1 V/SCE als das Monomere, das bei ca. +1.65 V/SCE oxidiert wird. Deshalb wird das Polymer sofort im oxidierten leitenden Zustand erhalten.

Ein wichtiges polymerisierbares Thiophenderivat stellt das 3,4-Ethylendioxythiophen dar (EDT), das in Abbildung 13 dargestellt ist.

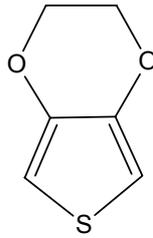


Abbildung 13: Struktur des 3,4-Ethylenedioxythiophen (EDT)

Aus EDT lassen sich durch die elektrochemische Polymerisation gezielt geradkettige Polymere herstellen (PEDT), da die 3- und die 4- Positionen blockiert sind und dadurch neue Bindungen nur an den Positionen 2 und 5 gebildet werden können. Durch die damit verbundene höhere Linearität steigt die Konjugationslänge. Die Diethergruppe, die das Polymer gleichzeitig sterisch stabilisiert, übt einen +M-Effekt auf den aromatischen Ring aus, wodurch sich die Reaktivität des Monomeren gegenüber der Oxidation erhöht. Gleichzeitig sinkt dadurch das Abscheidungspotential des Polymeren. Optisch ist im oxidierten Zustand eine dunkelblaue, im reduzierten Zustand eine schwach blaue Färbung zu beobachten. PEDT ist durch seine vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von großem Interesse. Es kann für die Bohrlochmetallisierung und zur antistatischen Beschichtung verwendet werden. [94,100,101].

3. Experimenteller Teil

3.1. *Materialien und Geräte*

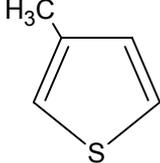
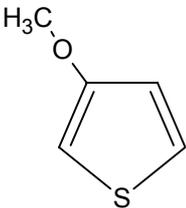
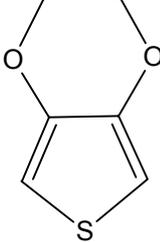
3.1.1. Materialien

Thiophen	zur Synthese,	Merck, Darmstadt
3,4-Ethylendioxythiophen	techn.,	Bayer AG, Leverkusen
3-Methoxythiophen	pract.,	Fluka, Neu Ulm
3-Methylthiophen	purum,	Fluka, Neu Ulm
Furan	purum,	Fluka, Neu Ulm
Lutensol [®] ON80	techn.,	BASF AG, Ludwigshafen
Lutensol [®] ON110	techn.,	BASF, Ludwigshafen
C ₁₀ E ₈	Reintensid	Fluka, Neu Ulm
Lithiumperchlorat	p.a.,	Acros Geel, Belgien
Reinstwasser	nach dem FZJ-ICG-7-Verfahren [102]	
Acetonitril LiChrosolv	gradient grade,	Merck, Darmstadt

Tabelle 2: Physikalisch-chemische Charakterisierung der verwendeten technischen Tenside

Markenname	Lutensol® ON80	Lutensol® ON110	APG 24
Substanzklasse	Alkylpolyethylen-glycolether	Alkylpolyethylen-glycolether	Alkylpolyglucosid
chemische Zusammensetzung	C ₁₀ -Oxoalkohol + 8 Ethylenoxid	C ₁₀ -Oxoalkohol + 11 Ethylenoxid	C ₁₂ /C ₁₄ Alkohol (70/30) + 1,3 Glucose
Kurzbezeichnung	C ₁₀ E ₈	C ₁₀ E ₁₁	C _{12/14} G _{1,3}
Hersteller	BASF, Ludwigshafen	BASF, Ludwigshafen	Hüls, Marl
Wassergehalt / %	ca. 0	ca. 0	2,7 gefriergetrocknet
HLB-Wert	14	15	keine Angabe
Konsistenz	flüssig	fest	fest

Tabelle 3: Physikalisch-chemische Charakterisierung der verwendeten Öle

Substanz	Thiophen	Furan	3-Methyl-thiophen	3-Methoxy-thiophen	3,4-Ethylen-dioxythiophen
Strukturformel					
Chem. Formel	C ₄ H ₄ S	C ₄ H ₄ O	C ₅ H ₆ S	C ₅ H ₆ OS	C ₆ H ₆ O ₂ S
Hersteller	Merck	Fluka	Fluka	Fluka	Baytron® M, Bayer AG, Leverkusen
Reinheit	> 99 % (GC)	> 99 % (GC)	≥ 98 % (GC)	> 97 % (GC)	redestilliert
Molmasse	84,14 g/mol	68,08 g/mol	98,17 g/mol	114,17 g/mol	142,18 g/mol
Dichte	1,062 g/cm ³	0,936 g/cm ³	1,022 g/cm ³	1,147 g/cm ³	1,334 g/cm ³
Brechungsindex n	1,5289 [103]	1,4214 [103]	1,520	1,532	keine Angabe
Siedepunkt	84,16 °C [103]	31,36 °C [103]	115,4 °C	keine Angabe.	über 200 °C
Wasserlöslichkeit	unlöslich [84]	unlöslich [103]	unlöslich [103]	keine Angabe	2,1 g/l (20 °C)

3.1.2. Geräte

<u>Waage</u>	AT400, Mettler Instrumente GmbH, Gießen
<u>Thermostaten</u>	Lauda Julabo
<u>Pyknometer</u>	Duran Blaubrand, Heinrich Faust GmbH, Köln
<u>Viskosimeter</u>	Ubbelohde Viskosimeter AVS 310, Schott Geräte GmbH, Hofheim a. Ts.
Thermostat:	CTO, Schott Geräte GmbH, Hofheim a. Ts.
Kapillaren:	Typ 53710 I, Schott Geräte GmbH, Hofheim a. Ts. Typ 53720 II, Schott Geräte GmbH, Hofheim a. Ts.
<u>HPLC-Anlage</u>	
Pumpe	Hitachi-Merck, L-6200A, Darmstadt
Autosampler	LC241, Dynatech Precision Sampling, USA
Säule	Nukleosil 100-5C 18, 10cm, CS-Chromatographie-Service, Langerwehe
Refraktometer	Differential-Refraktometer, ERC 7512, Shodex RI 71
<u>Lichtstreuapparatur</u>	
Laser	Coherent Innova/ Argonionenlaser, 514,5 nm, Leistung: 400 mW
Photomultiplier	ALV/SO-SIPD Detektionssystem ("pseudo"-Kreuzkorrelation) EMI 9130/100S B03 (Autokorrelation, SLS)
Korrelator	ALV-5000W fast version, 319 channel (multi-tau)
Goniometer	ALV/SP 125 compact goniometer, $\theta=10-155^\circ$
ALV-Programm	Software 5000/E für Windows, V.1.4.8.2 9/98, ALV-GmbH, Langen
Küvetten	optisches Spezialglas, 20 ml, Hellma

Filter Spartan 13/30, 0,2 μm , CS-Chromatographie Service GmbH,
Langerwehe

Leitfähigkeitsmeßzelle Laboratory Conductivity Meter PW9505
N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken,
Eindhoven, The Netherlands

Dosimeter E 535, Metrohm Herisau, Schweiz

3.2. *Bestimmung der Phasendiagramme*

3.2.1. Ternäre Phasendiagramme (Dreiecksdiagramme)

Es wurden Phasendiagramme bei 25 °C für unterschiedliche polare Öle aufgenommen. Wasser und LiClO_4 (0,5 M) wurden zu einer Komponente zusammengefaßt. Die verschiedenen Phasenbereiche wurden durch Titration geeigneter binärer bzw. pseudobinärer Mischungen mit jeweils der dritten Komponente bestimmt. Die Identifizierung der isotropen Einphasengebiete erfolgte visuell. Jede Probe wurde auf Anwesenheit von Flüssigkristallen durch Beobachten der Doppelbrechung mit Hilfe gekreuzter Polarisatoren überprüft. Nach jeder Titrationsstufe wurden die Proben im Wasserbad bei 25 °C aufbewahrt.

Es wurden isotherme Phasendiagramme für die Öle Furan, Thiophen, 3-Methylthiophen und 3-Methoxythiophen mit dem Tensid Lutensol[®] ON80 und für 3,4-Ethylendioxythiophen (EDT) mit dem Tensid Lutensol[®] ON110 aufgenommen.

3.2.2. Temperaturabhängige Phasendiagramme (Fischdiagramm)

Für das System EDT / (Lutensol[®] ON110 / APG24) / 0,5 M LiClO₄ wurde ein Fischdiagramm aufgenommen. Die Identifizierung der einzelnen Phasen zur Aufnahme eines pseudobinären Phasendiagramms erfolgte auch hier visuell.

Die Komponenten wurden in verschraubbare Reagenzgläsern eingewogen, die Reagenzgläser verschlossen, gut geschüttelt und in einem thermostatisierten Wasserbad aufbewahrt.

Da sich gezeigt hatte, daß das Öl bei höheren Temperaturen schneller altert (Gelb- bis Braunfärbung durch Oligomer- und Polymerbildung), wurde von niedrigeren zu höheren Temperaturen thermostatisiert und nicht - wie sonst üblich – von höheren zu tieferen. Dafür wurden die Proben zunächst gut geschüttelt und bis zur Entmischung in dem Bad stehen gelassen. Die entsprechenden Phasenanteile wurden notiert und die Ergebnisse in einem Phasendiagramm aufgetragen.

Mit Hilfe von gekreuzten Polarisatoren wurden die einzelnen Proben auf Flüssigkristalle untersucht. Das Phasendiagramm wurde für einen Temperaturbereich von 10-60 °C ermittelt.

3.3. Analytik der Mikroemulsionskomponenten

Mit Hilfe analytischer Bestimmungen der Komponenten wurde versucht, die Lage der Konoden innerhalb des Zweiphasengebiets im System EDT / Lutensol[®] ON110 / 0,5 M LiClO₄ zu ermitteln. Es wurden innerhalb des Zweiphasengebietes mehrere Proben angesetzt, die so lange bei 25 °C im Wasserbad belassen wurden, bis sich das Phasengleichgewicht eingestellt hatte. Daraufhin wurden die zwei Phasen voneinander abgetrennt und analysiert. Die Bestimmung von Wasser und Lithium erfolgte durch die Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich. Die Wassergehalte wurden durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Die Messung der Lithiumgehalte erfolgte durch ICP-OES. Zur Bestimmung der organischen

Komponenten wurde ein Teil der Phasen mit dem Laufmittelgemisch verdünnt und auf die HPLC-Anlage gegeben. Die Zusammensetzung der Probe konnte mit dem Laufmittelgemisch Acetonitril/Wasser (6:4) am besten analysiert werden.

3.4. Methoden zur Charakterisierung der Mikroemulsion

3.4.1. Dichtebestimmung

Mit Hilfe eines Pyknometers wurde die Dichte der Mikroemulsionen, die für die Berechnung der dynamischen Viskosität bekannt sein muß, ermittelt. Hierzu wurde das Pyknometer zunächst vollständig mit der zu bestimmenden Flüssigkeit gefüllt. Dieses definierte Volumen wurde ausgewogen, um die Masse der Flüssigkeit zu bestimmen. Außerdem wurden die Dichten der reinen Komponenten EDT, Elektrolyt und Lutensol[®] ON110 ermittelt.

3.4.2. Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Meßgerät der Firma Philips durchgeführt. Die Meßfrequenz lag bei ca. 1000 Hz. Zuerst mußte mit einer NaCl-Lösung bekannter Konzentration und bei konstanter Temperatur ein Zweipunkteabgleich und damit eine Kalibrierung durchgeführt werden. Anschließend konnten die Proben durch Eintauchen der Einstabmeßelektrode in die temperierbare Zelle vermessen werden. Es wurde bei einer Temperatur von 25 °C gemessen. Die Elektrode mußte nach jeder Messung sorgfältig mit destilliertem Wasser abgespült werden.

Es wurden die Proben der Tabelle 4 untersucht.

Tabelle 4: Tabelle der untersuchten Proben mit Leitfähigkeitsmessungen

Probe	Lutensol® ON110 / %	Elektrolyt / %	EDT / %
A1	17	80	3
A2	25	65	10
A3	32	50	18
A4	35	35	30
A5	34	23	43
A6	35	19	46
A7	35	15	50
A8	35	13	52
A9	34	12	54
A10	33	10	57
A11	32	8	60
A12	30	7	63
B1	23	73	4
B2	35	60	5
B3	50	45	5
B4	65	30	5

Es wurde außerdem zu einer binären Öl-Tensidmischung (60:40) des Systems EDT / Lutensol® ON110 / 0,5 M LiClO₄ mit Hilfe eines Dosimeters Elektrolyt zutitriert und dabei die Änderung der Leitfähigkeit gemessen. Gleichzeitig wurde das Durchschreiten der Mehrphasengebiete durch Trübung visuell verfolgt.

3.4.3. Viskositätsmessungen

Die kinematische Viskosität ν verschiedener Mikroemulsionen wurde mit Hilfe eines Ubbelohde-Kapillarviskosimeters bestimmt.

Mittels zweier Photodioden konnte die Durchflusszeit durch die Kapillare automatisch ermittelt werden. Die kinematische Viskosität ν ist das Produkt aus der Kapillarkonstanten K und der Auslaufzeit t_a .

$$\nu = K \cdot t_a \quad [\nu] = \text{mm}^2 \text{s}^{-1}.$$

In der kapillarkonstanten K sind alle Mess- und Geräteparameter berücksichtigt. Um diesen Kalibrierfaktor der Kapillare zu überprüfen, wurde vor der Messreihe die Viskosität von Wasser bestimmt und mit Literaturwerten verglichen.

Durch Multiplikation der kinematischen Viskosität ν mit der Dichte ρ erhält man die dynamische Viskosität η . Sie wird in mPa s angegeben.

$$\eta = \nu \cdot \rho$$

Ein thermostatisiertes Wasserbad sorgte für konstante Temperatur. Zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde jede Probe dreimal gemessen. Die Standardabweichungen der Messungen lag zwischen 0,04 % und 0,7 %.

Es wurden die Proben der Reihe A (analog der Leitfähigkeitsmessung) gemessen.

3.4.4. Dynamische Lichtstreuung

Die Experimente zur dynamischen Lichtstreuung wurden am Institut für Festkörperforschung (IFF) des Forschungszentrums Jülich an einer Anlage von ALV durchgeführt, die auf einem optischen Tisch aus den in Abbildung 14 dargestellten Komponenten aufgebaut war.

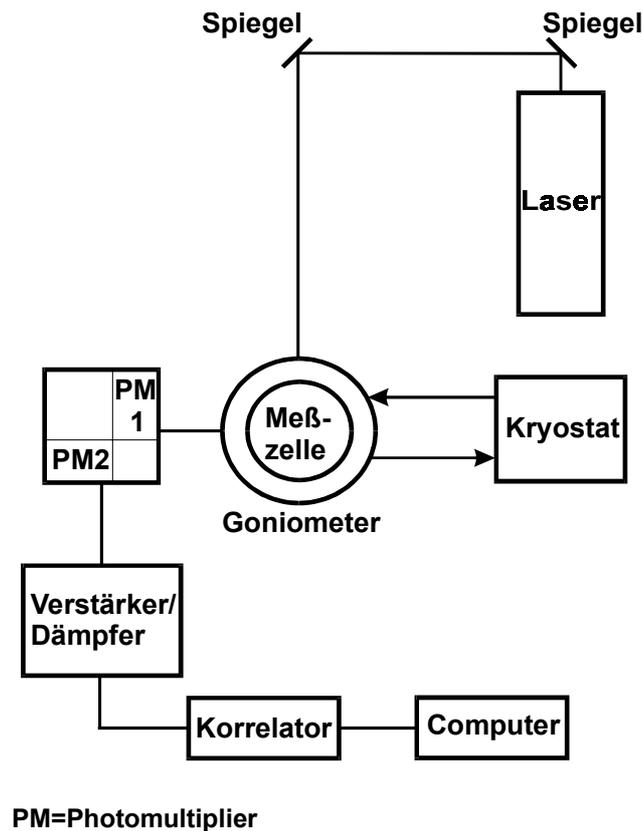


Abbildung 14: Aufbau der Lichtstreuapparatur

Die Lichtquelle war ein wassergekühlter Argonionenlaser (400 mW). Es wurde die monochromatische Strahlung der Wellenlänge 514,5 nm genutzt. Der Laserstrahl wurde durch ein Spiegel- und Linsensystem auf die Meßzelle fokussiert. Ein Toluolbad sorgte für Temperaturkonstanz in der Zelle. Toluol eignet sich als Temperierflüssigkeit besonders gut, da es etwa den gleichen Brechungsindex wie die verwendeten Küvetten besitzt. Zur Detektion der gestreuten Strahlung bei verschiedenen Winkeln war die Anlage mit einem Goniometer ausgestattet, das die manuelle und automatische Wahl des Winkels mittels eines Stufenmotors ermöglichte. Der Photomultiplier (Pseudo-Kreuzkorrelation) detektiert das gestreute Licht der Probe und wandelt es in elektrische Pulse um, die an einen Korrelator weitergegeben werden. Dieser berechnet die Autokorrelationsfunktion. Über einen angeschlossenen Computer, der über das Softwareprogramm der Firma ALV verfügt, kann die Anlage gesteuert, die aktuelle Messung verfolgt und die Auswertung vorgenommen werden. Die Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt.

3.4.4.1. Probenvorbereitung

Die verwendete Küvette wurde vor der Probenpräparation mit frisch destilliertem Aceton mindestens 30 min durchspült und anschließend im Trockenschrank getrocknet. Mit einer Einmal-PE-Spritze wurden etwa 4 ml der zuvor hergestellten Mikroemulsion aus dem Vorratsglas entnommen. Die Spritzenkanüle wurde durch einen Mikrofilter ersetzt, durch den die Probe langsam herausgedrückt wurde, um Staubpartikel zu entfernen. Die ersten 10 Tropfen der Lösung wurden verworfen. 2-3 ml der Mikroemulsion wurden in die Küvette getropft, diese wurde mit einem Deckel verschlossen. Mit einem Methylacetat getränkten Photopapier wurde die Küvette von außen intensiv von Staub und Fettspuren gereinigt und anschließend in den Probenhalter der DLS-Anlage eingesetzt. Zur Thermostatisierung diente ein Toluolbad. Während die Probe thermostatisierte, konnten am steuernden Computer die Meßoptionen eingestellt werden. Dann konnte die Messung gestartet werden.

3.4.4.2. Datenanalyse

Die Datenanalyse der experimentell erhaltenen Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(q, \tau)$ wurde nach zwei unterschiedlichen Methoden durchgeführt.

1. Inverse Laplace Transformation mit Hilfe des CONTIN 2DP Programms, die in der ALV-Software 5000/E zur Verfügung gestellt wird.

Es wird ein nichtlineares Fitmodell der folgenden Form verwendet

$$g^{(2)}(q, \tau) - 1 = \left(\int_{\Gamma_{\min}}^{\Gamma_{\max}} e^{-(\Gamma \tau)} w(\Gamma) d\Gamma \right)^2.$$

2. nichtlineare Kurvenanpassung mit Hilfe des Origin Programms (Microcal Origin 5.0) der folgenden Form

$$g^{(2)}(q, \tau) - 1 = \sum (e^{-(\Gamma_i \tau)^{\beta_i}})^2.$$

Es handelt sich hierbei um die sogenannte Kohlrausch-Williams-Watts-Exponentialfunktion (KWW).

Sie wurde verwendet, um die Ergebnisse der CONTIN-Auswertung hinsichtlich ihrer Güte zu überprüfen. Die Zahl der Exponentialfunktionen und die Eingangsparameter für den Fit orientierte sich dabei an den Verteilungen, die durch die inverse Laplace-Transformation erhalten worden waren.

Es wurden Proben der Tabelle 5 untersucht.

Tabelle 5: Tabelle der untersuchten Proben mit Dynamischer Lichtstreuung

Probe	Lutensol[®] ON110 / %	Elektrolyt / %	EDT / %
C1	17	80	3
C2=D1	25	65	10
C3	32	50	18
C4	35	35	30
C5	34	23	43
C6	35	15	50
D2=E1	30	65	5
D3	35	65	0
25/75	25	75	0
E2	35	60	5
E3	50	45	5
E4	65	30	5

3.5. Polymerisation von 3-Methoxythiophen aus einem Flüssigkristall

Zur Polymerisation aus einem Flüssigkristall wurde die Probe folgender Zusammensetzung verwendet: 18 % 3-Methoxythiophen, 35 % Lutensol[®] ON80, 47 % Wasser/LiClO₄ (0,5 M). Sie befindet sich bei 25 °C genau innerhalb des flüssigkristallinen Bereichs und zeigte auch bei Temperaturenniedrigung keine Aufspaltung. Bei höheren Temperaturen (> 40 °C) jedoch ist sie einphasig und optisch isotrop, d.h. eine Mikroemulsion.

Die Probe wurde für die Polymerisation folgendermaßen vorbereitet: Sie wurde zuerst so weit erwärmt, daß sie oberhalb des flüssigkristallinen Bereichs lag. Dann wurde die Arbeitselektrode, ein Platinblech oder eine Platindrahtschleife, kurz in flüssigen Stickstoff und anschließend schnell in die Mikroemulsion getaucht. Daraufhin wurde die Elektrode in die Meßzelle eingesetzt. Als Elektrolytlösung wurde eine ca. 10 °C kalte Lithiumperchloratlösung verwendet, um die Auflösung des Flüssigkristalls zu unterdrücken. Die Bezugselektrode war eine Haber-Luggin-Kapillare, eine Quecksilber/Quecksilbersulfat Elektrode mit einem Standardelektrodenpotential von 0,66 V. Als Gegenelektrode wurde ein Platinblech verwendet. Die während der Polymerisation fließenden Ströme wurden über einen Zeitraum von 600 s aufgenommen [104].

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. *Phasenverhalten der polaren Öle*

Zur Entwicklung von Mikroemulsionen mit hohen Gehalten an elektropolymerisierbaren Ölen wurde das Phasenverhalten der polaren aromatischen heterozyklischen Verbindungen Thiophen, Furan, 3-Methylthiophen, 3-Methoxythiophen und 3,4-Ethylendioxythiophen (EDT) in ternären Mischungen mit nichtionischen Tensiden und einer Elektrolytlösung (0,5 M LiClO₄) untersucht.

Für die Vorauswahl wurden zunächst Tenside mit einem HLB-Wert von 9 bis 18 für Thiophen als Ölkomponente getestet. Dabei wurden für die hydrophoberen Tensiden (HLB 9-11) keine Dreiphasen- oder Einphasengebiete gefunden, während für hydrophilere Tenside bei niedrigen Temperaturen drei koexistierende optisch isotrope Phasen erhalten wurden. Daraus konnte geschlossen werden, daß man sich bei allen Tensiden immer oberhalb des Kahlweit-"Fisches" befand. Dies stand zunächst allerdings im Gegensatz zu den Erkenntnissen aus den Verhältnissen der Phasenvolumina, die anscheinend eine bessere Löslichkeit des Tensides in der Wasserphase ergaben, d.h. das Volumen der Wasserphase war oberhalb des Fisches, anders als für alkanhaltige Systeme, bei $\alpha = 50 \%$ größer als das der Ölphase. Zur Klärung dieses scheinbaren Widerspruchs und zur Bestimmung der Existenzbereiche der Mikroemulsion in den oben genannten Systemen wurden isotherme Phasendiagramme bei 25 °C aufgenommen.

4.1.1. Phasendiagramme von Thiophen und Furan

Aus den Vorversuchen hatte sich das Alkylpolyethoxylat Lutensol[®] ON80, das einen HLB-Wert von 14 besitzt und damit sehr hydrophil ist, als geeignet für die Mikroemulsionsbildung mit Thiophen erwiesen. Bei diesem Tensid handelt es sich um

ein technisch hergestelltes Umsetzungsprodukt des C₁₀-Oxoalkohols mit Ethylenoxid. Auch Furan konnte mit Hilfe von Lutensol® ON80 in hohen Konzentrationen in 0,5 M LiClO₄-Lösung solubilisiert werden.

Die beiden aromatischen Öle unterscheiden sich durch das Heteroatom im Fünfring. Thiophen besitzt zudem eine höhere Dichte als Wasser ($\rho=1,065 \text{ g cm}^{-3}$), Furan eine geringere ($\rho=0,95 \text{ g cm}^{-3}$). Dies hat Konsequenzen für die Abfolge der Phasen innerhalb der Mehrphasengebiete. Für die thiophenhaltigen Lösungen ist die Ölphase bei 25 °C diejenige mit der höheren Dichte, d.h. sie ist die untere Phase in den zur Untersuchung verwendeten Reagenzgläsern. Bei der furanhaltigen Mikroemulsion ist es umgekehrt. Wie man an den Abbildungen 15 und 16 erkennen kann, unterscheidet sich das isotherme Phasenverhalten der beiden polaren Öle nicht wesentlich voneinander.

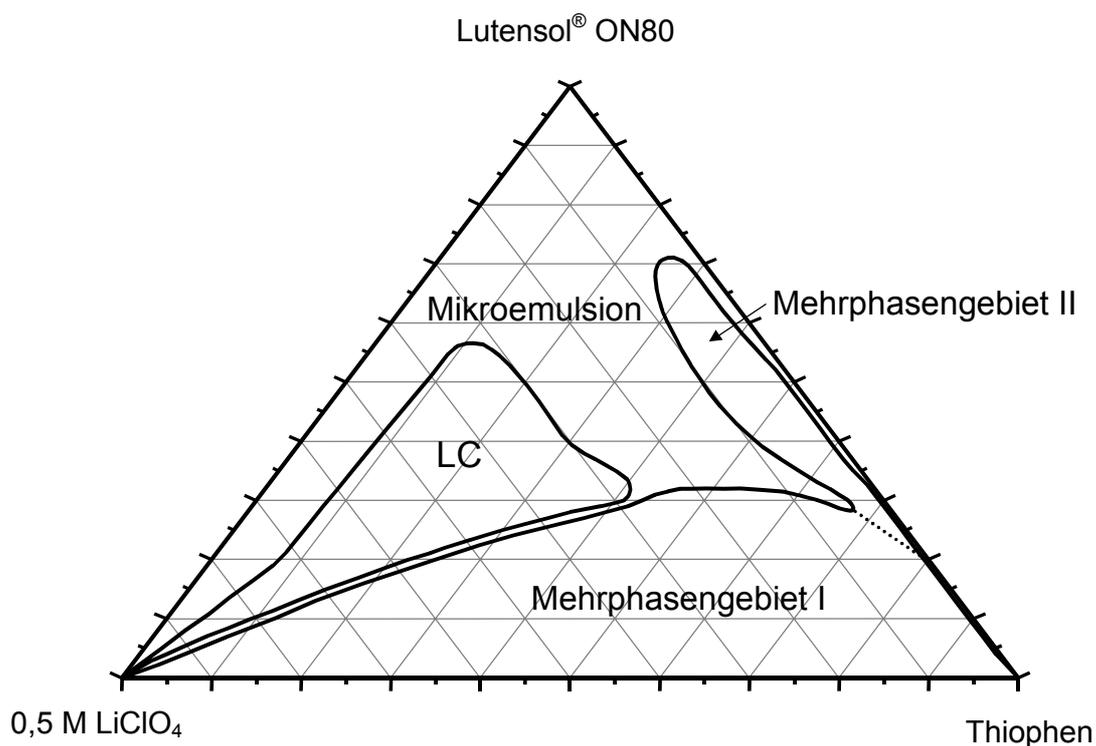


Abbildung 15: Isothermes Phasendiagramm des Systems Thiophen / Lutensol® ON80 / 0,5 M LiClO₄ bei 25 °C

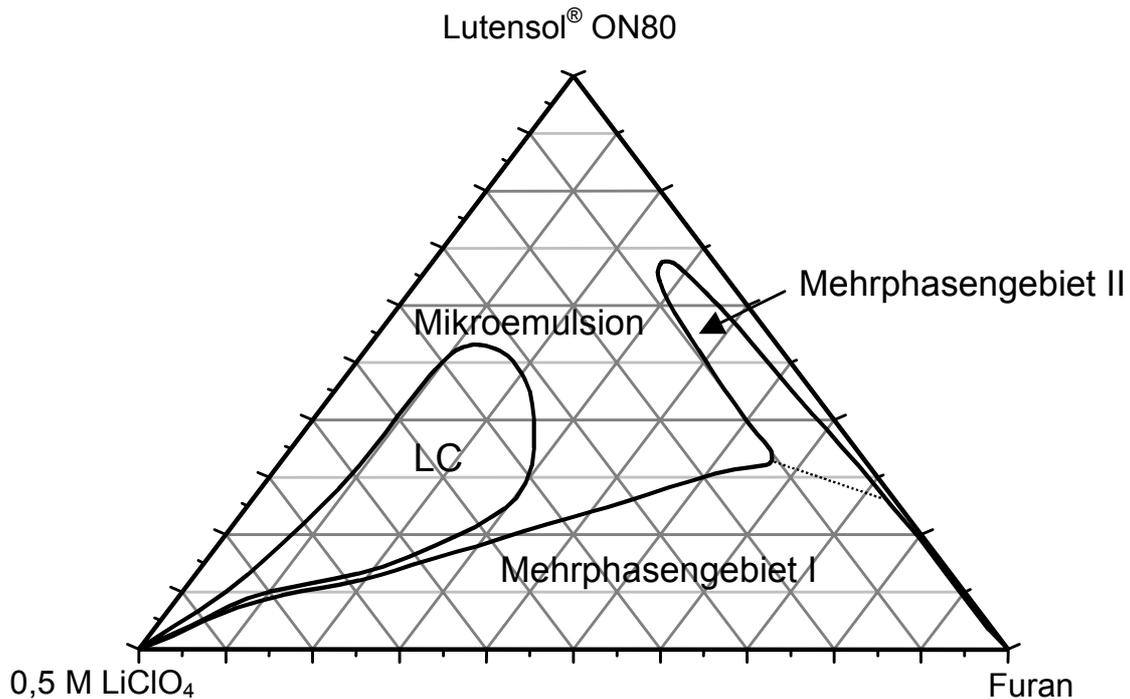


Abbildung 16: Isothermes Phasendiagramm des Systems Furan / Lutensol® ON80 / 0,5 M LiClO₄ bei 25 °C

Eine große Mischungslücke besteht zwischen dem jeweiligen Öl und der Elektrolytlösung. Der untere Teil des Mehrphasengebiets (MPG I) konnte gemäß der Aufspaltung der Phasen als Zweiphasengebiet identifiziert werden. Das Mehrphasengebiet II zeigte dagegen keine eindeutige Aufspaltung. In allen Bereichen von MPG II erhält man einen Tropfen am Boden des Reagenzglas und einen großen Überstand. Beide Teile des Mehrphasengebietes scheinen unterschiedlicher Natur zu sein. Somit muß zwischen beiden ein Einphasengebiet oder ein Dreiphasengebiet liegen, das jedoch trotz vielfacher Versuche und engen Konzentrationsrastern weder durch Ansetzen individueller Proben noch durch Titration ermittelt werden konnte. Vermutlich ist es sehr schmal.

Auffällig und ungewöhnlich ist auch die Lage der Flüssigkristalle. Bei den meisten in der Literatur beschriebenen Systemen entsteht ein Flüssigkristall schon aus der binären Mischung von Wasser bzw. Elektrolyt und Tensid. In diesem Fall jedoch wird der Flüssigkristall erst bei einer bestimmten Menge an Öl gebildet. Das bedeutet, daß das Öl strukturbildend wirkt.

4.1.2. Phasendiagramme von 3-Methylthiophen und 3-Methoxythiophen

Wird in der 3-Position des Thiophenrings das Proton durch eine Methylgruppe bzw. eine Methoxygruppe substituiert, so erhält man das 3-Methylthiophen bzw. das 3-Methoxythiophen. Vergleicht man die zum Thiophensystem analogen Phasendiagramme (Abbildungen 17 und 18), so kann man bei beiden Substanzen ebenfalls ein Mehrphasengebiet und das Auftreten von Flüssigkristallen finden.

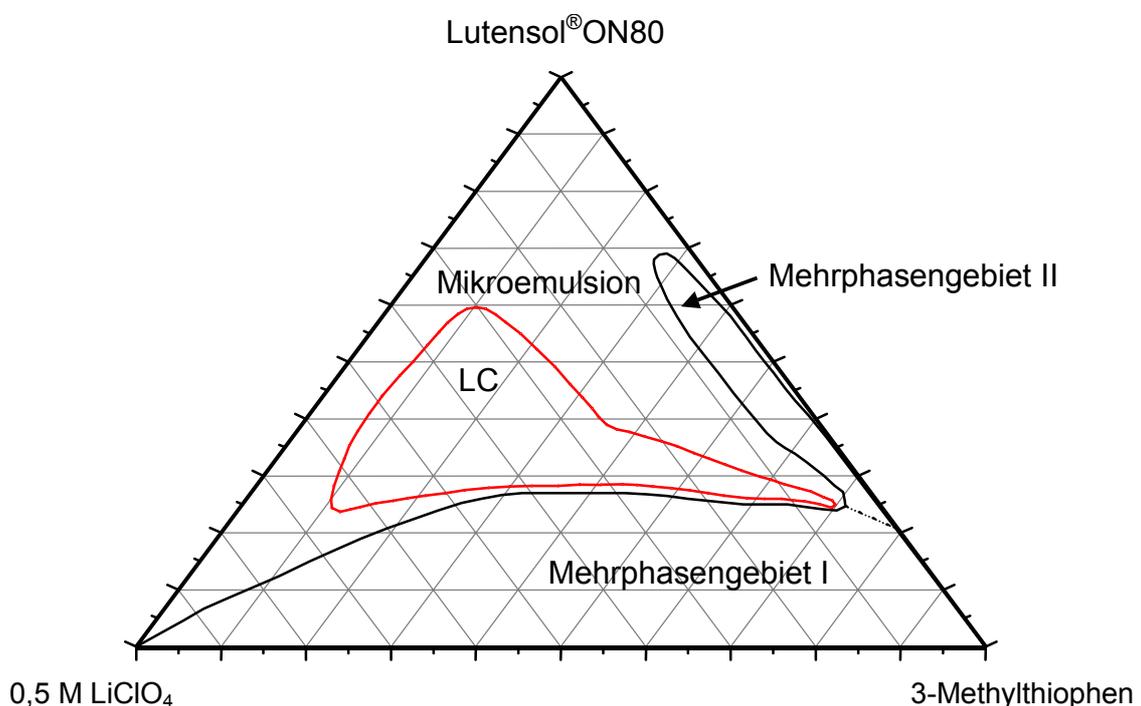


Abbildung 17: Isothermes Phasendiagramm des Systems 3-Methylthiophen / Lutensol® ON80 / 0,5 M LiClO₄ bei 25 °C

Durch die Substitution in 3-Position wird das System offensichtlich gestört. Die Flüssigkristalle bei niedrigen Konzentrationen verschwinden. Allerdings erhält man für 3-Methylthiophen im Vergleich zum Thiophen bei hohen Ölgehalten eine größere Ausdehnung des flüssigkristallinen Bereichs (Abbildung 17).

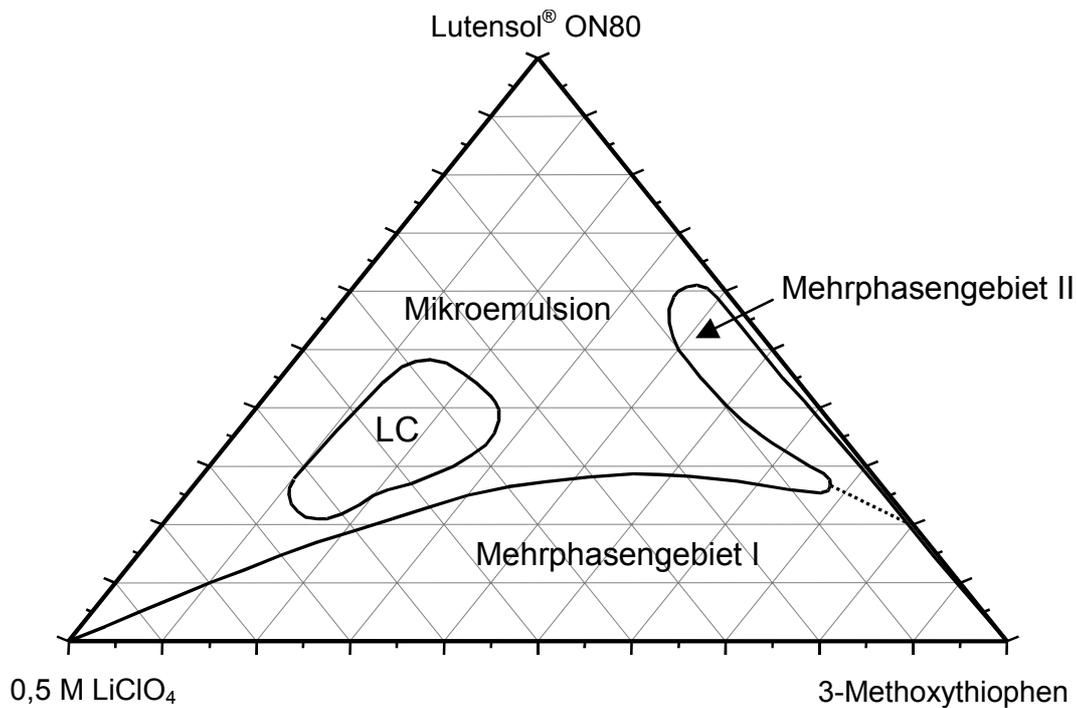


Abbildung 18: Isothermes Phasendiagramm des Systems 3-Methoxythiophen / Lutensol® ON80 / 0,5 M LiClO₄ bei 25 °C, LC: flüssigkristalliner Bereich

Im Falle des 3-Methoxythiophens (Abbildung 18) ist der flüssigkristalline Bereich wesentlich kleiner. Offensichtlich wird durch den voluminösen Substituenten das System stärker gestört.

Der mehrphasige Bereich ist von Form und Lage her ähnlich demjenigen bei Thiophen und Furan. Auch für 3-Methylthiophen und 3-Methoxythiophen konnte kein Einphasen- oder Mehrphasengebiet zwischen MPG I und MPG II gefunden werden. Die Aufspaltung in den beiden mehrphasigen Bereichen war ähnlich wie bei Thiophen und Furan.

4.1.3. Phasendiagramm von 3,4-Ethylendioxythiophen (EDT)

Das ternäre Phasendiagramm, das in Abbildung 19 dargestellt ist, zeigt das Phasenverhalten des Systems EDT/Lutensol® ON110/Elektrolyt bei 25 °C.

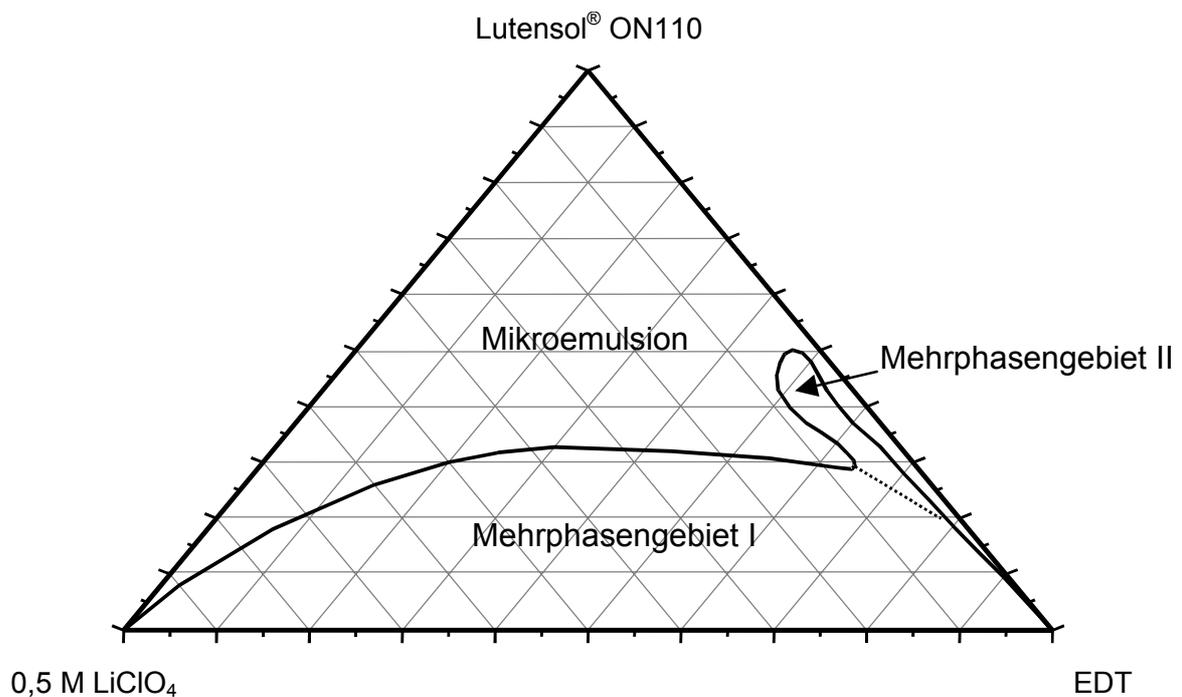


Abbildung 19: Isothermes Phasendiagramm des Systems EDT / Lutensol® ON110 / 0,5 M LiClO₄ bei 25 °C

Das EDT ist wesentlich polarer als die bisher beschriebenen Verbindungen. Insofern muß auch ein hydrophileres Tensid (HLB=15) verwendet werden, um eine Mikroemulsion bilden zu können. Das Phasenverhalten ähnelt allerdings wiederum dem der vorher beschriebenen Systeme. Wie zu erwarten erhält man eine Mischungslücke des binären Systems Öl/Elektrolyt. Erst bei einer bestimmten Konzentration an Tensid wird die Mikroemulsion gebildet, die über einen großen Konzentrationsbereich stabil ist. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Ölen tritt im Phasendiagramm des EDT kein flüssigkristallines Gebiet auf. Der größere polare Substituent scheint stark strukturbrechend auf Flüssigkristalle zu wirken, was wohl auf die sterische Hinderung durch den starren Substituenten zurückzuführen ist. Da jetzt zwei Positionen des Rings substituiert sind, ist der Einfluß dieses Effektes größer als bei Thiophen (kein Substituent), 3-Methylthiophen, 3-Methoxythiophen (jeweils ein Substituent).

Eine Möglichkeit, mehr über die Mehrphasengebiete (MPG) zu erfahren, besteht in der Bestimmung der Konoden mit Hilfe analytischer Verfahren. Für MPG II war dies allerdings nicht möglich, da eine der Phasen stets nur in sehr kleiner Menge vorhanden war. Für das Mehrphasengebiet I wurden zunächst von den in Abbildung 20 eingezeichneten Proben 1-4 Analysen bezüglich des Wasser- und Lithiumgehalts

durchgeführt. Die Ergebnisse für die Proben 1-4 sowie zum Vergleich die Analyse der einphasigen Probe 5 sind in Tabelle 6 aufgelistet. In der Regel wird bei der Aufnahme von Phasendiagrammen ein bestimmter Elektrolytgehalt vorgegeben. Diesen Wert bezeichnet man als ε , er gibt den Massenanteil des Salzes in der binären Mischung Salz/Wasser an. ε ist in der Tabelle der charakteristische Wert für die Li-Analyse.

Tabelle 6: Darstellung der Wasser- und Li- Analysen für die Proben 1-5

Probe	Gesamtgehalt der Probe			Analyse von	
	EDT / %	Lutensol® ON110 / %	Elektrolyt / %	Wasser / %	Li ε / %
1 obere Phase	65	20	15	64	0,327
1 untere Phase				2	0,500
2 obere Phase	25	25	50	59	0,375
2 untere Phase				2	0,478
3 obere Phase	50	25	25	51	0,370
3 untere Phase				2	0,443
4 obere Phase	50	30	20	30	0,370
4 untere Phase				3	0,443
5 einphasig	50	35	15	15	0,381

Die analytischen Daten zeigen, daß die ölreichen (unteren) Phasen sehr wenig Wasser enthalten. Die Werte von 2-3 % decken sich mit den durch Titration bestimmten Phasengrenzen. Aus der Analyse des Lithiums geht hervor, daß für die Konzentration der ölreichen Phase höhere Werte gefunden werden, als dies der Zusammensetzung der Elektrolytlösung entspricht. Offensichtlich löst sich auch etwas Litiumperchlorat im Öl und die Elektrolytlösung kann nicht mehr exakt als Pseudokomponente aufgefaßt werden. Als Folge lassen sich auch keine Konoden innerhalb des Phasendiagramms ermitteln. Orientierende Messungen der EDT- und der Tensidkonzentration mittels HPLC ergaben, daß die Proben etwa in Richtung der gestrichelten Linien in Abbildung 20 aufspalten. Das Tensid befindet sich überwiegend in der wäßrigen Phase. Aber auch in der Ölphase ist der Tensidgehalt sehr hoch [105]. Dieses Verhalten entspricht nicht dem alkanhaltiger Systeme, die bikontinuierliche Mikroemulsionen bilden.

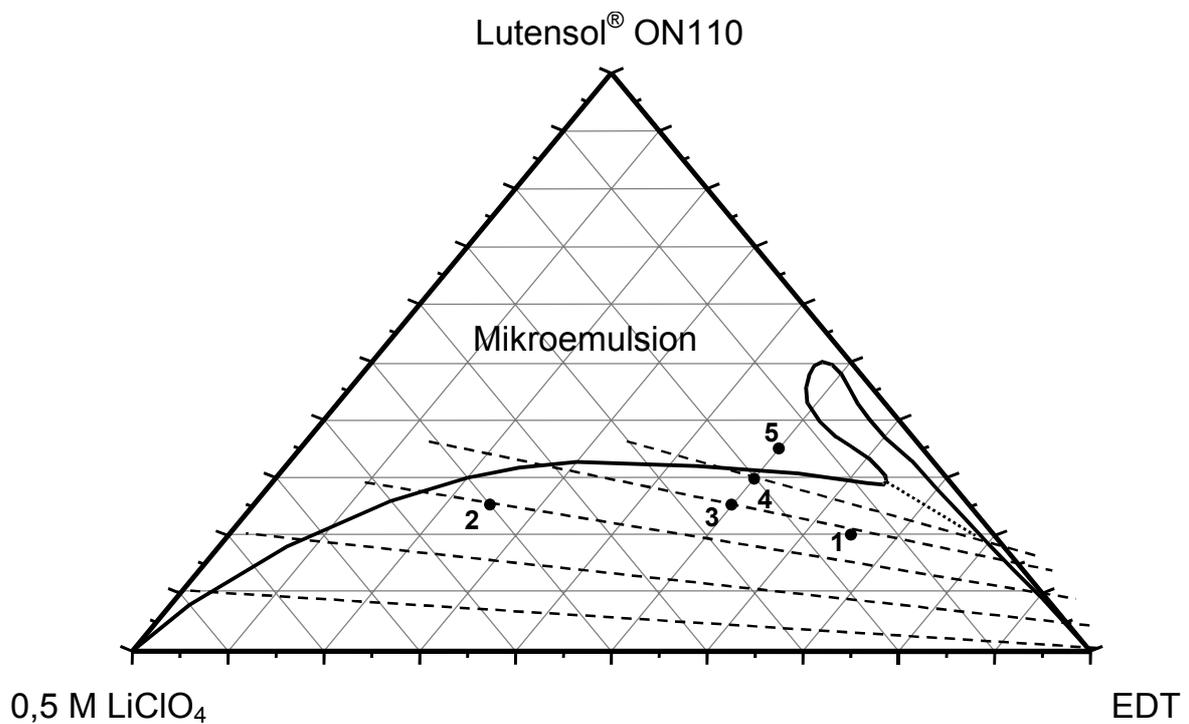


Abbildung 20: Verlauf der Konoden, Bestimmung mittels HPLC-, Li⁺- und Wasseranalysen

Das Phasenverhalten am Übergang zwischen den Mehrphasengebieten konnte auch mit dieser Methode nicht ermittelt werden. Etwa im Bereich der punktierten Linie in Abbildung 20 ändert sich das Erscheinungsbild der Aufspaltung. Es wurde mit Hilfe eines reinen Produkts C₁₀E₈ die Ausdehnung des zweiten Mehrphasengebietes am Thiophensystem überprüft, indem zwei binäre Mischungen Reintensid/Thiophen mit Elektrolytlösungen titriert wurden (Linie 1 und 2). In Abbildung 21 sind die Phasengrenzen des Systems mit dem technischen Tensid gestrichelt eingezeichnet.

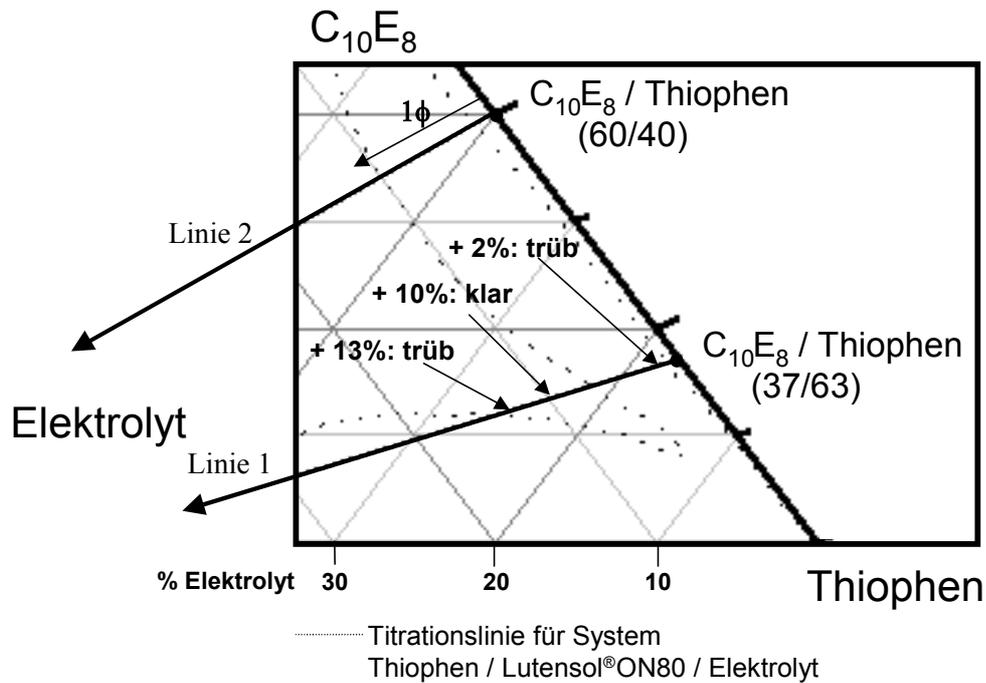


Abbildung 21: Titrationsverläufe von binären Mischungen Thiophen / $C_{10}E_8$ durch Zugabe von 0,5 M $LiClO_4$ -Lösung (Elektrolyt)

Es konnte festgestellt werden, daß Mehrphasengebiet II auch in dem System mit dem reinen Tensid vorhanden ist und entlang Linie 1 ähnliche Ausdehnung hat wie das des technischen Produkts. Bei höheren Tensidgehalten (60 %) jedoch wird entlang der Titrationslinie 2 kein mehrphasiger Bereich durchschritten. Unreinheiten des technischen Tensids scheinen nicht die Ursache für das Auftreten von Mehrphasengebiet II zu sein.

4.1.4. Temperaturabhängiges Phasendiagramm

Um zu prüfen, ob sich die ternären Mischungen von EDT, Lutensol ON110[®] und Elektrolyt ähnlich verhalten wie alkanhaltige Systeme, wurde unter Zusatz des sehr hydrophilen Tensides APG 24 ein Fischdiagramm aufgenommen (Abbildung 22). Bei APG 24 handelt es sich um ein technisches Alkylpolyglucosid mit einer Kettenlänge von C_{12} und C_{14} , das durchschnittlich 1,3 Glucoseeinheiten aufweist. Für das Phasendiagramm wurden 30 % des Lutensol[®] ON110 durch APG 24 ersetzt.

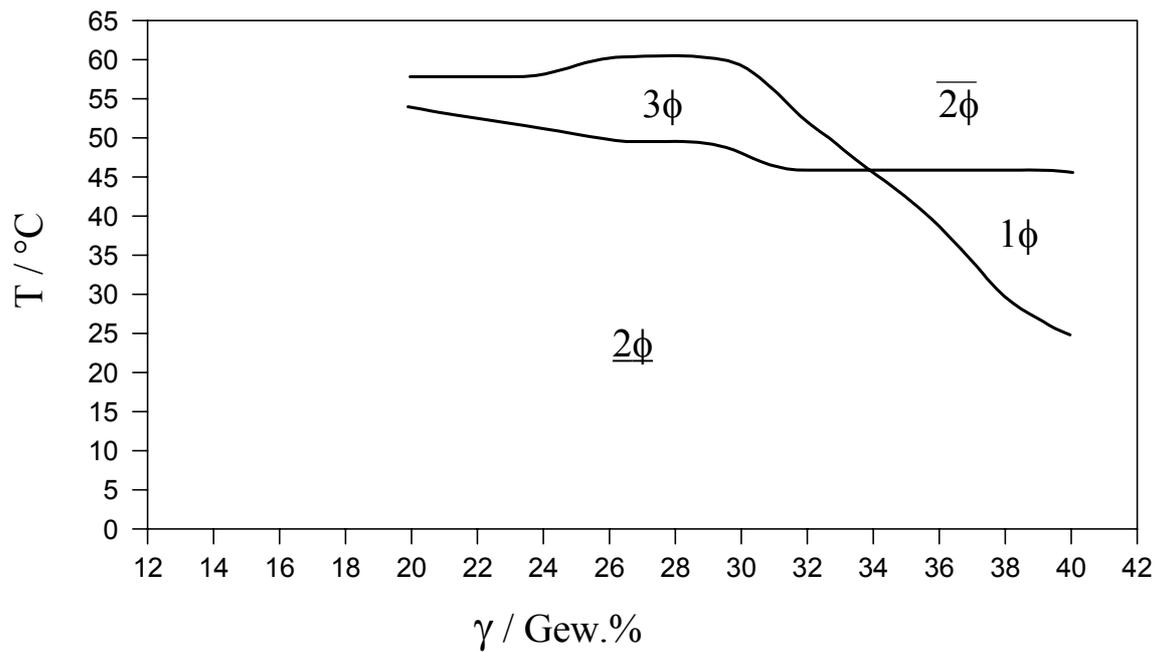


Abbildung 22: Kahlweit-"Fisch" des Systems EDT / Lutensol[®] ON110, APG 24 (70/30) / 0,5 M LiClO₄

Das Phasendiagramm zeigt das typische Phasenverhalten nichtionischer Tenside. Der Knotenpunkt befindet sich bei $\tilde{T} = 47^\circ\text{C}$ und einem Tensidgehalt $\tilde{\gamma}$ von etwa 33,7 %. Es treten auch über einen größeren Temperaturbereich keine Flüssigkristalle auf. Man kann aber erkennen, daß für die Mikroemulsionsbildung ebenso wie beim Lutensol[®] ON110 relativ große Tensidmengen erforderlich sind.

4.2. Charakterisierung der Mikroemulsion

EDT / Lutensol[®] ON110 / Elektrolyt

4.2.1. Leitfähigkeit

4.2.1.1. Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit

Die Messung der Leitfähigkeit kann einen wichtigen Beitrag zur Strukturaufklärung von Mikroemulsionen leisten. Mit ihrer Hilfe ist es möglich zu erkennen, ob Wasser als kontinuierliche Phase vorliegt. Im Bereich der O/W-Mikroemulsion und bei Vorliegen einer bikontinuierlichen Struktur ist die Leitfähigkeit deutlich höher als für eine W/O-Mikroemulsion. Mit zunehmender Annäherung an den ölreichen Bereich sinkt die Leitfähigkeit kontinuierlich, am Übergang vom bikontinuierlichen in den W/O-Bereich weist die Leitfähigkeitskurve einen Sprung um mehrere Größenordnungen auf [106,107].

In Abbildung 23 sind diejenigen Proben im Phasendiagramm gekennzeichnet, deren Leitfähigkeit bestimmt wurde. Es wurden zwei unterschiedliche Meßreihen aufgenommen.

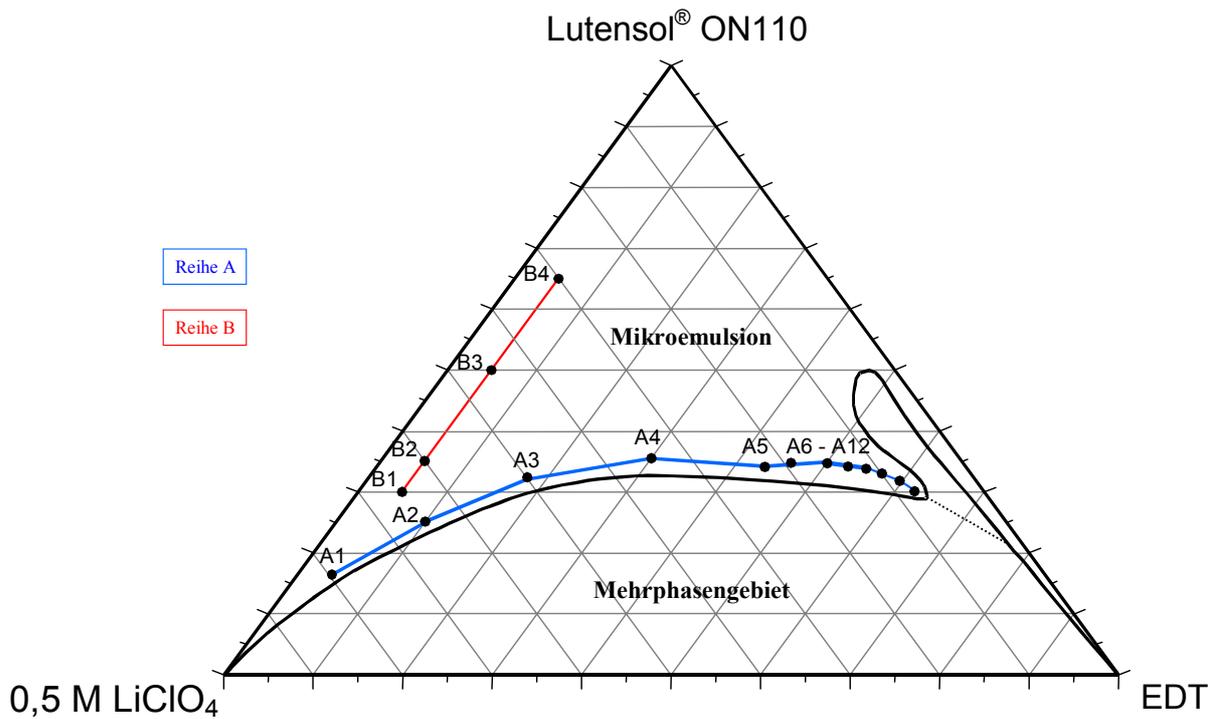


Abbildung 23: Isothermes Phasendiagramm, dargestellt sind die mit der Leitfähigkeitsmessung untersuchten Reihen

Bei Reihe A handelt es sich um Proben, die entlang des Mehrphasengebiets lagen. Reihe B umfaßt Proben mit einem konstanten Gesamtölgehalt von 5 %. Die Leitfähigkeit der binären Mischung Elektrolyt/Tensid (65/35) ist ebenfalls eingezeichnet (Dreieck). Mit Zunahme des Ölgehalts α in der pseudo-binären Mischung EDT/Elektrolyt ist bei beiden Meßreihen ein Absinken der Leitfähigkeit zu beobachten (Abbildung 24).

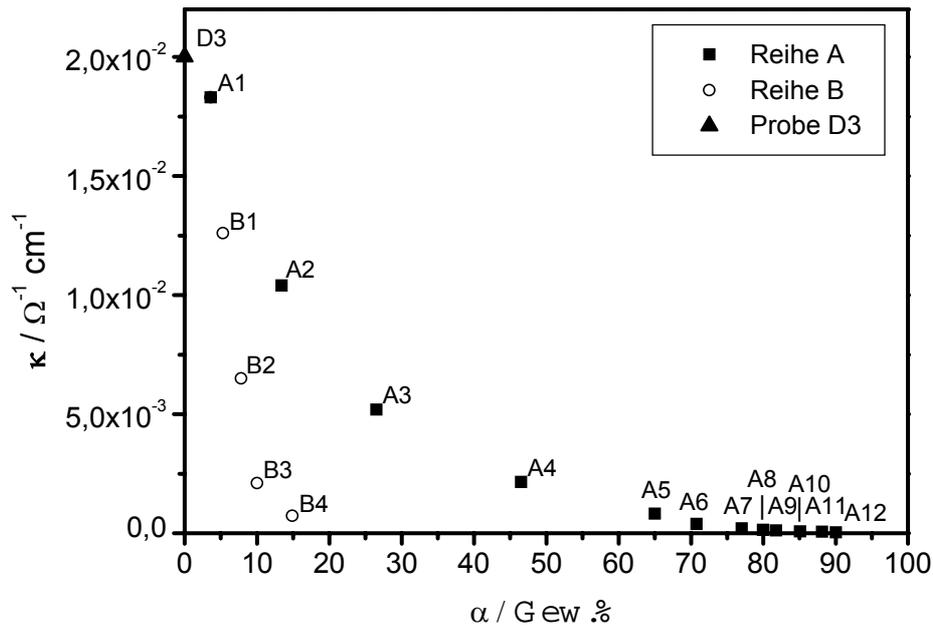


Abbildung 24: Spezifische Leitfähigkeiten der Proben A1-A12 (Reihe A), B1-B4 (Reihe B) und der Probe D3 des Systems EDT / Lutensol[®] ON110 / 0,5 M LiClO₄
 α =Anteil des Öls in der binären Mischung Öl/Wasser

In Reihe B fällt die Leitfähigkeit schnell mit abnehmendem Elektrolytgehalt, d.h. steigendem α , in der Reihe A sinkt die Leitfähigkeit mit zunehmendem Ölgehalt auch kontinuierlich, jedoch langsamer.

4.2.1.2. Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit

Für die Äquivalentleitfähigkeit gilt nach Gleichung [8] $\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa}{c_m}$.

Mit $c_m = \frac{c_w}{M(\text{LiClO}_4)}$ und $c_w = \phi_{\text{el}} \cdot \rho_{\text{el}} \cdot \frac{m(\text{LiClO}_4)}{m_{\text{el}}}$

erhält man daraus für die Äquivalentleitfähigkeit der wässrigen Phase

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa \cdot M(\text{LiClO}_4) \cdot m_{\text{el}}}{\phi_{\text{el}} \cdot \rho_{\text{el}} \cdot m(\text{LiClO}_4)}$$

mit c_w : Massenkonzentration

c_m : molare Konzentration

$$\phi_{el} = \frac{V_{el}}{V_{gesamt}}$$

Der Volumenbruch der Elektrolytlösung wurde aus den Massenbrüchen unter Annahme eines additiven Verhaltens der Komponenten berechnet, ebenso wurden die Dichten der Proben anteilig aus den Massenverhältnissen der Substanzen ermittelt und mit den experimentell bestimmten Werten verglichen. Dies ist in Tabelle 7 dargestellt. Die Abweichungen zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Dichten liegen unter 1 %, nur die hochviskosen tensidreichen Proben (Proben B2-B4) weichen stärker ab (1-2 %).

Tabelle 7: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Dichten mit Abweichungen

Probe	EDT / %	Lutensol® ON110 / %	Elektrolyt / %	ϕ_{el}	$\rho(\text{Probe})_{avg}$ / g cm ⁻³	$\rho(\text{Probe})_{exp}$ / g cm ⁻³	$\Delta\rho$ / %
A1	3	17	80	80,609	1,038	1,045	0,680
A2	10	25	65	66,596	1,060	1,065	0,498
A3	18	32	50	52,227	1,085	1,090	0,501
A4	30	35	35	37,648	1,122	1,121	-0,045
A5	43	34	23	25,561	1,161	1,157	-0,378
A6	46	35	19	21,280	1,171	1,164	-0,569
A7	50	35	15	16,975	1,183	1,177	-0,501
A8	52	35	13	14,788	1,189	1,180	-0,766
A9	54	34	12	13,722	1,195	1,185	-0,856
A10	57	33	10	11,525	1,204	1,195	-0,779
A11	60	32	8	9,294	1,213	1,203	-0,871
A12	63	30	7	8,197	1,223	1,213	-0,792
B1	4	23	73	73,744	1,041	1,049	0,697
B2	5	35	60	60,781	1,045	1,057	1,153
B3	5	50	45	45,613	1,045	1,062	1,539
B4	5	65	30	30,427	1,046	1,068	2,051

Die Abweichungen liegen somit innerhalb der Meßgenauigkeit und führen demnach nicht zu einer wesentlichen Verfälschung des in Abbildung 25 gezeigten

Zusammenhangs zwischen der Äquivalentleitfähigkeit und dem Volumenbruch ϕ_{el} der Elektrolytlösung.

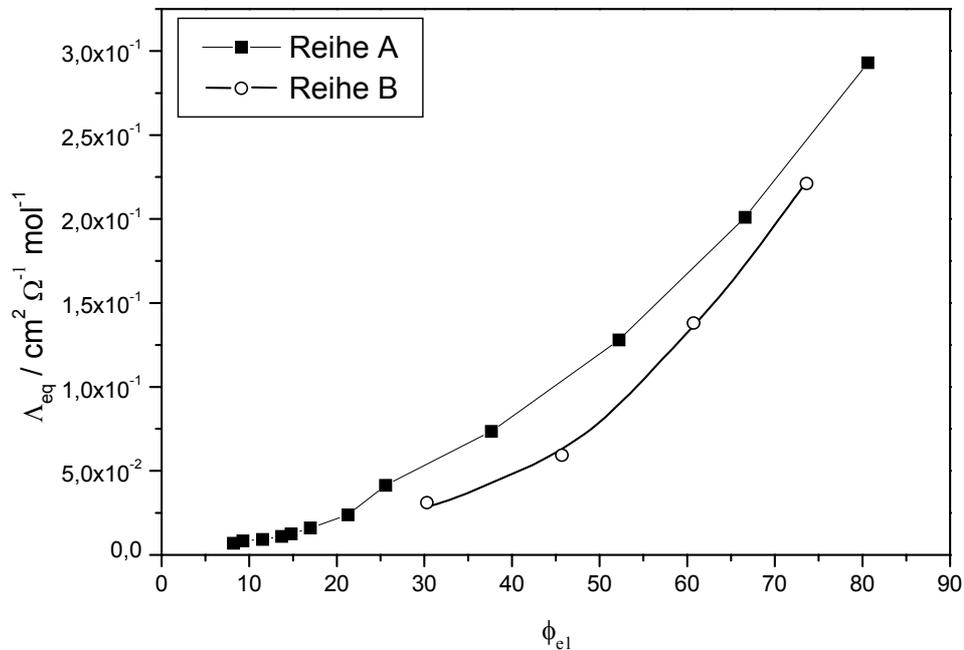


Abbildung 25: Darstellung der Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit vom Volumenbruch des Elektrolyten ϕ_{el}

Geht man davon aus, daß die Elektrolytionen ungehindert in der Lösung, die außerdem Öl und Tensid enthält, wandern können, so sollte die Äquivalentleitfähigkeit konstant bleiben. Abweichungen vom idealen Verlauf sind auf Wechselwirkungen der Ionen mit dem umgebenden Medium zurückzuführen. Wie in Abbildung 25 zu erkennen ist, weichen beide Kurven stark vom idealen Verlauf ab und sinken über mehrere Größenordnungen. Also sind die Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern und den organischen Komponenten beträchtlich und nicht zu vernachlässigen. Allerdings zeigt sich in beiden Fällen kein Sprung in der Leitfähigkeitskurve. Die Leitfähigkeit der Probe A12 ist außerdem mit $2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ immer noch sehr hoch. Sie liegt etwa um zwei Größenordnungen oberhalb derjenigen eines Gemisches EDT / Lutensol® ON110 / Elektrolyt (59,2 %, 39,4 %, 1,4 %), das eine Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ hat. Dies zeigt, daß innerhalb der Reihe A kein Übergang zum W/O-

Bereich zu finden ist. Allerdings ist mit dieser Messung nicht festzustellen, ob ein Übergang in den bikontinuierlichen Bereich stattgefunden hat.

4.2.1.3. Titration einer binären Öl-Tensidmischung

Um das Verhalten der Leitfähigkeit auf der ölreichen Seite des Mehrphasengebiets II zu ermitteln, wurde zu der binären Mischung EDT/Lutensol[®] ON110 (60/40) mit Hilfe eines Dosimeters Elektrolyt titriert. Der Titrationsverlauf ist in Abbildung 26 gezeigt.

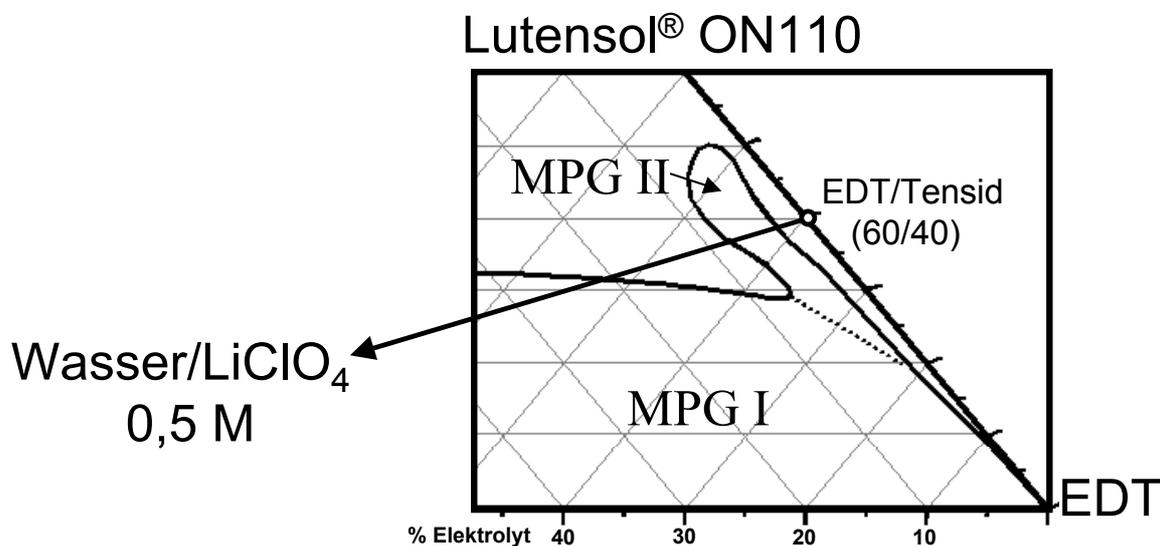


Abbildung 26: Titrationsverlauf ausgehend von einer binären Mischung EDT / Lutensol[®] ON110 (60/40) durch Zugabe von 0,5 M LiClO₄-Lösung (Elektrolyt)

Gleichzeitig wurde die Leitfähigkeit des Systems gemessen. Sie betrug für die binäre Mischung $7 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Änderung der Leitfähigkeit ist in Abbildung 27 dargestellt.

Wie zu erwarten, steigt die Leitfähigkeit mit zunehmendem Elektrolytgehalt kontinuierlich an. Bei der Titration werden verschiedene Phasenbereiche durchlaufen. Die binäre Mischung Öl/Tensid ist einphasig. Schon nach geringer Zugabe Elektrolyt (ca. 2 %) befindet man sich im Mehrphasengebiet II, was sich an der Trübung der Probe zeigt. Die Leitfähigkeit nimmt jetzt stärker zu, als zu Beginn der Messung. Oberhalb von 8 % Elektrolyt wird dann das klare Mikroemulsionsgebiet (1 ϕ) erreicht.

Die Leitfähigkeit steigt mit weiterer Zunahme des Elektrolytgehaltes an, oberhalb von 13 % Elektrolyt wird dieser Anstieg wesentlich steiler als zuvor.

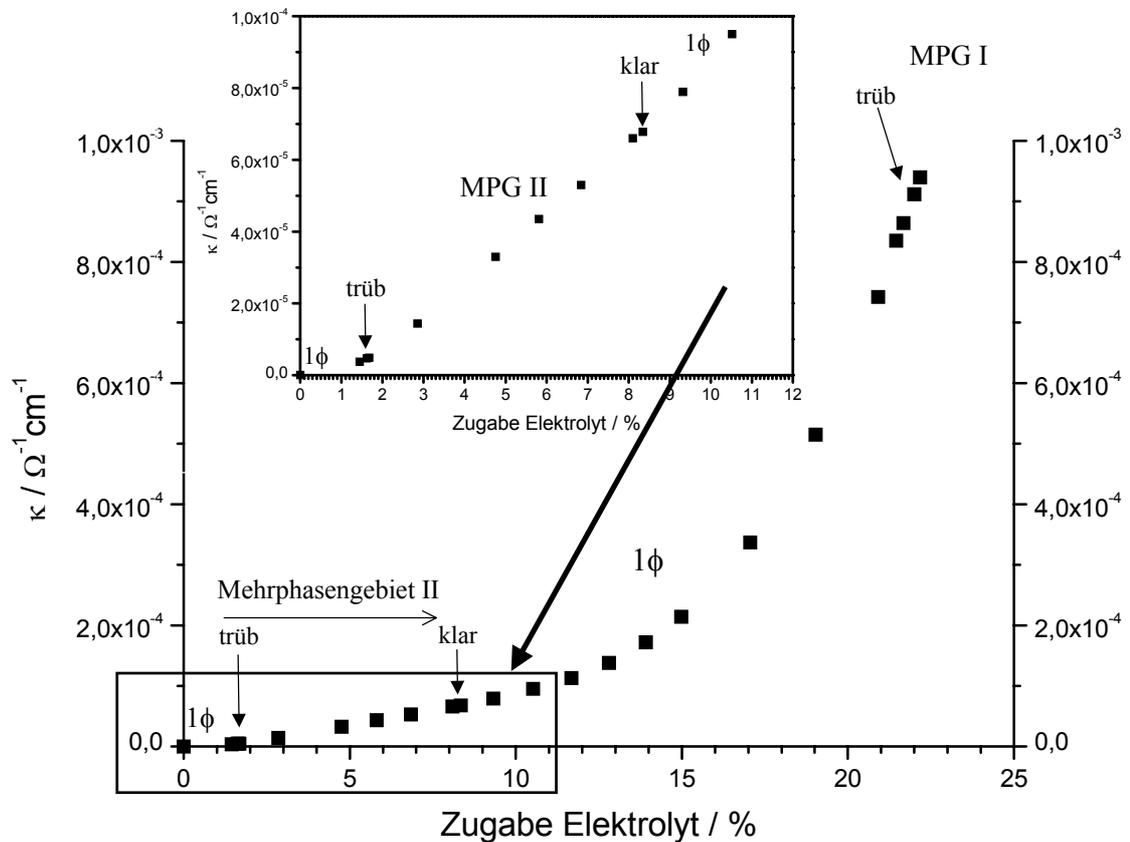


Abbildung 27: Änderung der Leitfähigkeit bei der Titration der binären Mischung EDT / Lutensol® ON110 (60/40) mit Elektrolyt (0,5 M LiClO₄) bei 25 °C

Die W/O-Mikroemulsion liegt nur bei niedrigen Elektrolytgehalten ($< 2 \%$) vor, was man an der niedrigen Leitfähigkeit erkennen kann. Die Steigung der Kurven im Bereich von MPG II (kleiner Ausschnitt) ist größer als zu Beginn der Titration und endet auf einem von 0 verschiedenen Punkt auf der Abszisse. Dadurch wird bestätigt, daß sich der Charakter des Systems geändert hat, denn nun wird das Mehrphasengebiet II durchlaufen. Die Steigung der Kurve ändert sich bei ca. 13-14 % Elektrolyt mit einem wesentlich steileren Verlauf als zuvor. In diesem Bereich liegt, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, das Wasser bereits kontinuierlich vor. Eine starke sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen, wie sie üblicherweise in Mikroemulsionssystemen auftritt, wurde nicht gefunden. Der Grund

hierfür liegt aber in dem ungewöhnlichen Phasenverhalten der hier untersuchten Mikroemulsionen. Der einphasige ölkontinuierliche Bereich ist extrem schmal und auf den Bereich zwischen den Mehrphasengebieten und der binären Öl-Tensid-Mischung begrenzt.

4.2.1.4. Zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

Zusammenfassend kann man anhand der mit der Leitfähigkeit untersuchten Proben feststellen, daß in dem ausgedehnten Einphasengebiet, das von Mehrphasengebiet I und II begrenzt wird, die Elektrolytlösung als kontinuierliche Phase vorliegt, da die Leitfähigkeiten selbst im stark ölreichen Bereich mit $2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ noch sehr hoch sind. Der Übergang von einer O/W-Mikroemulsion zur bikontinuierlichen Mikroemulsion kann aus den Ergebnissen dieser Messungen nicht abgeleitet werden. Aus den Titrationsmessungen läßt sich allerdings schließen, daß der bikontinuierliche Bereich nach dem Durchschreiten des Mehrphasengebiets II erreicht ist. Im Vergleich zu den alkanhaltigen Systemen ist er stark zur ölreichen Seite verschoben. Anhand der Auftragung der Äquivalentleitfähigkeit gegen den Volumenbruch kann man erkennen, daß die Leitsalzionen stark mit den organischen Komponenten wechselwirken.

Bei den Proben der Reihe B (konstanter Ölgehalt) kommt es dabei zu einer stärkeren Abweichung vom idealen Verhalten als bei denen der Reihe A. Daraus kann man schließen, daß das Tensid eine stärkere Wechselwirkung mit LiClO_4 eingeht als das EDT.

4.2.2. Viskosität

Zur Bestimmung des Übergangs von der O/W- zur bikontinuierlichen Mikroemulsion wurden Viskositätsmessungen durchgeführt. Es wurden die gleichen Proben entlang des Mehrphasengebietes untersucht wie bei den Leitfähigkeitsmessungen. In Abbildung 28 ist die Viskosität als Funktion des Ölgehalts α aufgetragen.

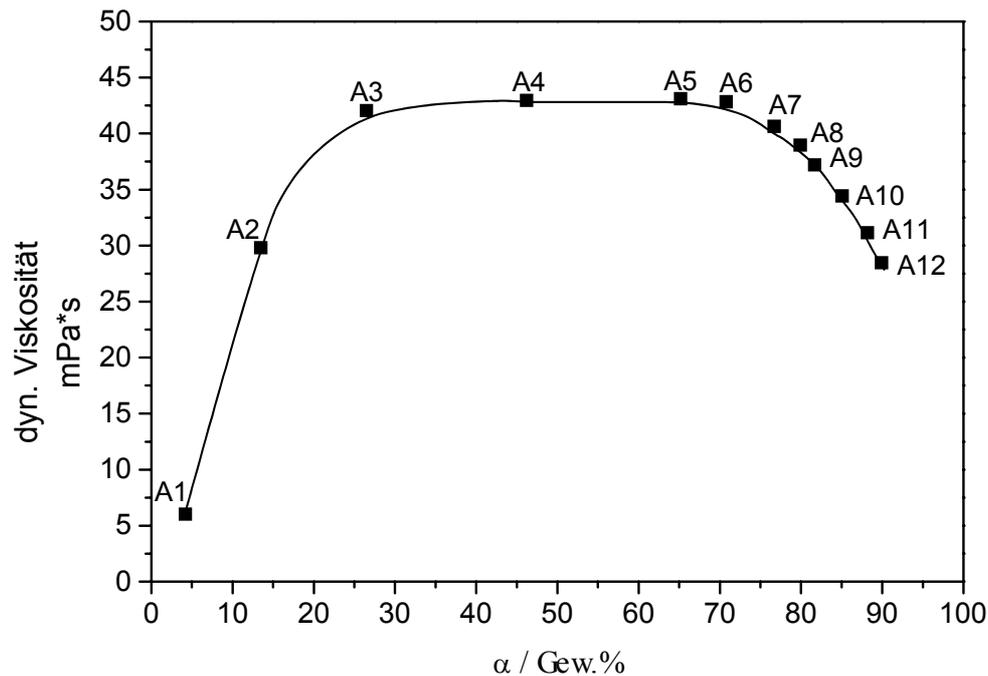


Abbildung 28: Dynamische Viskositäten der Proben A1-A12 (Reihe A) des Systems EDT / Lutensol® ON110 / 0,5 M LiClO₄

Die Viskositäten sind bei niedrigem Ölgehalt noch verhältnismäßig gering, steigen dann aber mit zunehmendem α stetig an. Man kann davon ausgehen, daß bei niedrigem Ölgehalt noch diskrete Wassertropfen vorhanden sind. Mit zunehmendem Ölgehalt nehmen die Tröpfchengröße oder die Tröpfchenzahl und damit die hydrodynamische Wechselwirkung der Teilchen zu. Es tritt verstärkt Koaleszenz auf. All dies äußert sich in einem Anstieg der Viskosität. Für $\alpha = 65\%$ erreicht die Viskosität ein Maximum. Ein solches Maximum wird mit dem Übergang zu einer bikontinuierlichen Mikroemulsion erklärt [108], in der sich Wasser- und Öldomänen gegenseitig durchdringen. Ist diese Struktur vollständig ausgebildet, äußert sich das durch eine Abnahme in der Viskositätskurve (Proben A6-A12).

4.2.3. Dynamische Lichtstreuung

Mit Hilfe der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) ist es möglich, Aussagen über die Dynamik eines kolloidalen Systems zu treffen. In Mikroemulsionen liegen zwei verschiedene Flüssigkeiten (Öl und Wasser) mit unterschiedlichen Brechungsindices nebeneinander vor. Mit Hilfe der DLS werden die Fluktuationen der Brechungsindexunterschiede dieser Flüssigkeiten gemessen. Aus dem Relaxationsverhalten der Schwankungen der Streuintensität erhält man den gegenseitigen Diffusionskoeffizienten der beiden Flüssigkeiten.

Zur näheren Charakterisierung der Mikroemulsionen wurden Proben auf unterschiedlichen Linien im ternären Phasendiagramm mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung untersucht. Die aus der DLS erhaltene Autokorrelationsfunktion wurde zunächst durch inverse Laplace-Transformation (CONTIN) ausgewertet, da hierfür keine Annahmen über das Spektrum der Relaxationszeiten notwendig sind. An den Stellen, an denen das Ergebnis der CONTIN-Auswertung nicht eindeutig oder zweifelhaft war, wurde zusätzlich eine multimodale Partikelgrößenverteilung mit der Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (KWW-Fit) angepaßt.

4.2.3.1. Bestimmung der Relaxationszeiten entlang des Zweiphasengebietes bei konstantem Streuwinkel (Reihe C)

Analog der Reihe A der Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen wurde wieder eine Probenreihe entlang des Mehrphasengebiets untersucht (Reihe C, Abbildung 29). Betrachtet man die Auswertung mit Hilfe des CONTIN-Programms, so findet man nur für die Probe C1 mit 3 % Öl- und 17 % Tensidgehalt im wasserreichen Gebiet eine monomodale Verteilung (Abbildung 30).

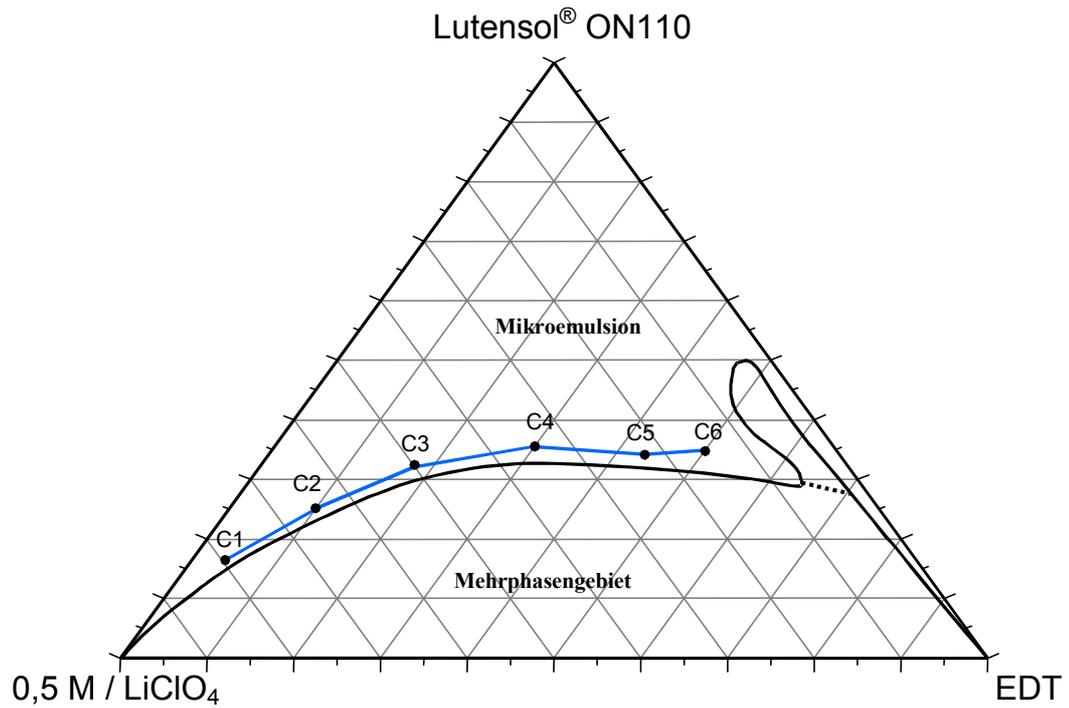


Abbildung 29: Isothermes Phasendiagramm des Systems EDT / Lutensol® ON110 / Elektrolyt. Eingezeichnet sind die untersuchten Proben entlang des Zweiphasengebiets der Reihe C

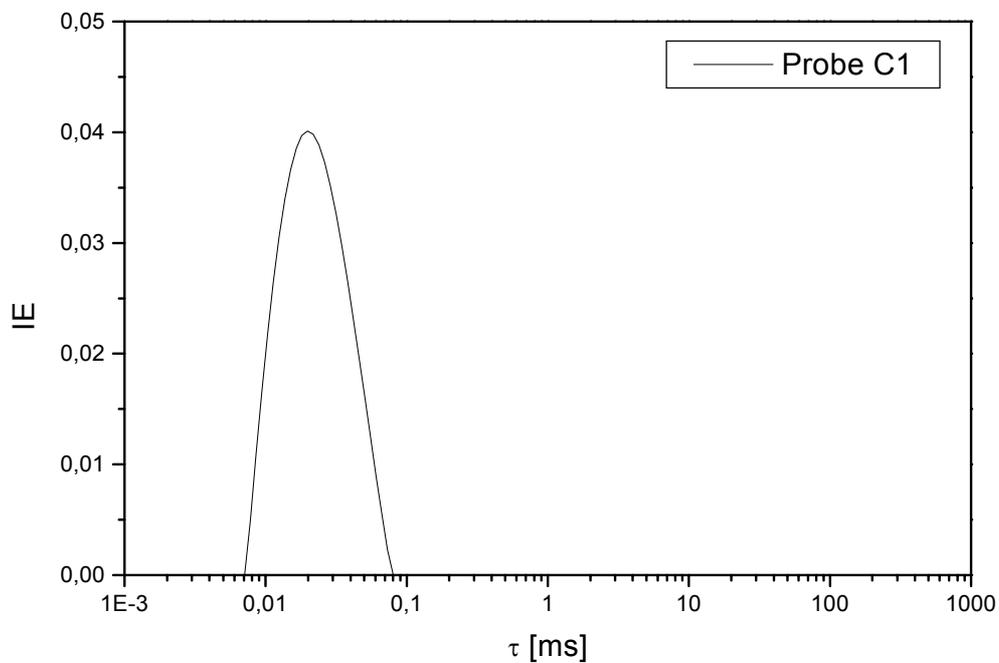


Abbildung 30: DLS-Messung der Probe C1 (3 % EDT, 17 % Tensid, 80 % Elektrolyt) bei $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN

Der Mittelwert der Relaxationszeit liegt für einen Streuwinkel von 90° bei etwa $2 \cdot 10^{-2}$ ms. Nach der Gleichung $\frac{1}{\tau} = \Gamma = Dq^2$ kann aus diesem Wert der Diffusionskoeffizient D bestimmt werden. Er liegt im Bereich von $9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Daraus wiederum kann für ein sphärisches Teilchen ein hydrodynamischer Radius von ca. 2,8 nm berechnet werden. Bewegt man sich entlang des Mehrphasengebiets auf die ölreiche Seite zu – die Erhöhung des Ölgehalts geht hier mit einer Zunahme des Tensidgehalts einher – so erhält man nicht mehr nur einen einzigen Peak. Im Vergleich zu Probe C1 werden zusätzlich noch Peaks bei längeren Relaxationszeiten gefunden. Auffällig ist, daß bei den Proben C2 und C3 von CONTIN drei Prozesse berechnet werden (Abbildung 31), während für die Proben C4 bis C5 nur zwei Prozesse gefunden werden (Abbildung 32).

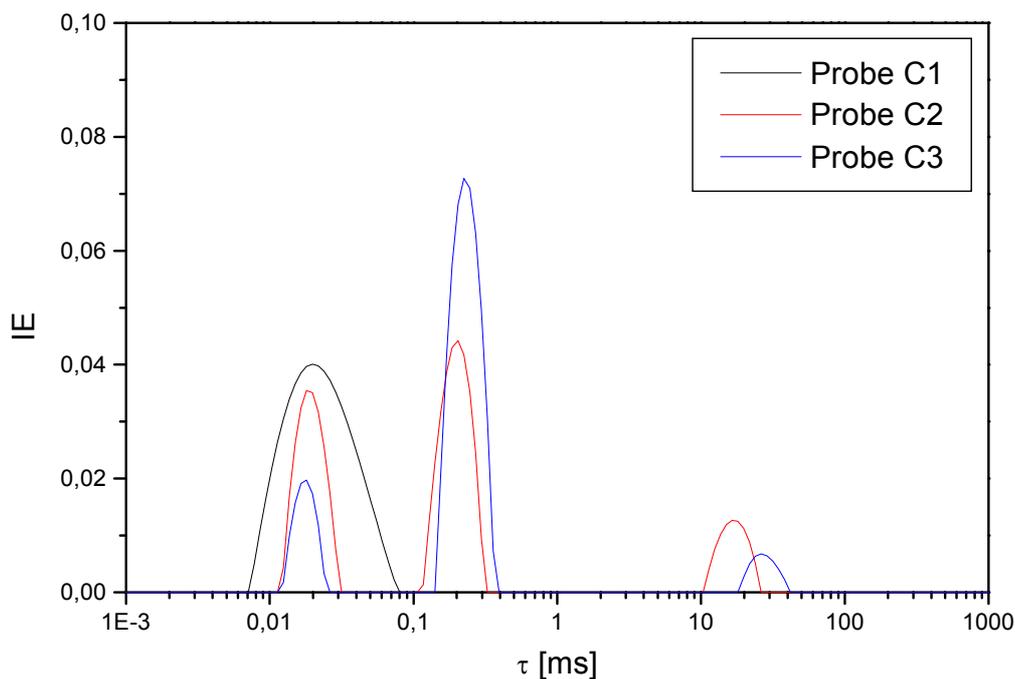


Abbildung 31: DLS-Messung der Proben C1 (3 % EDT, 17 % Tensid, 80 % Elektrolyt), C2 (10 % EDT, 25 % Tensid, 65 % Elektrolyt) und C3 (18 % EDT, 32 % Tensid, 50 % Elektrolyt) bei $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN

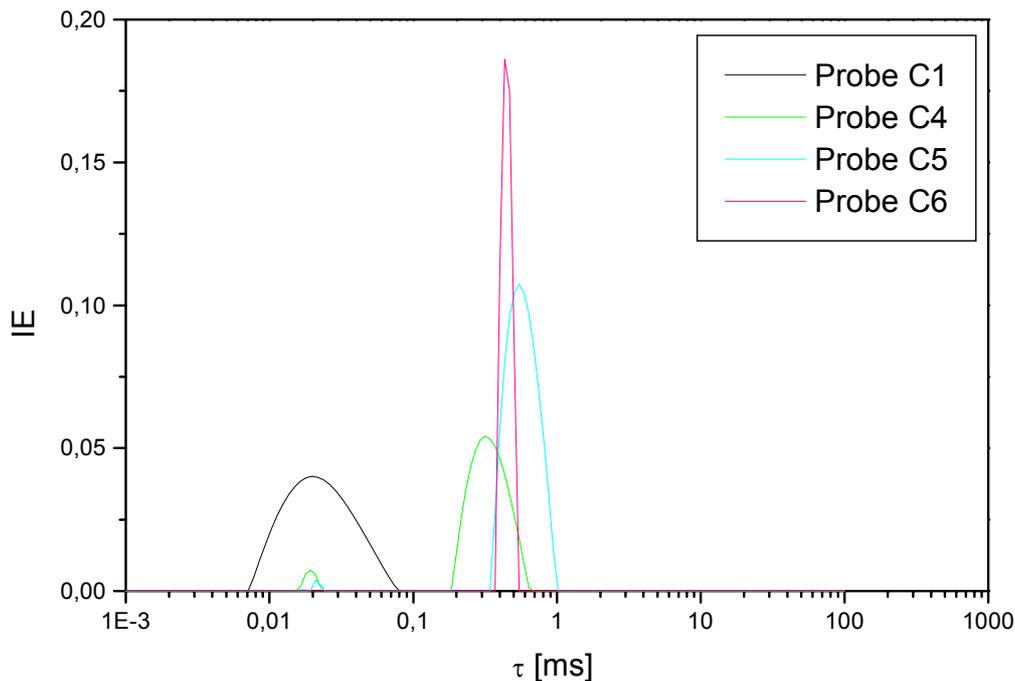


Abbildung 32: DLS-Messung der Proben C1 (3 % EDT, 17 % Tensid, 80 % Elektrolyt), C4 (30 % EDT, 35 % Tensid, 35 % Elektrolyt), C5 (43 % EDT, 34 % Tensid, 23 % Elektrolyt) und C6 (50 % EDT, 35 % Tensid, 15 % Elektrolyt) bei $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN

Wird der Ölgehalt von Probe C1 ausgehend weiter erhöht, ändert sich die Zeitkonstante des schnellsten Prozesses nicht. Dieser Diffusionsvorgang erfolgt offensichtlich für alle Proben C1 bis C5 nach dem gleichen Mechanismus. Allerdings kann man erkennen, daß mit zunehmendem Ölgehalt die Intensität des ersten Peaks abnimmt. Mit Erhöhung des Ölgehalts verschwindet der Peak des schnellen Diffusionsprozesses schließlich vollständig (Abbildung 32, Probe C6). Ein neuer Peak, verschoben zu größeren Zeiten, wächst auf Kosten des ersten, bis er bei Probe C6 nur noch als einzelner Peak mit einer engen Verteilung auftritt. Dieses Verhalten ist typisch für mikroemulsionsbildende Systeme. Es ist Ausdruck des allmählichen Übergangs von einer Wasser-in-Öl- zu einer bikontinuierlichen Mikroemulsion. Der in den Proben C2 und C3 gefundene zusätzliche Peak bei sehr langen Relaxationszeiten hingegen ist ungewöhnlich und scheint nichts mit diesem Vorgang zu tun zu haben, da er nur vorübergehend im Bereich von $\alpha = 10\text{-}30\%$ auftritt. Er wird deshalb erst später in Abschnitt 4.2.3.4. näher untersucht.

4.2.3.2. Winkelabhängigkeit der Relaxationszeiten

Betrachtet man eine der Proben, in denen die beiden typischen Prozesse auftreten, bei verschiedenen Winkeln, findet man die in Abbildung 33 exemplarisch für Probe C4 dargestellten Verteilungen der Relaxationszeiten.

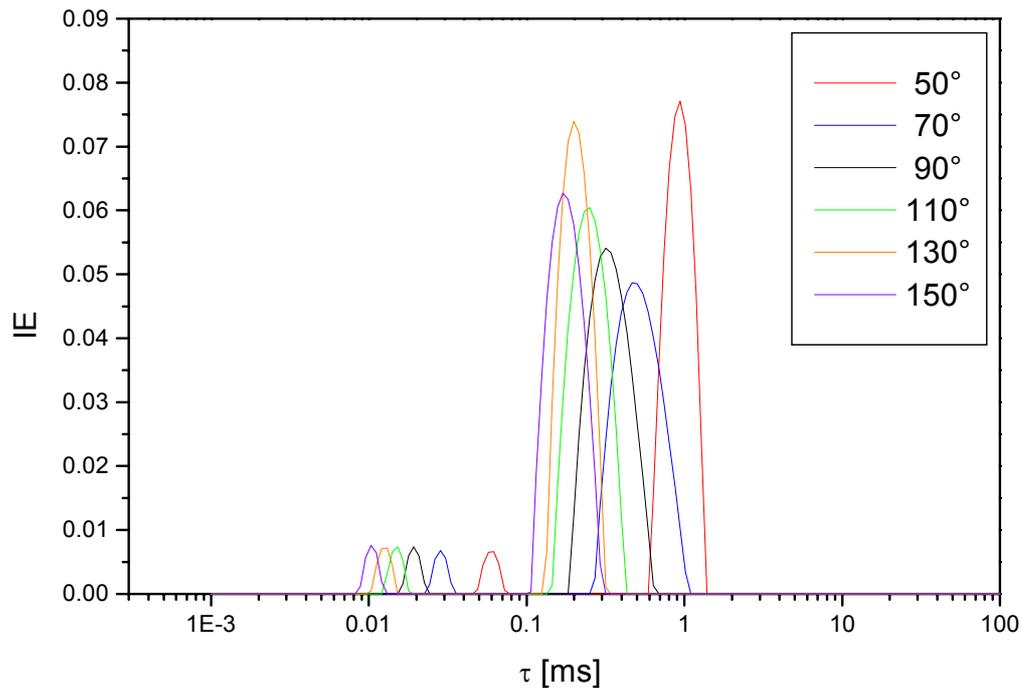


Abbildung 33: DLS-Messung der Probe C4 (30 % EDT, 35 % Tensid, 35 % Elektrolyt) bei $\theta = 50^\circ, 70^\circ, 90^\circ, 110^\circ, 130^\circ$ und 150° , $T = 25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN

Die Lage der Peaks ist winkelabhängig. Mit zunehmendem Winkel verschieben sich die Peaks zu kleineren Relaxationszeiten. Für einen diffusiven Prozeß ist die Verschiebung durch die Gleichung $\frac{1}{\tau} = Dq^2$ bestimmt. Der Diffusionskoeffizient sollte im Gegensatz zu τ unabhängig vom Streuwinkel sein. Da die Relaxationszeit τ und der Diffusionskoeffizient D umgekehrt proportional sind, erscheint der langsamere Prozeß in dieser Auftragung bei kleineren Werten (Abbildung 34).

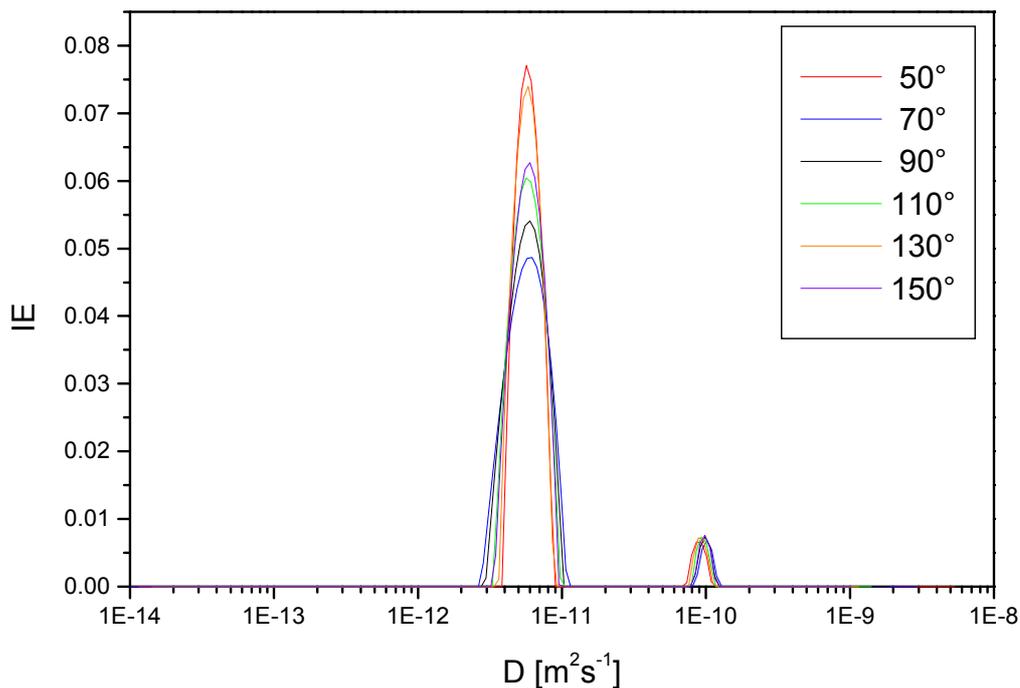


Abbildung 34: DLS-Messung der Probe C4 (30 % EDT, 35 % Tensid, 35 % Elektrolyt), Auftragung gegen den Diffusionskoeffizienten D , $\theta = 50^\circ, 70^\circ, 90^\circ, 110^\circ, 130^\circ$ und 150° , $T = 25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN

Wie für die hier dargestellte Probe C4 findet man auch für alle anderen untersuchten Mikroemulsionen vom Streuwinkel unabhängige Diffusionskoeffizienten für die beiden hier beschriebenen Prozesse. Der erste Peak bei hohen Diffusionskoeffizienten ist bei Probe C4 sehr klein. Man könnte annehmen, daß es sich dabei eventuell um ein Artefakt aus der CONTIN-Analyse handelt. Aus diesem Grund wurde eine vergleichende Anpassung mit Hilfe der KWW-Funktion durchgeführt. In den Abbildungen 35 und 36 sind die monomodale und die bimodale Anpassung gegenübergestellt. Die monoexponentielle Kurve paßt die Autokorrelationsfunktion bereits recht gut an. Allerdings weisen die Abweichungen zwischen den Meßwerten und der Fitfunktion (residuals), dargestellt als Betrag der Differenz Δ zwischen Meßdaten und Anpassung, eine weniger gleichmäßige Verteilung auf, als bei der biexponentiellen Anpassung. Im Bereich von $5 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ s, in dem gerade die Relaxationszeiten der beiden Diffusionsprozesse liegen, ist Δ zudem auch deutlich größer als bei der bimodalen Anpassung – man beachte die logarithmische Skala. Zwar erhält man für die monomodale Verteilung den größeren der beiden Peaks aus

der CONTIN-Auswertung mit nahezu dem gleichen Diffusionskoeffizienten und einer geringen Verteilungsbreite ($\beta=0,897$), jedoch gibt die biexponentielle Auswertung die Meßwerte besser wieder. Die Verteilungsbreite des langsamen Prozesses ist kleiner ($\beta_2=0,934$). Durch die Hinzunahme des schnellen Prozesses, der sich deutlich von dem ersten abhebt und mit $\beta_1=0,825$ immer noch eine relativ geringe Verteilungsbreite aufweist, können die systematischen Abweichungen im Bereich von $5 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ s deutlich reduziert werden. Vollkommen entfernt werden können sie allerdings nicht.

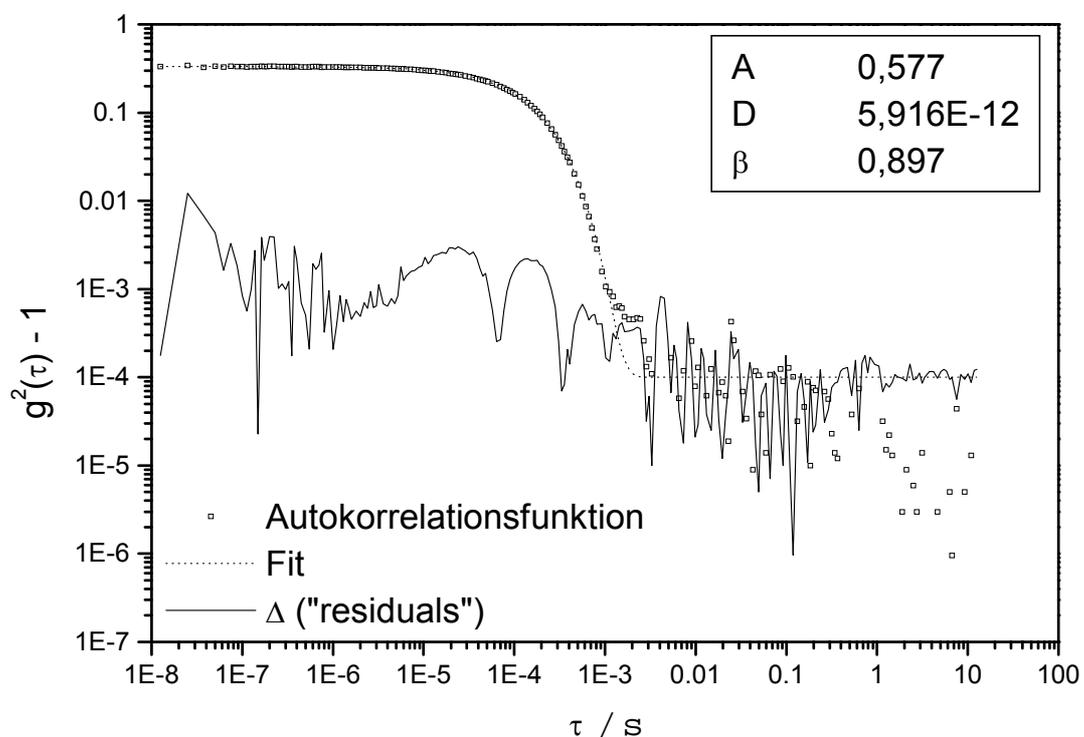


Abbildung 35: Monoexponentielle Anpassung der Autokorrelationsfunktion mit KWW der Probe C4 (30 % EDT, 35 % Tensid, 35 % Elektrolyt), $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$

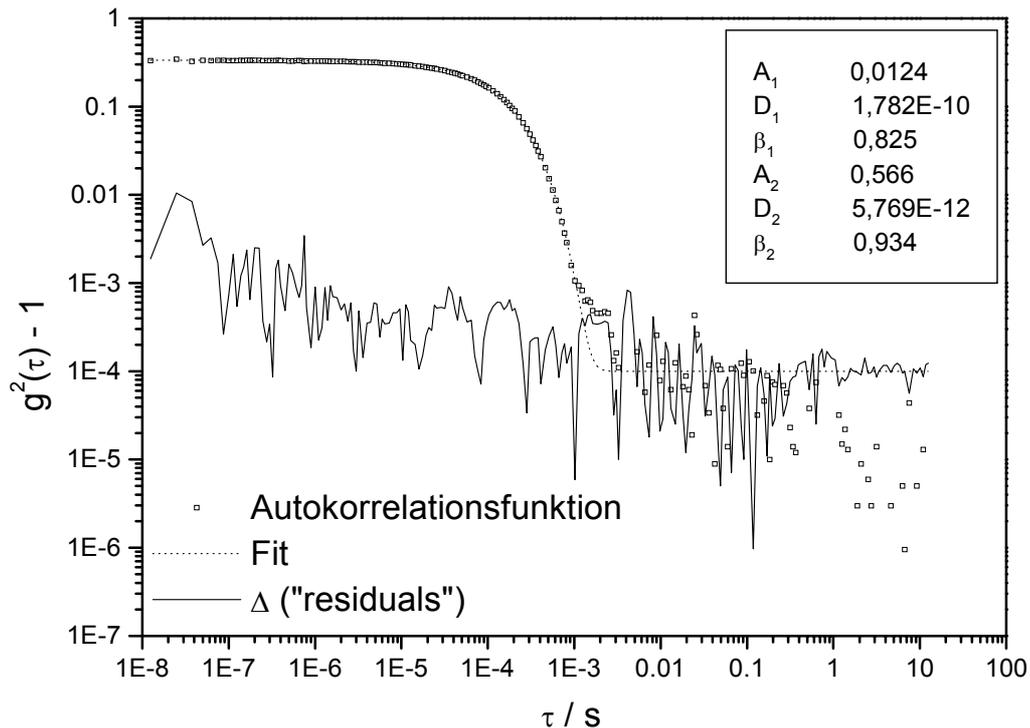


Abbildung 36: Biexponentielle Anpassung der Autokorrelationsfunktion mit KWW der Probe C4 (30 % EDT, 35 % Tensid, 35 % Elektrolyt), $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$

Da zudem die Amplituden und Diffusionskoeffizienten der Peaks in der gleichen Größenordnung wie bei der CONTIN-Anpassung (siehe Abbildung 34) liegen, kann man davon ausgehen, daß tatsächlich zwei unterschiedliche Diffusionsprozesse vorliegen.

4.2.3.3. Zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse von Reihe C

Die Resultate der CONTIN-Anpassung für Reihe C lassen sich folgendermaßen deuten: Im wasserverdünnten Bereich (Probe C1) liegen diskrete Teilchen, nämlich Öltröpfchen in Wasser vor, die ungehindert im Lösungsmittel diffundieren. Für höhere Ölgehalte gibt die inverse Laplace-Transformation der gemessenen Autokorrelationsfunktion einen weiteren Diffusionswert an. Die Lage des ersten Peaks bleibt dabei erhalten. Der zweite Peak ist gegenüber dem ersten zu längeren Zeiten verschoben und steht für einen zweiten, langsameren Diffusionsprozeß. Dabei handelt es sich um die Brownsche Bewegung größerer Teilchen oder um eine Zunahme der

Wechselwirkung der Teilchen untereinander. Der erste Peak nimmt mit zunehmendem Ölgehalt in seiner Intensität ab, während der zweite Peak auf Kosten des ersten wächst. Der eine Prozeß wird also allmählich durch den anderen abgelöst.

Bewegt man sich entlang des Zweiphasengebietes, erhöht man sowohl den absoluten Tensid- als auch den Ölgehalt. Dadurch steigt insgesamt auch die Zahl der Tröpfchen. Der Abstand der Partikel untereinander wiederum nimmt ab und die Zahl der Zusammenstöße und der Koaleszenzvorgänge zu. Die Teilchen werden dadurch in ihrer Bewegung gehemmt, also langsamer. Da der Ölgehalt im Verhältnis stärker steigt als der Tensidgehalt und somit eine Verringerung der spezifischen Grenzfläche der Partikel eintritt, nimmt gleichzeitig auch die Größe der Partikel zu.

Mit der Vergrößerung der Teilchen und der Zunahme der Wechselwirkung verschiebt sich der Peak in der DLS zu größeren Zeiten, was bedeutet, daß der Diffusionskoeffizient kleiner wird (Abbildung 37). Neben großen Aggregaten bzw. durch die Wechselwirkung gebremsten Teilchen sind weiterhin aber auch kleine Tröpfchen vorhanden, die frei diffundieren.

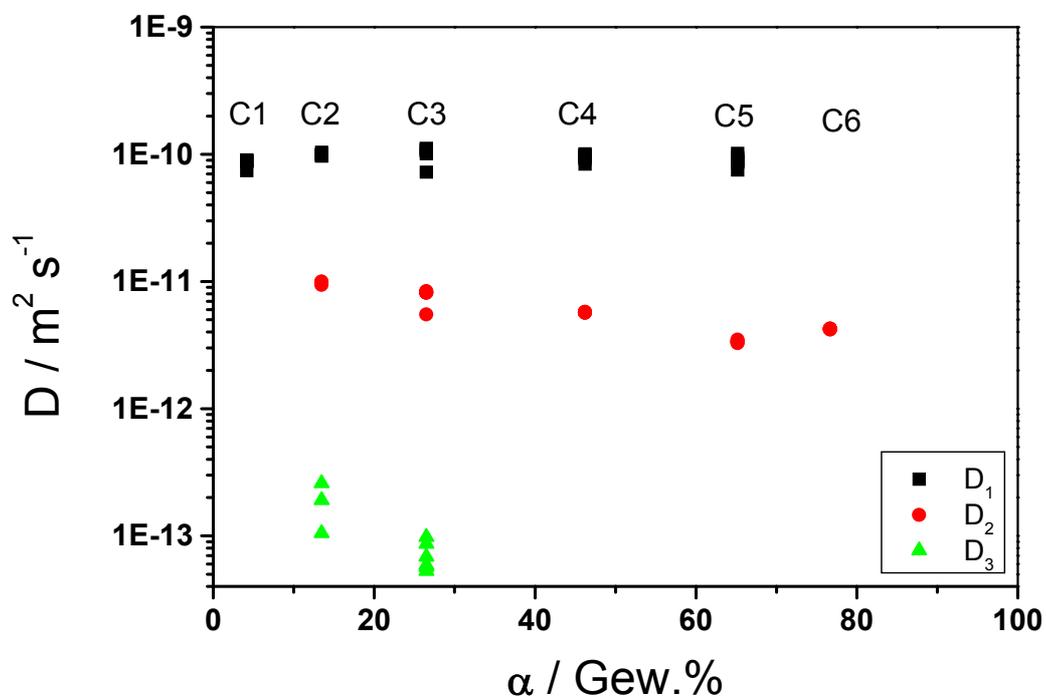


Abbildung 37: Darstellung des Diffusionskoeffizienten D der Proben C1-C6 (Reihe C) entlang des Zweiphasengebiets als Funktion des Ölgehalts α .

Die vollständige Ausbildung der bikontinuierlichen Struktur der Mikroemulsion erfolgt zwischen den Proben C5 und C6 bei $\alpha \approx 65\%$. Die enge Verteilungsbreite des Peaks der Probe C6 deutet darauf hin, daß die Strukturen innerhalb des Beobachtungszeitraums der DLS einheitlich sind. Es werden keine frei diffundierenden Teilchen mehr detektiert, sondern nur noch Fluktuationen ganzer Bereiche.

4.2.3.4. Untersuchungen des langsamsten Diffusionsprozesses bei konstantem Elektrolytgehalt (Reihe D)

Eine Besonderheit innerhalb der Reihe C stellt die Probe C2 dar. Hier findet man drei Peaks vergleichbarer Intensität. Dies bedeutet, daß zu den beiden bereits näher beschriebenen Prozessen noch ein weiterer hinzugekommen sein muß, der allerdings extrem langsam ist. Es muß sich dabei um überaus große Teilchen oder um Partikel mit einer extrem starken repulsiven Wechselwirkung handeln. Der hydrodynamische Radius der Partikel liegt für Probe C2 bei ca. 2800 nm.

Wie man in Abbildung 38 erkennen kann, ist aber auch dieser dritte Prozeß diffusiv. Lediglich bei den höheren Winkeln 130° und 150° scheint der zugehörige Peak noch weiter aufzuspalten. Dies könnte allerdings auch eine Folge der mathematischen Verarbeitung der Meßwerte durch das CONTIN-Programm sein.

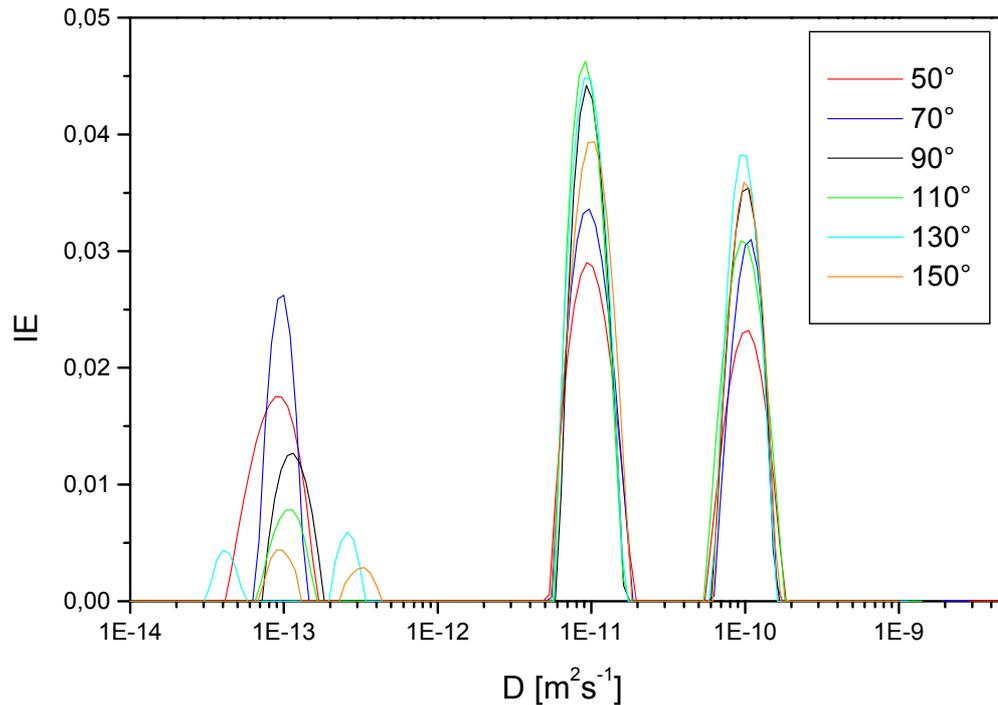


Abbildung 38: DLS-Messung der Probe C2 (10 % EDT, 25 % Tensid, 65 % Elektrolyt), Auftragung gegen den Diffusionskoeffizienten D bei verschiedenen Winkeln, $T=25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN

Um zu klären, ob die zusätzlichen Peaks eventuell Artefakte sind, wurden die Autokorrelationsfunktionen mit Hilfe der KWW-Funktion angepaßt (Tabelle 8). Für $\theta=90^\circ$ wurden sowohl bi- als auch triexponentielle Anpassungen durchgeführt. Für den biexponentiellen Fit werden zwei Prozesse mit kleinem β , d.h. einer sehr breiten Verteilung gefunden. Dies legt nahe, daß die Meßwerte durch Hinzunahme eines weiteren Prozesses besser beschrieben werden können. Der triexponentielle Fit paßt die Kurve tatsächlich wesentlich besser an und man findet, daß die gefundenen Diffusionskoeffizienten sehr genau denen der CONTIN-Anpassung (Abbildung 38) entsprechen.

Analog wurde auch eine Anpassung bei 130° durchgeführt, um zu ermitteln, inwieweit die Autokorrelationsfunktion bei diesem Winkel durch drei bzw. vier Prozesse beschrieben werden kann, da mit dem CONTIN-Programm vier Prozesse gefunden wurden. Wie man der Tabelle 8 entnehmen kann, beschreibt die trimodale Anpassung die Kurve bereits ähnlich gut wie der tetraexponentielle Fit.

Tabelle 8: Vergleich der verschiedenen Anpassungen der Autokorrelationsfunktion mit KWW für Probe C2 (10 % EDT, 25 % Tensid, 65 % Elektrolyt) bei den Winkeln $\theta=90^\circ$ und 130°

Probe Nr.	Winkel / °	Fit-parameter	biexp.	triexp.	Winkel / °	Fit-parameter	biexp.	triexp.	tetraexp.
C2	90	A_1	0,548	0,225	130	A_1	0,596	0,256	0,242
		$D_1 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	2,33E-11	1,01E-10		$D_1 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	2,35E-11	9,88E-11	1,02E-10
		β_1	0,625	0,991		β_1	0,617	0,966	0,978
		A_2	0,098	0,313		A_2	0,052	0,327	0,342
		$D_2 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	1,03E-13	9,88E-12		$D_2 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	1,63E-13	9,59E-12	9,98E-12
		β_2	0,886	0,959		β_2	0,572	0,992	0,951
		A_3	x	0,094		A_3	x	0,0482	0,04
	$D_3 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	x	9,66E-14	$D_3 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	x	1,38E-13	1,04E-13		
	β_3	x	0,981	β_3	x	0,64	0,68		
				A_4	x	x	0,006		
				$D_4 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	x	x	3,21E-13		
				β_4	x	x	0,885		

Die Amplitude des vierten Prozesses ist sehr klein und der Diffusionskoeffizient sehr ähnlich dem des dritten. Die triexponentielle Anpassung der Probe C2 bei einem Winkel von 130° mit der KWW-Funktion liefert zudem bereits ein Ergebnis, bei dem keine systematischen Abweichungen zwischen Meßwerten und Anpassung zu erkennen sind (Abbildung 39). Der vierte Prozeß kann deshalb als Artefakt angesehen werden.

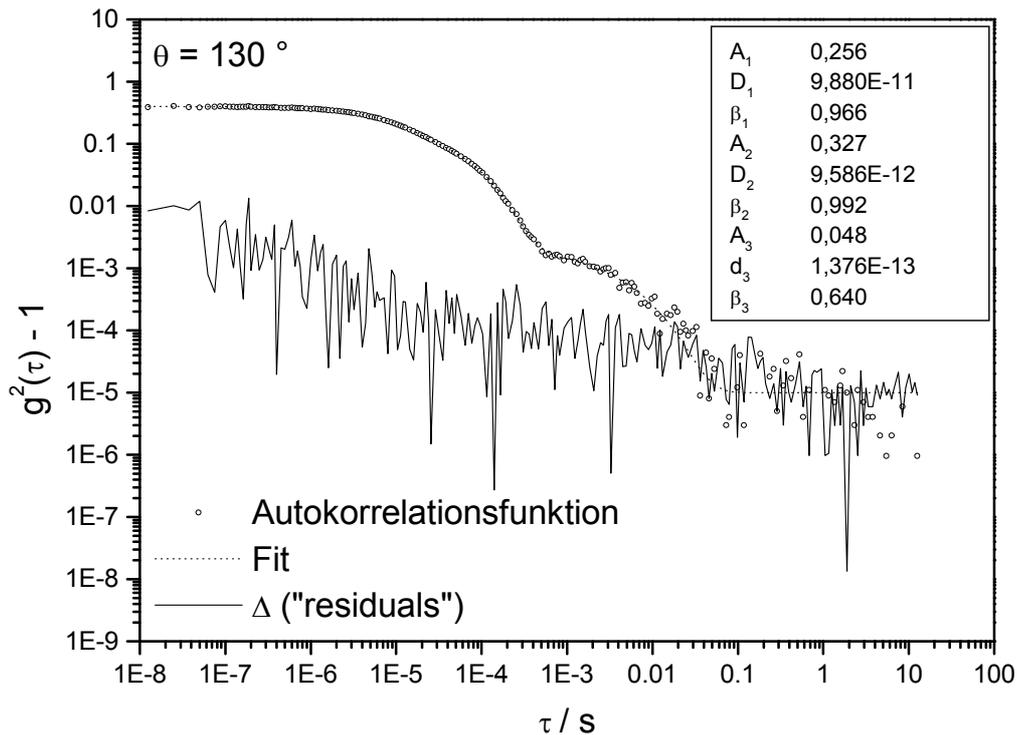


Abbildung 39: Triexponentielle Anpassung der Autokorrelationsfunktion mit KWW der Probe C2 (10 % EDT, 25 % Tensid, 65 % Elektrolyt) mit KWW, $\theta=130^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$

Zur weiteren Überprüfung des dritten Diffusionsprozesses wurden ausgehend von Probe C2 zusätzlich Proben untersucht. Dabei wurden die Zusammensetzungen so gewählt, daß der Wassergehalt konstant bei 65 % gehalten wurde, um den Einfluß des Massenverhältnisses von Öl und Tensid zu ermitteln (Abbildung 40, Reihe D).

Verringert man beginnend mit Probe C2=D1, bei der drei Peaks gefunden wurden, sukzessive den Ölgehalt, so bewegt man sich dabei auf die binäre Mischung Tensid/Wasser (35/65) zu (Probe D3). Die CONTIN-Auswertung dieser Reihe mit den Proben D1, D2 und D3 ist in Abbildung 41 dargestellt.

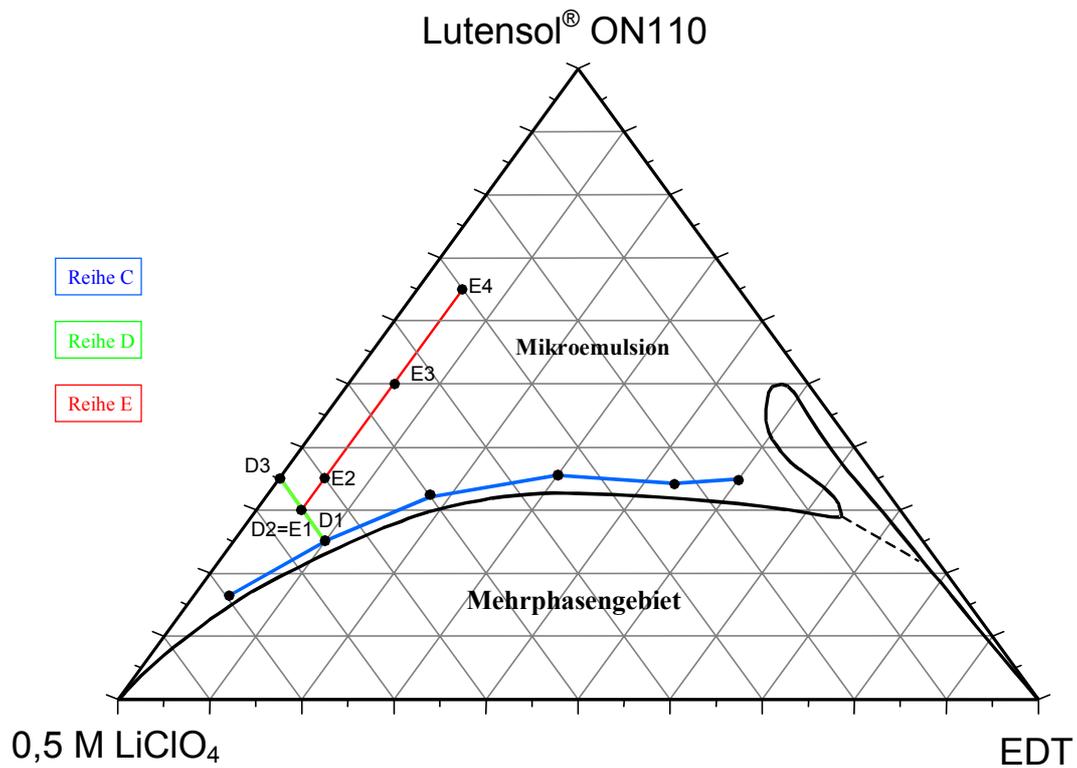


Abbildung 40: Isothermes Phasendiagramm, eingezeichnet sind die untersuchten Reihen C-E

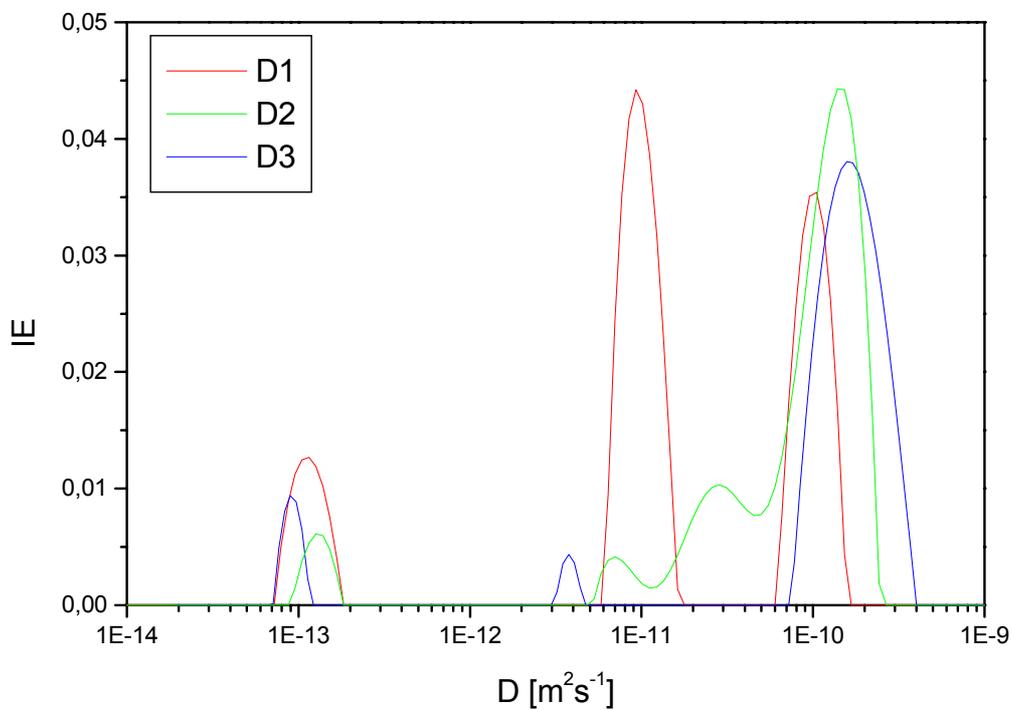


Abbildung 41: DLS-Messung der Probe D1 (10 % EDT, 25 % Tensid, 65 % Elektrolyt), D2 (5 % EDT, 30 % Tensid, 65 % Elektrolyt) und D3 (0 % EDT, 35 % Tensid, 65 % Elektrolyt), Auftragung gegen den Diffusionskoeffizienten D bei $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN

Ausgehend von Probe D1 erkennt man, daß sich der Peak für den schnellsten Diffusionskoeffizienten mit abnehmendem Ölgehalt zu größeren Werten verschiebt, d.h. die Aggregate werden kleiner und bewegen sich schneller. Bei der Bestimmung des zweiten Diffusionskoeffizienten ergibt sich für die Probe D2 ein Problem, da im Gegensatz zu den Proben D1 und D3 ein weiterer Peak auftaucht. Eindeutig ist, daß hier im Gegensatz zum ersten Diffusionsprozeß die Geschwindigkeit der Teilchen in der ölhaltigen Probe gegenüber dem reinen Tensid erhöht ist. Ein solches Verhalten ist durchaus möglich, da die Größe nicht-sphärischer Tensidaggregate bei Solubilisierung von Fremdstoffen abnimmt [109]

Die CONTIN-Anpassung von Probe D2 wurde mit der KWW-Funktion überprüft (Tabelle 9). Der bimodale Fit paßt die Kurve nicht gut an, wohingegen die triexponentielle Anpassung ein sehr gutes Ergebnis liefert. Auch der tetraexponentielle Fit wurde überprüft. Dabei stellte sich heraus, daß der zweite und der dritte Prozeß identisch sind und der tetraexponentielle Fit exakt dem triexponentiellen entspricht.

Tabelle 9: Vergleich der verschiedenen Anpassungen der Autokorrelationsfunktion mit KWW (biexponentiell, triexponentiell und tetraexponentiell) der Probe D2 (5 % EDT, 30 % Tensid, 65 % Elektrolyt), $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$

Probe Nr.	Winkel / °	Fitparameter	biexp.	triexp.	tetraexp.
D2	90	A_1	0,549	0,383	0,383
		$D_1 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	9,326E-11	1,304E-10	1,31E-10
		β_1	0,867	1	1
		A_2	0,081	0,206	0,103
		$D_2 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	1,523E-12	3,301E-11	3,291E-11
		β_2	0,358	0,766	0,777
		A_3	x	0,033	0,103
		$D_3 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	x	1,604E-13	3,291E-11
		β_3	x	0,843	0,777
		A_4	x	x	0,033
		$D_4 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	x	x	1,644E-13
		β_4	x	x	0,806

Die Güte der triexponentiellen Anpassung ist sehr hoch. Systematische Abweichungen von den Meßwerten sind in keinem Bereich der Kurve zu erkennen (Abbildung 42).

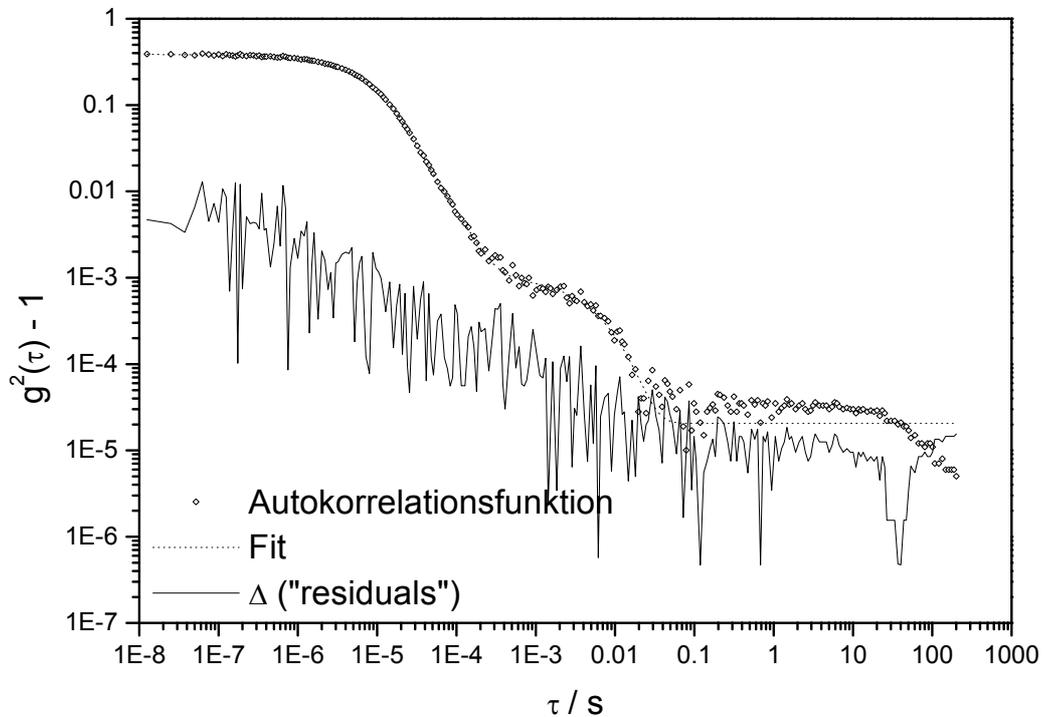


Abbildung 42: Triexponentielle Anpassung der Autokorrelationsfunktion mit KWW der Probe D2 (5 % EDT, 30 % Tensid, 65 % Elektrolyt) bei $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$

Offensichtlich wurde die Autokorrelationsfunktion mit CONTIN fehlerhaft angepaßt. Die mit dieser Auswertung erhaltenen Werte für die verschiedenen Peaks der Probe D2 lassen sich sehr gut durch drei getrennte Prozesse mit KWW beschreiben.

Die Lage des dritten Peaks bei einem Diffusionskoeffizienten von ca. $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ändert sich innerhalb von Reihe D nur wenig. Dies stützt die bereits aus der KWW-Anpassung für Probe C2 getroffene Aussage, daß es sich bei dem dritten Prozess um kein Artefakt zu handeln. Selbst in der binären Mischung Wasser/Tensid 65/35 (Probe D3) sind noch drei Peaks in der DLS zu finden. In Abbildung 41 ist diese Probe deshalb noch einmal im Vergleich zu einer Probe mit 25 % Tensidgehalt dargestellt. Auch in dieser Probe findet man bereits drei Peaks, wobei die relative Intensität für den langsamsten Prozeß kleiner ist als für die konzentriertere Tensidlösung.

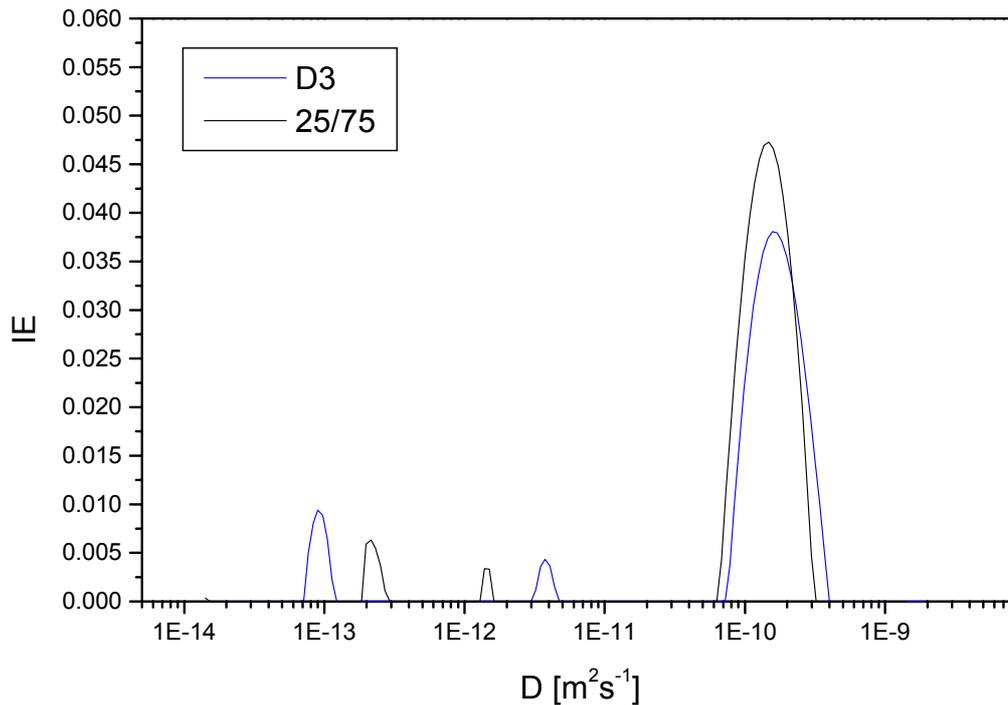


Abbildung 43: DLS Messung der Proben D3 (0 % EDT, 35 % Tensid, 65 % Elektrolyt) und Probe 25/75 (0 % EDT, 25 % Tensid, 75 % Elektrolyt), Auftragung gegen den Diffusionskoeffizienten D , Auswertung mit CONTIN, $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$

Die Vermutung liegt nahe, daß der langsame Diffusionsprozeß also kein Phänomen der Mikroemulsion ist, sondern seinen Ursprung in den Eigenschaften der Tensidlösung hat. Bei den großen und damit langsamen Teilchen könnte es sich um große Aggregate der Tensidmoleküle handeln.

Fraglich ist angesichts der geringen Intensität auch die Anwesenheit des mittleren Prozesses bei den beiden pseudobinären Proben. Aus diesem Grund wurden wieder bi- und trimodale Anpassungen nach KWW durchgeführt. Man findet, daß die Autokorrelationsfunktionen beider Proben bereits durch eine bimodale Verteilung gut angepaßt werden können. Bei der triexponentiellen Anpassung werden für beide Proben zwei unmittelbar benachbarte Peaks (zweiter und dritter Prozeß) gefunden. Es scheint sich dabei aber eher um den Peak zu handeln, wie er auch in der biexponentiellen Anpassung errechnet wurde. Insbesondere wird bei der KWW-Anpassung kein Peak im Bereich des zweiten Diffusionskoeffizienten bei ca. $5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ gefunden. Der zweite Diffusionsprozeß kann deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit als Artefakt angesehen werden.

Tabelle 10: Vergleich der verschiedenen Anpassungen der Autokorrelationsfunktion mit KWW für Probe 25/75 (0 % EDT, 25 % Tensid, 75 % Elektrolyt) und D3 (0 % EDT, 35 % Tensid, 65 % Elektrolyt) bei den Winkeln $\theta=90^\circ$ und 130° , $T=25^\circ\text{C}$

Probe Nr.	Winkel / °	Fit-parameter	biexp.	triexp.	Probe Nr.	Winkel / °	Fit-parameter	biexp.	triexp.
25/75	90	A_1	0,621	0,625	D3	90	A_1	0,534	0,534
		$D_1 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	1,412E-10	1,401E-10			$D_1 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	1,636E-10	1,633E-10
		β_1	0,958	0,94971			β_1	0,937	0,935
		A_2	0,041	0,004			A_2	0,089	0,046
		$D_2 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	1,753E-13	2,008E-13			$D_2 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	5,047E-14	5,098E-14
		β_2	0,805	0,997			β_2	0,562	0,744
		A_3	x	0,034			A_3	x	0,044
		$D_3 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	x	1,620E-13			$D_3 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	x	5,101E-14
		β_3	x	0,817			β_3	x	0,436

Abbildung 44 zeigt die Anpassung der Probe D3 bei einem Streuwinkel von 90° .

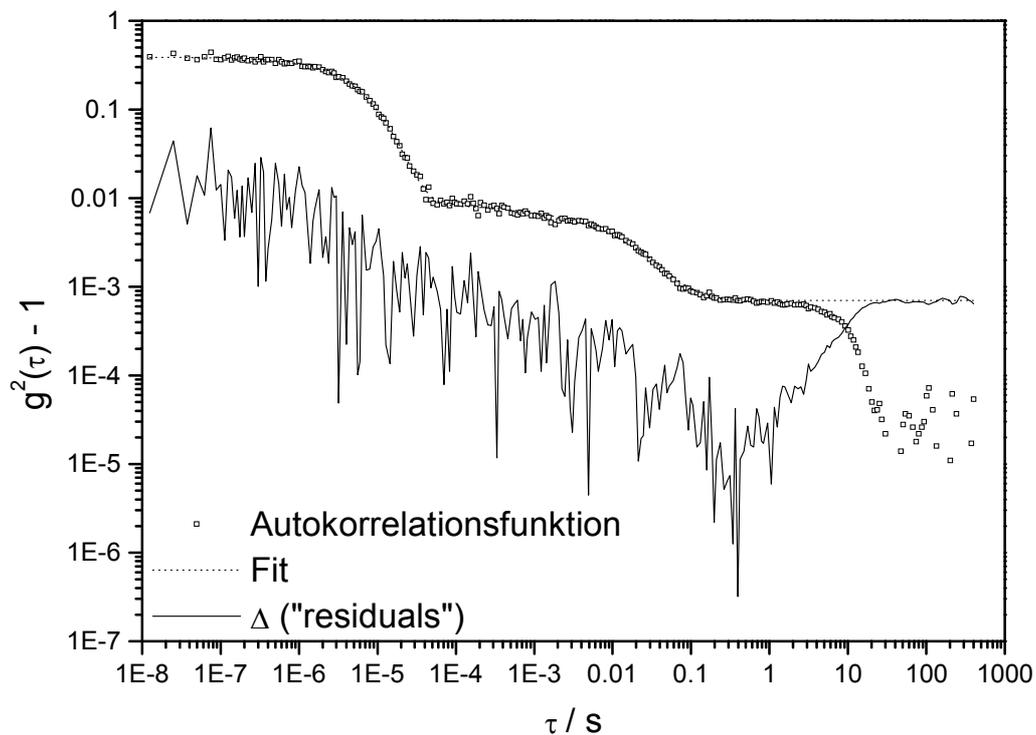


Abbildung 44: Biexponentielle Anpassung der Autokorrelationsfunktion mit KWW der Probe D3 (0 % EDT, 35 % Tensid, 65 % Elektrolyt), $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$

4.2.3.5. Untersuchungen bei konstantem Ölgehalt (Reihe E)

Um zu untersuchen, inwieweit Wechselwirkung und Partikelgröße die Lage der Peaks beeinflussen, wurden weitere Proben bei konstantem Ölgehalt mit zunehmendem Tensidgehalt gemessen.

In Abbildung 45 sind die Ergebnisse für die Proben der Reihe E dargestellt. Der Ölgehalt dieser Proben liegt bei 5 %. Die Breite der Peaks bei größeren Diffusionskoeffizienten erstreckt sich über mehr als eine Größenordnung. Der Schwerpunkt der Peaks liegt aber innerhalb eines deutlich kleineren Bereichs.

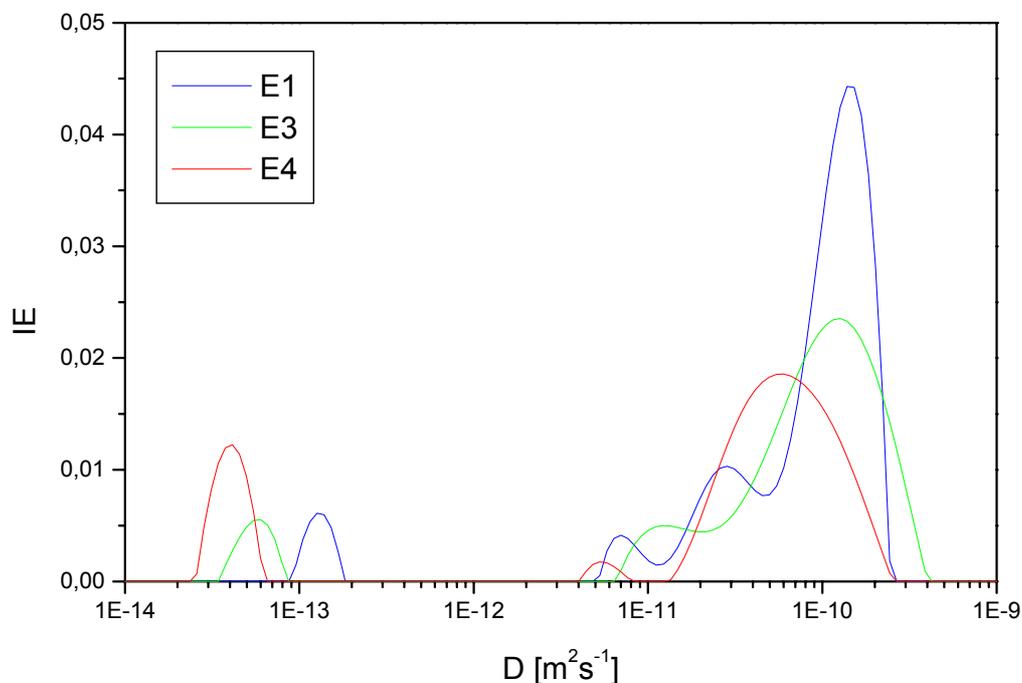


Abbildung 45: DLS-Messung der Proben D2=E1 (5 % EDT, 30 % Tensid, 65 % Elektrolyt), E2 (5 % EDT, 35 % Tensid, 60 % Elektrolyt), E3 (5 % EDT, 50 % Tensid, 45 % Elektrolyt) und E4 (5 % EDT, 65 % Tensid, 30 % Elektrolyt), Auftragung gegen den Diffusionskoeffizienten D bei $\theta=90^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$, Auswertung mit CONTIN

Zum Teil konnten die Peaks durch CONTIN mathematisch nicht vollständig aufgelöst werden. In diesen Fällen wurde ein gewichtetes Mittel beider Prozesse erhalten, auch wenn in der Partikelgrößenverteilung deutlich zwei überlappende Peaks erscheinen, wie zum Beispiel bei Probe E1=D2.

Mit zunehmendem Tensidgehalt wächst die Anzahl der Partikel im System. Dadurch kommt es verstärkt zu Wechselwirkungen der Teilchen, die sich gegenseitig in ihrer Bewegung hemmen. Aus diesem Grund wird die Diffusion der Teilchen gebremst, was sich in einer Verschiebung der Peaks zu größeren Zeiten bemerkbar macht. Auch die Verteilungsbreite der Prozesse nimmt mit steigendem Tensidgehalt zu. Sie dürfte im wesentlichen durch die Zunahme der Stoß- und Koaleszevorgänge bestimmt werden. Bei allen Proben aus Reihe E findet man ebenfalls wie in Reihe D einen weiteren Peak, der zu wesentlich höheren Zeiten verschoben ist. Die Intensität ist klein, aber nicht zu vernachlässigen. Mit zunehmendem Tensidgehalt verschiebt sich auch die Lage dieses Peaks zu kleineren Diffusionskoeffizienten. Bei Probe E1 entspricht der Peak einem Diffusionskoeffizienten von ca. $1,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, während er bei Probe E4 erst bei ca. $4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ erscheint, was ebenfalls für ein Anwachsen der Wechselwirkung spricht.

4.2.3.6. Zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse aus der dynamischen Lichtstreuung

Zusammenfassend kann man feststellen, daß der Übergang von der O/W- zur bikontinuierlichen Mikroemulsion (Reihe C) mit der dynamischen Lichtstreuung gut verfolgt werden kann. Das untersuchte System wird erst bei hohen Ölgehalten oberhalb von 50 % ($\alpha > 65 \%$) bikontinuierlich.

Der durch das CONTIN-Programm bei Probe C2 ermittelte dritte Diffusionsprozeß, wurde für Proben mit konstantem Elektrolyt- und abnehmendem Ölgehalt (Reihe D) näher untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß der Prozeß kein Artefakt darstellt. Es handelt sich wohl um die Diffusion sehr großer Aggregate, die schon in der binären Mischung Tensid/Wasser vorhanden sind.

Für Reihe E bei konstantem Ölgehalt findet man mit zunehmendem Tensidgehalt eine Verbreiterung der Peaks. Dies ist wahrscheinlich vor allem auf eine Vergrößerung der Teilchenzahl und eine dadurch bedingte Verstärkung der Wechselwirkung der Teilchen zurückzuführen.

In den Fällen, in denen mit der inversen Laplace-Transformation (CONTIN-Auswertung) zweifelhafte Ergebnisse erhalten wurden, führte eine Überprüfung der Diffusionskoeffizienten und der Amplituden mit einer Summe von Exponentialfunktionen (KWW) zu einer Klärung der Prozesse. Bei einigen Proben konnte gezeigt werden, daß die Zahl der von CONTIN ermittelten Prozesse nicht korrekt war. Allgemein wurde aber eine recht gute Übereinstimmung der Ergebnisse gefunden.

4.3. Elektrochemische Polymerisationen aus Mikroemulsionen

Es wurden mikroemulsionsbildende Systeme entwickelt, die als polymerisierbare Ölkomponente die polaren Heteroaromaten Thiophen, 3-Methylthiophen, 3-Methoxythiophen bzw. 3,4-Ethylendioxythiophen (EDT) enthielten. Das Monomer lag in den untersuchten Proben in vergleichsweise hohen Konzentrationen vor (bis etwa 45 %). Als Elektrolyt wurde Lithiumperchloratlösung verwendet. Außerdem sollte die Mikroemulsion bei moderaten Temperaturen (20 °C - 40 °C) stabil sein.

Die elektrochemische anodische Polymerisation aus der Mikroemulsion heraus wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität durchgeführt.

4.3.1. Polymerisation von 3,4-Ethylendioxythiophen (EDT) aus der Mikroemulsion

3,4-Ethylendioxythiophen (EDT), dessen elektrochemische Polymerisation mit niedrigen Ölgehalten aus wässriger Lösung auch in der Literatur schon beschrieben wird [110], sollte sich von den untersuchten Ölen am besten für die Polymerisation eignen. Das EDT bietet sich als zu polymerisierendes Öl an, da die Ringpositionen 3 und 4 blockiert sind und somit die Polymerisation spezifisch an den Stellen 2 und 5 ablaufen kann. Hinzu kommt, daß die mesomeren Grenzstrukturen das Polymere stabilisieren.

Alle Proben der Mikroemulsion mit EDT entlang des Zweiphasengebiets mit verschiedenen Ölgehalten konnten erfolgreich elektrochemisch polymerisiert werden [104]. Abbildung 46 zeigt die Stromtransienten bei 1,2 V auf Platin für die Bildung des Polymers aus verschiedenen Zusammensetzungen der Mikroemulsion. Die Stromtransienten wurden an einer Platinelektrode gemessen.

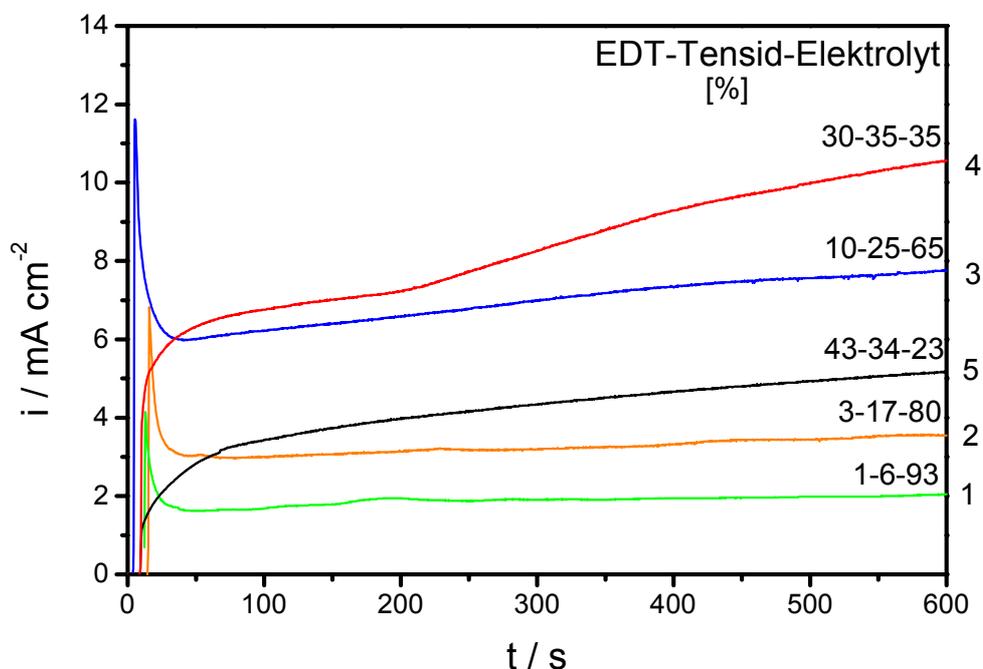


Abbildung 46: Stromtransienten von Mikroemulsionen des Systems EDT / Lutensol® ON110 / Elektrolyt bei 1,2 V auf Pt. Nach [104]

Bei geringen Ölgehalten durchläuft der Oxidationsstrom ein Maximum, und fällt dann auf einen konstanten Wert ab (Kurven 1 und 2). Dies liegt daran, daß die Abscheidung des Polymers vom Antransport des Monomers an die Elektrode, also von der Diffusion, abhängig ist. Zunächst ist genügend Monomer vorhanden, das umgesetzt werden kann, aber schließlich limitiert die Diffusion des Öls die Abscheidung. Die Oxidationsströme steigen in diesem Konzentrationsbereich mit zunehmendem Monomergehalt, es wird also entsprechend mehr Öl an der Elektrode umgesetzt. Dies gilt auch für die Zusammensetzung, die der Kurve 3 entspricht. Dort steigt der Oxidationsstrom sogar im diffusionslimitierten Bereich weiter an. Die Oberfläche der Polymerschicht auf der Elektrode wächst dabei offensichtlich an, da der Oxidationsstrom selbst bei langen Zeiten noch steigt. Bei Kurve 4 ist nur noch der Durchtritt durch die Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Das Strommaximum ist verschwunden. Die Ströme sind bei kleineren Zeiten allerdings niedriger als bei Kurve 3. Dies liegt aber an der geringen Leitfähigkeit der Probe. Der Umsatz an der Elektrode ist nur gering, da nicht genügend Ladungsträger für den Stromtransport im Elektrolyten vorhanden sind. Durch das Wachstum der Elektrodenoberfläche wird dieser Effekt allerdings allmählich überkompensiert. Der Einfluß der abnehmenden Leitfähigkeit auf den Oxidationsstrom wird besonders deutlich für Probe 5, wo die Ströme trotz höherer Monomerkonzentration bei niedrigeren Werten liegen als für Probe 4.

Der entstandene Polymerfilm auf der Elektrode zeigte das für Poly-3,4-Ethylendioxythiophen (PEDT) typische Redoxverhalten, d.h., daß er im oxidierten Zustand blau und im reduzierten Zustand farblos ist.

4.3.2. Polymerisation von 3-Methoxythiophen aus der Mikroemulsion und aus einem Flüssigkristall

Auch das 3-Methoxythiophen (MeOT) ließ sich wie EDT aus einer Mikroemulsion heraus polymerisieren. Das Poly-3-methoxythiophen zeigte ähnliche Eigenschaften wie das PEDT bezüglich seiner Redoxaktivität. Das Phasenverhalten der beiden

Substanzen unterscheidet sich durch die Anwesenheit eines flüssigkristallinen Bereichs beim 3-Methoxythiophen. Da die Polymerisation aus der Mikroemulsion erfolgreich verlief, wurde auch der Versuch unternommen, aus dem Flüssigkristall heraus eine Polymerisation durchzuführen. Dazu wurde eine flüssigkristalline Probe durch Erwärmung in eine Mikroemulsion überführt und das Polymer an einer durch Stickstoff gekühlten Elektrode abgeschieden. Als Elektrode wurden ein Platinblech und eine Platindrahtschleife verwendet. In der Schleife konnte sogar eine freie Polymermembran erhalten werden.

Unmittelbar nach der Polymerisation war die Membran blau gefärbt, was ein eindeutiger Hinweis auf den Erfolg der Polymerisation ist. Nach Entfernen des Oxidationspotentials ging die Membran in der Elektrolytlösung in eine rot gefärbte reduzierte Form über (Abbildung 47). Nach Entfernung der Membran aus der Elektrolytlösung erfolgte an der Luft eine Oxidation durch den Sauerstoff, und die Membran färbte sich wieder blau. Dies zeigt, daß der Film schaltbar ist.



Abbildung 47: Platindrahtschleife mit Poly-3-Methoxythiophen durch Polymerisation aus einem Flüssigkristall hergestellt

4.3.3. Polymerisation von Thiophen und 3-Methylthiophen aus der Mikroemulsion

Die Polymerisation der heterocyclischen aromatischen Öle Thiophen und 3-Methylthiophen aus der Mikroemulsion mißlang. In der Literatur wird beschrieben, daß Spuren von Wasser die Polymerisation hemmen. Dies kann die Ursache für die mißlungene Polymerisation in diesem System sein. Eventuell ist durch Zugabe von Additiven eine Polymerisation dieser beiden Verbindungen auch aus einer Mikroemulsion möglich. Es war allerdings nicht Aufgabe dieser Arbeit, dahingehend nähere Untersuchungen durchzuführen.

4.4. Diskussion der Ergebnisse

Das Phasenverhalten der Mischungen aus Tensid, 0,5 M Lithiumperchloratlösung mit einem der Öle Thiophen, Furan, 3-Methylthiophen, 3-Methoxythiophen und 3,4-Ethylendioxythiophen (EDT) ist ähnlich, weist aber gegenüber alkanhaltigen Mikroemulsionen deutliche Unterschiede auf. In allen Systemen werden zwei Mehrphasensysteme gefunden, in denen die Mischungen unterschiedlich aufspalten. Weiterhin liegen die flüssigkristallinen Gebiete im Innern des Phasendreiecks und erstrecken sich nicht bis zur pseudobinären Mischung aus Elektrolyt und Tensid. Je sperriger die Substituenten des Thiophens sind, um so geringer ist die Neigung zur Flüssigkristallbildung. EDT weist überhaupt kein Flüssigkristallgebiet mehr auf. Alle untersuchten Öle sind sehr hydrophil und benötigen deshalb ein hydrophiles Tensid zur Mikroemulsionsbildung. Das grundsätzliche Temperaturverhalten unterscheidet sich aber nicht von denen alkanhaltiger Systeme. So ist es möglich, durch Zugabe des sehr hydrophilen Alkylpolyglucosids APG 24 das Existenzgebiet der Mikroemulsion zu höheren Temperaturen zu verschieben und ein Fischdiagramm mit einem Dreiphasen- und einem Einphasengebiet zu erhalten. Die zunächst widersprüchliche Tatsache, daß die Ölphase, obwohl man sich oberhalb des Fisches befindet, diejenige

mit dem kleineren Volumen ist, erklärt sich aus dem sehr geringen Wassergehalt dieser Phase. Außerdem befindet sich das Tensid tatsächlich überwiegend in der wäßrigen Phase. Allerdings ist der Tensidgehalt in den Ölen durchaus beträchtlich. Dieses Verhalten entspricht nicht dem alkanhaltiger Systeme.

Der andersartige Charakter der in dieser Arbeit entwickelten Mikroemulsionen macht sich auch in den Ergebnissen der Leitfähigkeits-, Viskositäts- und Lichtstremessungen bemerkbar. Leitfähigkeitsmessungen an zwei Reihen, entlang des Zweiphasengebietes (Reihe A) und bei konstantem Ölgehalt (Reihe B) zeigen anhand der Auftragung der Äquivalentleitfähigkeit gegen den Volumenbruch des Elektrolyten, daß die Wechselwirkung der Ladungsträger mit den organischen Komponenten sehr stark und nicht zu vernachlässigen ist. Dieser Effekt geht auch aus dem Phasendiagramm (Kapitel 4.1.3.) hervor: In der Ölphase ist ein überproportionaler Teil des Lithiumperchlorats zusammen mit Wasser und Tensid löslich. Dieser Anteil der Ionen übt somit keinen wesentlichen Effekt mehr auf die Leitfähigkeit des Systems aus. Insbesondere das Tensid, dessen Ethylenoxidgruppen komplexierende Eigenschaften besitzen, ist in der Lage, Lithiumionen zu binden. Dieser Effekt führt bei den Proben der Reihe B mit konstantem Ölgehalt zu einer stärkeren Abweichung vom idealen Verhalten als bei denen der Reihe A. Aus den Leitfähigkeitsmessungen entlang des Zweiphasengebiets geht außerdem hervor, daß es sich bei den untersuchten Systemen überwiegend um eine O/W-Mikroemulsion handelt. Die Leitfähigkeit liegt selbst im ölreichen Bereich mit $2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ immer noch sehr hoch. Aus der Titrationsmessung wird deutlich, daß der bikontinuierliche Bereich im Vergleich zu alkanhaltigen Systemen stark zur ölreichen Seite verschoben ist. Dies kann durch Viskositätsmessungen bestätigt werden. Man beobachtet ein Ansteigen der Viskosität mit zunehmendem Ölgehalt. Nach Überschreiten eines Maximums bildet sich die bikontinuierliche Mikroemulsion. Dieser Übergang liegt anhand der Viskositätsmessung bei $\alpha = 65\%$.

Untersuchungen mit der dynamischen Lichtstreuung bestätigen dieses Ergebnis. Für Reihe C entlang des Zweiphasengebiets ist festzustellen, daß im wasserreichen Gebiet zunächst nur ein Peak vorhanden ist, der der Diffusion freier Teilchen entspricht. Der Ölgehalt ist sehr niedrig, so daß noch keine Wechselwirkung der Öltröpfchen untereinander beobachtet werden kann. Mit zunehmendem Ölgehalt nimmt die

Wechselwirkung der Teilchen untereinander jedoch stetig zu. Man findet zusätzlich zum ersten Peak noch mindestens einen weiteren, der zu kleineren Diffusionskoeffizienten verschoben ist. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt also mit zunehmendem Ölgehalt ab. Bei hohen Ölgehalten ($\alpha = 65\%$) wird dagegen nur noch ein einzelner, enger Peak des langsamen Diffusionsvorgangs gefunden. In diesem Bereich liegt die bikontinuierliche Mikroemulsion vor. Ein dritter Prozeß, der bei einigen Proben dieser Reihe auftaucht und Teilchengrößen von 2000-3000 nm entspricht, kann durch die Untersuchung einer weiteren Reihe (Reihe D) bei konstantem Elektrolytgehalt den Eigenschaften des Tensides zugeordnet werden. Ausgehend von Probe D1, bei der man drei Prozesse findet, wird der Ölgehalt sukzessive erniedrigt. Der dritte sehr langsame Prozeß taucht bei allen untersuchten Proben der Reihe D auf, auch bei den binären Mischungen Wasser/Tensid (65/35) (Probe D3) und der außerhalb dieser Reihe liegenden Probe Wasser/Tensid (75/25). Daher liegt die Vermutung nahe, daß er von großen Aggregaten aus dem Tensid stammt.

Die Wechselwirkung der Teilchen und die Auswirkungen der Prozesse auf die Partikelgröße lassen sich aus Reihe E bei konstantem Ölgehalt und zunehmendem Tensidgehalt ermitteln. Dabei stellt sich heraus, daß mit zunehmendem Tensidgehalt die Teilchenzahl und damit auch die Wechselwirkung der Partikel untereinander größer werden, wodurch die Teilchen in ihrer Bewegung gebremst werden. Aus diesem Grund verschieben sich die Prozesse zu kleineren Diffusionskoeffizienten. Die Messungen der dynamischen Lichtstreuung liefern somit einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der mikroemulsionsbildenden Systeme.

Aus der Mikroemulsion EDT/Lutensol[®]ON110/Elektrolyt heraus ist die Abscheidung eines Polymerfilms durch elektrochemische Polymerisation möglich. Der Film läßt sich wie bei allen intrinsisch leitfähigen Polymeren vom oxidierten in den reduzierten Zustand schalten. Aus den Stromtransienten bei 1,2 V an einer Platinelektrode ist zu erkennen, daß die Abscheidung bei niedrigen Ölmonomergehalten an der Elektrode diffusionskontrolliert, bei höheren Ölgehalten (ca. größer 20 %) dagegen durchtrittskontrolliert abläuft. Die Größe der Leitfähigkeit spielt bei dieser Messung eine entscheidende Rolle. Da die Leitfähigkeit bei hohen Ölgehalten sehr klein wird,

kann auch keine große Stromausbeute erzielt werden. Im Vergleich zu Proben mit größerem Elektrolytgehalt ist der Oxidationsstrom in diesem Fall sehr klein. Das Optimum der Abscheidung liegt bei einem Ölmonomergehalt von ca. 30 %. Das 3-Methoxythiophen läßt sich sowohl aus der Mikroemulsion als auch aus einem Flüssigkristall heraus auf der Elektrode abscheiden. Dagegen sind Thiophen und 3-Methylthiophen aus der Mikroemulsion heraus nicht polymerisierbar.

5. Zusammenfassung

Diese Arbeit entstand im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf. Es sollten mikroemulsionsbildende Systeme mit nichtionischen Tensiden entwickelt werden, die als Ölkomponente einen aromatischen Heterozyklus wie Furan, Thiophen oder eines seiner Derivate 3-Methylthiophen, 3-Methoxythiophen und 3,4-Ethylendioxythiophen (EDT) enthielten. Die Ölmonomere sollten sich elektrochemisch polymerisieren lassen. Aus diesem Grund mußte die Mikroemulsion einen Elektrolyten, nämlich eine 0,5 M Lithiumperchloratlösung enthalten. Die Mikroemulsionen sollten mit Hilfe geeigneter Methoden charakterisiert werden.

Zunächst wurden isotherme Phasendiagramme bei 25 °C erstellt. Da es sich bei den Ölen um sehr polare Substanzen handelt, mußten auch relativ hydrophile Tenside vom Typ der Alkylpolyethoxylate verwendet werden, um mikroemulsionsbildende Systeme erhalten zu können. Es stellte sich heraus, daß sich die Phasendiagramme der fünf aromatischen Heterozyklen sehr ähneln, daß aber die Substituenten einen entscheidenden Einfluß auf die Lage und Ausdehnung der Flüssigkristalle haben. Während im isothermen Phasendiagramm der Systeme mit Thiophen und Furan (keine Substituenten) große flüssigkristalline Bereiche auftreten, sind die Flüssigkristalle im System mit 3-Methylthiophen und 3-Methoxythiophen (jeweils ein Substituent) weniger ausgedehnt. Beim EDT, bei dem zwei Positionen des Rings substituiert sind, findet man keine Flüssigkristalle. Weiterhin wurden in allen Fällen zwei verschiedene Mehrphasengebiete gefunden, die mittels analytischer Messungen besser charakterisiert werden sollten. Für das von der Elektrolyt-Ölmischung ausgehende Mehrphasengebiet I wurden Bestimmungen der Wasser- und Li^+ -Konzentrationen durchgeführt. Für Mehrphasengebiet II war dies allerdings nicht möglich, da eine der Phasen stets nur in geringen Mengen vorhanden war. Anhand der analytischen Messungen war ersichtlich, daß auch in der Ölphase ein Teil des Lithiumperchlorats solubilisiert wird. Damit handelt es sich um ein echtes quaternäres System, dessen Konoden nicht innerhalb des pseudoternären Phasendiagramms liegen. Die Aufspaltung innerhalb des Mehrphasengebiets I erfolgt dabei so, daß das Tensid sich

überwiegend in der wäßrigen Phase befindet. Die Systeme verhalten sich also anders als alkanhaltige Mischungen aus Elektrolyt, Öl und nichtionischem Tensid.

Es wurde außerdem geprüft, ob sich eine Mischung von EDT, Tensid und Elektrolyt ähnlich der eines alkanhaltigen Systems verhält. Aus diesem Grund wurde ein Kahlweit-"Fisch" aufgenommen. Das Fischdiagramm zeigt das typische Verhalten nichtionischer Tenside. Wie auch aus den isothermen Phasendiagrammen zu erkennen war, sind für die Bildung einer Mikroemulsion mit aromatischen Heterozyklen in allen Fällen große Tensidmengen erforderlich. Anhand von Leitfähigkeitsmessung, Viskositätsmessungen und dynamischer Lichtstreuung sollten die mikroemulsionsbildenden Systeme näher charakterisiert werden. Es stellte sich heraus, daß die Mikroemulsion überwiegend vom Öl-in-Wasser-Typ ist. Außerdem gehen die Leitsalzionen offensichtlich eine starke Wechselwirkung mit dem Tensid ein, das mit seinen Ethylenoxidgruppen komplexierende Eigenschaften besitzt. Viskositätsmessungen zeigten, daß der bikontinuierliche Bereich erst bei einem Ölgehalt von $\alpha=65\%$ in der binären Mischung Öl-Elektrolyt liegt. Dieses Ergebnis konnte mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) bestätigt werden. Außerdem wurde bei der DLS bei einigen Proben ein ungewöhnlicher Peak gefunden, der Partikelgrößen von 2000-3000 nm entspricht. Wie aus weitergehenden Untersuchungen hervorging, handelt es sich dabei wohl um Aggregate, die aus dem Tensid stammen und nicht ursächlich die Mikroemulsionsbildung beeinflussen.

Außerdem konnten alle untersuchten Proben des Systems EDT/Lutensol[®]ON110/Elektrolyt elektrochemisch polymerisiert werden. Diese Arbeiten wurden an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Die Stromtransienten zeigten, daß die Ölmonomerkonzentration einen entscheidenden Einfluß auf die Kinetik der Polymerisation hat. Auch aus dem System 3-Methoxythiophen/Lutensol[®]ON80/Elektrolyt konnte ein Film auf der Elektrode abgeschieden werden. Hier gelang es sogar, eine Polymerisation aus einem Flüssigkristall heraus durchzuführen. Die Polymerisation von Thiophen und 3-Methylthiophen hingegen war aus der Mikroemulsion nicht möglich.

5. Literaturverzeichnis

- [1] M.J. Schwuger, K. Stickdorn, R. Schomäcker
Chem. Rev. **95**, 849-864 (1995)
- [2] S.R. Dungan: Microemulsions in Foods: Properties and Applications
in: C. Solans, H. Kunieda (eds.), *Industrial Applications of Microemulsions*,
Surf. Sci. Ser. 66, Chapt. 7, Marcel Dekker, New York, 147-174 (1997)
- [3] Th.F. Tadros: Microemulsion in Agrochemicals
in: C. Solans, H. Kunieda (eds.), *Industrial Applications of Microemulsions*,
Surf. Sci. Ser. 66, Chapt. 9, Marcel Dekker, New York, 199-207 (1997)
- [4] K. Bonkhoff, M.J. Schwuger, G. Subklew: Use of Microemulsions for the
Extraction of Contaminated Solids
in: C. Solans, H. Kunieda (eds.), *Industrial Applications of Microemulsions*,
Surf. Sci. Ser. 66, Chapt. 17, Marcel Dekker, New York, 355-374 (1997)
- [5] H. Nakajima: Microemulsions in Cosmetics
in: C. Solans, H. Kunieda (eds.), *Industrial Applications of Microemulsions*,
Surf. Sci. Ser. 66, Chapt. 8, Marcel Dekker, New York, 175-197 (1997)
- [6] M.R. Gasco, Microemulsions in the Pharmaceutical field: Perspectives and
Applications
in: C. Solans, H. Kunieda (eds.), *Industrial Applications of Microemulsions*,
Surf. Sci. Ser. 66, Chapt. 5, Marcel Dekker, New York, 97-122 (1997)
- [7] M.J. Garcia-Celma: Solubilization of Drugs in Mikroemulsions
in: C. Solans, H. Kunieda (eds.), *Industrial Applications of Microemulsions*,
Surf. Sci. Ser. 66, Chapt. 6, Marcel Dekker, New York, 123-145 (1997)
- [8] V. Pillai, D.O. Shah: Microemulsions as Nanosized reactors for the Synthesis of
Nanoparticles of Advanced Materials
in: C. Solans, H. Kunieda (eds.), *Industrial Applications of Microemulsions*,
Surf. Sci. Ser. 66, Chapt. 11, Marcel Dekker, New York, 227-246 (1997)
- [9] F. Candau
in: *Polymerization in Organized Media*, C. Paleos (Ed.), Gordon and Breach
Sci., Philadelphia, PA, 215 (1992)
- [10] K. Menke, S. Roth
Chemie in unserer Zeit, Jg. 20, Nr 1 (1986)
- [11] H. Shirakawa, E.J. Luis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger,
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 579, (1977)

- [12] C.K. Chiang, C.R. Fischer, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau and A.G. MacDiarmid,
Phys. Rev. Lett. **39**, 1098, (1977)
- [13] C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, Y.W. Park, and H. Shirakawa,
J. Am. Chem. Soc. **100**, 1013, (1978)
- [14] J. Roncali
Chem. Rev. **92**, 711-738, (1992)
- [15] M. Fall, J.-J. Aaron, N. Sakmeche, M.M. Dieng, M. Jouini, S. Aeiyaeh, J.-C. Lacroix, P.C. Lacaze
Synth. Metals **93**, 175-179 (1998)
- [16] M. Fall, J.-J. Aaron, M.M. Dieng, M. Jouini, S. Aeiyaeh, J.-C. Lacroix, P.C. Lacaze
J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., **95**, 1559-1562, (1998)
- [17] A. Lima, P. Schottland, S. Sadki, C. Chevrot
Synth. Metals **93**, 33-41, (1998)
- [18] N. Sakmeche, J.-J. Aaron, M. Fall, S. Aeiyaeh, M. Jouini, J.C. Lacroix, P.C. Lacaze
Chem. Commun., 2723, (1996)
- [19] W. Janssen, F. Beck,
Polymer **30**, 353, (1989)
- [20] T.P. Hoar, J.H. Schulmann,
Nature **152**, 102-103 (1943)
- [21] K. Shinoda, H. Arai
J. Phys. Chem. **63**, 1677-1680 (1964)
- [22] S.E. Friberg,
J. Am. Soc. **48**, 578-581 (1971)
- [23] S.I. Ahmad, K. Shinoda, S.E. Friberg
J. Colloid and Interface Science **47**, (1), 32-37 (1974)
- [24] S.E. Friberg
in: Interfacial Phenomena in Apolar Media, Ed.: H.-F. Eicke, G.D. Parfitt, Chapt. 3, 93-116 (1987)
- [25] M. Kahlweit, E. Lessner, R. Strey
J. Phys. Chem., **87**, 5032-5040 (1983)

- [26] M. Kahlweit, R. Strey
Angew. Chemie. **97**, 655-669 (1985)
- [27] W. Jahn, R. Strey
J. Phys.Chem., **92**, 2294-2301 (1988)
- [28] D. Myers (Hrsg.)
in: Surfaces, Interfaces and Colloids, Chapter 16, VCH Verlagsgesellschaft,
Weinheim, 333-347 (1991)
- [29] T. Sottmann, R. Strey,
Tenside Surf. Det. **35**, 1, 1998
- [30] C. Solans, H. Kunieda
Industrial Applications of Microemulsions, Surf. Sci. Ser. 66,
ISBN 0-8247-9795-7, Marcel Dekker, New York, 1997
- [31] H.-D. Dörfler, A. Große, H. Krüßmann,
Tenside Surf. Det. **32**, 484-491, (1995)
- [32] R.L. Reed, R.N. Healy
in: Improved Oil Recovery by Surfactants and Polymer Flooding, D.O. Shah,
R.S. Schechter (Eds.), Academic Press, Inc., New York, 383-437 (1977)
- [33] M.J. Rosen, Z.-P. Li
J. Colloid Interface Sci., **97**, 456-464, (1984)
- [34] F. Dierkes, F.-H. Haegel, M.J. Schwuger,
Colloids Surfaces A, **141**, 217-225, (1998)
- [35] E.E. Linn, T.O. York
US-Patent 4,797,273 (1989)
- [36] M. Begona Delgado-Charro, G. Iglesias-Vilas, J. Blanco-Méndez,
M. A. López-Quintela, J.-P. Marty, R. H. Guy
Eur. J. Pharm. Biopharm, **43**, (1), 37-42 (1997)
- [37] D.W. Osborne, A.J.I. Ward, K.J. O'Neill
Drugs Pharm. Sci., **42**, 349-379 (1990)
- [38] T. Förster, F. Schambil, W. von Rybinski
J. Disp. Sci. Techn. **13**, (1992)
- [39] Th. Engels, W. von Rybinski
Henkelreferate **35**, (1999)

- [40] Th. Förster, W. von Rybinski, A. Wadle
Adv. Colloid Interface Sci. **58**, 119, (1995)
- [41] A. Roberts, C. Tondre
J. Colloid Interface Sci. **98**, 515-522, (1984)
- [42] G. Mathis, P. Leempoel, J.C. Ravey, C. Selve, J.-J. Delpuech
J. Am. Chem. Soc. **106**, 6162-6171 (1984)
- [43] K.D. Vandegriff, R.M. Winslow
Chemistry & Industry, **14**, 497-501 (1991)
- [44] C.A. Martin, T.G. Golich, D.A. Jaeger
J. Colloid Interface Science, **99**, 561-567 (1984)
- [45] M. Kahlweit, R. Strey, R. Schomäcker
in: W. Knoche, R. Schomäcker (Eds.), Reactions in Compartmentalized Liquids, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1, (1989)
- [46] H. Herrig, R. Hempelmann,
Materials Letters **27**, 287-292, (1996)
- [47] V. Chhabra, M.L. Free, P.K. Kang, E. Steve, D.O. Shah
Tens. Surf. Deterg. **34**, 156-158, 160-162, 164-168 (1997)
- [48] M. Antonietti, S. Lohmann, W. Bremser
Progr. Colloid Polym. Sci. **89**, 62-65 (1992)
- [49] M. Antonietti, H.-P. Hentze
Advanced Materials, **8**, 840-844 (1996)
- [50] N. Girard, Th.F. Tadros, A.I. Bailey
Coll. and Surf. A, **161**, 321-327 (2000)
- [51] W.R. Palani Raj, M. Sasthav, H.M. Cheung
Polymer **36**, 2637-2646 (1995)
- [52] W.C. Griffin
J. Soc. Cos. Chem, **1**, 311-326 (1949)
- [53] W.C. Griffin
J. Soc. Cos. Chem, **5**, 249-256 (1954)
- [54] H.-D. Dörfler
Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH-Verlag, Weinheim, 197, (1994)

- [55] M. Kahlweit, R. Strey, G. Busse,
J. Phys. Chem. **94**, 3881-3894, (1990)
- [56] K. Shinoda, H. Arai
J. Phys. Chem. **68**, 3485-3490, (1964)
- [57] J. Sjöblom, R. Lindberg, S.E. Friberg
Adv. Colloid Interface Sci. **65**,125-287,(1996)
- [58] M. Kahlweit, R. Strey, G. Busse
Phys. Rev. E, **47**, (6), 4197-4209, (1993)
- [59] M. Kahlweit, R. Strey et al.
J. Colloid Interface Sci., **118**, 436-453, (1987)
- [60] C.H. Hamann, W. Vielstich,
Elektrochemie I, 2., überarbeitete Auflage, VCH-Verlag Weinheim, 17 (1985)
- [61] C.H. Hamann, W. Vielstich
Elektrochemie I, 2., überarbeitete Auflage, VCH-Verlag Weinheim, 24 (1985)
- [62] G. Wedle
Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 3. durchgesehene Auflage, VCH-Verlag
Weinheim, 707-711, (1987)
- [63] H.-D. Dörfler
Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH-Verlag, Weinheim, 459, (1994)
- [64] H. Thurn
Dissertation, Universität Bayreuth, (1984)
- [65] A.C. John, A.K. Rakshit
J. Coll. Interface Sci. **156**, 202-206, (1993)
- [66] M. Borkovec, H.-F. Eicke, H. Hammerich, B.D. Gupta
J. Phys. Chem. **92**, 206-211 (1988)
- [67] G.G. Warr
Colloids Surfaces A, **103**, 273-279, (1995)
- [68] L.M. Prince,
Microemulsions, Theory and Practice, Academic Press, New York, (1977)
- [69] D.J. Cebula, R.H. Ottwill, J. Ralston, P.N. Pusey
J. Chem Soc., Faraday Trans 1, **77**, 2585-2612, (1981)
- [70] A.M. Cazabat, D. Langevin
J. Chem. Physics **74**, 3148-3158, (1981)

- [71] S. Brunetti, D. Roux, A.M. Bellocq, G. Fourche, P. Bothorel
J. Phys. Chem. **87**, 1028-1034, (1983)
- [72] D. Attwood, G. Ktistis
International Journal of Pharmaceutics, **52**, 165-171, (1989)
- [73] T. Hellweg, R. von Klitzing
Physica A **283**, 349-358 (2000)
- [74] Petr Štěpánek
in: W. Brown, Dynamik Light Scattering, Clarendon Press, Oxford, (1993)
- [75] J. Stellbrink
Dissertation Universität Braunschweig, (1997)
- [76] J.C. Brown, P.N. Pusey, R. Dietz
J. Chem Phys. **62**, 1136-1144, (1975)
- [77] N. Ostrowsky, D. Sornett, P. Parker, E.R. Pike
Optica Acta **28**, 1059-1070, (1981)
- [78] S.W. Provencher
Computer Physics Communication, **27**, 213-227 (1982)
- [79] S.W. Provencher
Computer Physics Communication, **27**, 229-242 (1982)
- [80] V.A. Morozov
Methods for Solving Incorrectly Posed Problems, Springer-Verlag, New York,
(1984)
- [81] M.G. Brereton, E.W. Fischer, G. Fyatas, U. Marschall
J. Chem. Phys. **86**, 5174, (1987)
- [82] C.H. Wang, X.Q. Zhang
Macromolecules, **28**, 2288, (1995)
- [83] A. Ritzl, L. Belkoura, D. Woermann
Phys. Chem. Chem. Phys., **1**, 1947-1955, (1999)
- [84] Römpp Lexikon Chemie-Version 2.0,
Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag (1999)
- [85] H. Naarman, N. Theophilou,
in: Electroresponsive Molecular Polymeric Systems, Vol. I, N.Y. Marcel
Dekker, 1-39, (1988)

- [86] Industrial Technology Centre, MITI, Japan
Plast. Ind. News **35**, (4), 50, (1989)
- [87] M.J. González-Tejera, I. Carrillo, I. Hernández-Fuentes
Synthetic Metals **73**, 135-140, (1995)
- [88] M.J. González-Tejera, I. Carrillo, I. Hernández-Fuentes
Synthetic Metals **92**, 187-195, (1998)
- [89] X. Wan, F. Yan, S. Jin, X. Liu, and G. Xue
Chem. Mater. **11**, 2400-2407, (1999)
- [90] S. Aeiyaeh, B. Zaid, P.C. Lacaze
Electrochimica Acta **44**, 2889-2898 (1999)
- [91] K.I. Chane-Ching, J.C. Lacroix, M. Jouini, S. Aeiyaeh, P.C. Lacaze
Synth. Metals **101**, 27-28, (1999)
- [92] J. Petitjean, S. Aeiyaeh, J.C. Lacroix, P.C. Lacaze
J. Electroanal. Chem. **478**, 92-100, (1999)
- [93] F. Jonas, G. Heywang
Electrochim. Acta **39**, 1345, (1994)
- [94] D. Schattka, S. Winkels, J.W. Schultze
Metalloberfläche, 51. Jahrgang, 11, (1997)
- [95] M. Knoll, K. Cammann, C. Dumschat, J. Eshold, C. Sundermeier,
Sensors and Actuators B, **21**, 71, (1994)
- [96] A.Q. Contractor, T.N. Sureshkumar, R. Narayanan, S. Sukeerthi, R. Lal,
R.S. Srinivasa
Electrochim. Acta, **39**, 1321, (1994)
- [97] Y. Yang, E. Westweele, C. Zhang, P. Smith, A.J. Heeger
J. Appl. Phys. **77**, 263, (1995)
- [98] C. Ehrenbeck, K. Jüttner
Electrochim. Acta **41**, 1815, (1996)
- [99] E. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz,
J. Electroanal. Chem., **149**, 113, (1983)
- [100] G. Heywang, F. Jonas
Adv. Materials, **4**, 116, (1991)

- [101] F. Jonas, K. Lerch
Kunststoffe, **87**, 1401, (1997)
- [102] H. Neumeister, L. Fürst, R. Flucht, V.D. Nguyen
Ultrapure Water, **13**, (7), 60-64, (1996)
- [103] Handbook of Chemistry and Physics
R.C. Weast (ed.), 58th edition, CRC Press Inc., Florida (1977-1978)
- [104] S. Winkels,
Dissertation, Düsseldorf, (2000)
- [105] S. Burauer, T. Sottmann, R. Strey
Tenside Surf. Det. **37** (1), 8-16 (2000)
- [106] J.L. Salager, M. Minana-Perez, M. Perez-Sanchez, M. Ramirez-Gouveia,
C.I. Rojas
J. Disp. Sci. Techn. **4**, 313, (1983)
- [107] R. Strey
Colloid Polym. Sci. **272**, 1005-1019, (1994)
- [108] R.F. Berg, M.R. Moldover, J.S. Huang
J. Chem. Phys. **87**, 3687-3691 (1987)
- [109] H. Hoffmann, G. Ebert,
Angew. Chemie **100**, 933-944, (1988)
- [110] N. Sakmeche, E.A. Bazzaoui, M.Fall, S. Aeiyaeh, M. Jouini, J.C. Lacroix,
J.-J. Aaron, P.C. Lacaze
Synth. Metals **84**, 191-192 (1997)

7. Anhang

HPLC-Messungen analog zu Wasser- und Li⁺-Messungen

Probe / %	EDT / %	Lutensol® ON110 / %	Elektrolyt / %	EDT gefunden / %	Tensid gefunden / %
1 obere Phase	65	20	15	10	19
1 untere Phase				73	16
2 obere Phase	25	25	50	14	25
2 untere Phase				zu wenig Probe	zu wenig Probe
3 obere Phase	50	25	25	18	25
3 untere Phase				69	18
4 obere Phase	50	30	20	36	29
4 untere Phase				70	21
5 einphasig	50	35	15	50	25

FischdiagrammSystem EDT / (Lutensol[®] ON110 / APG 24) / 0,5 M LiClO₄

$\alpha = 49,51 \%$

$\delta = 77,8 \%$

γ / %	m (EDT) / g	m (Elektrolyt) / g	m (Lutensol [®] ON110) / g	m (APG 12/14) / g	Summe / g
12	8,72	8,88	1,87	0,53	20
14	8,52	8,68	2,18	0,62	20
16	8,32	8,48	2,49	0,71	20
18	8,12	8,28	2,80	0,80	20
20	7,92	8,08	3,11	0,89	20
22	7,73	7,87	3,42	0,98	20
24	7,53	7,67	3,73	1,07	20
26	7,33	7,47	4,05	1,15	20
28	7,13	7,27	4,36	1,24	20
30	6,93	7,07	4,67	1,33	20
32	6,73	6,87	4,98	1,42	20
34	6,54	6,66	5,29	1,51	20
36	6,34	6,46	5,60	1,60	20
38	6,14	6,26	5,91	1,69	20
40	5,94	6,06	6,22	1,78	20

Phasenübergänge

γ / %	T / °C			
	$2\phi \rightarrow 3\phi$	$3\phi \rightarrow \overline{2\phi}$	$2\phi \rightarrow 1\phi$	$1\phi \rightarrow \overline{2\phi}$
20	53	59		
24	51	59		
26	49	61		
30	49	61		
32	45	53		
36			37	45
38			27	45
40			23	45

Knotenpunkt bei $\tilde{T} = 47 \text{ °C}$ und $\tilde{\gamma} = 33,7 \%$.

Messungen der spezifischen Leitfähigkeit und der dynamischen Viskosität

Probe	EDT / %	Lutensol® ON110 / %	Elektrolyt / %	Leitfähigkeit κ / $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	Viskosität η / mPa s
A1	3	17	80	1,8 E-02	6,016
A2	10	25	65	1,0 E-02	29,798
A3	18	32	50	5,2 E-03	42,066
A4	30	35	35	2,2 E-03	42,959
A5	43	34	23	8,2E-04	43,111
A6	46	35	19	3,9E-04	42,852
A7	50	35	15	2,1E-04	40,650
A8	52	35	13	1,4E-04	38,983
A9	54	34	12	1,2E-04	37,216
A10	57	33	10	8,2E-05	34,437
A11	60	32	8	6,0E-05	31,146
A12	63	30	7	4,4E-05	28,472
B1	4	23	65	1,3 E-02	x
B2	5	35	60	6,5 E-03	x
B3	5	50	45	2,1 E-03	x
B4	5	65	30	7,3E-04	x
60/40	60	40	0	7E-08	x

Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit

$$M_{\text{el}} = M(\text{LiClO}_4) = 106,39 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\rho (\text{Elektrolyt}) = 1,028 \text{ g cm}^{-3}$$

Proben	κ / $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	ϕ_{el}	c_m / mol cm^{-3}	Λ_{eq} / $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$
A1	1,83E-02	80,61	6,25E-02	2,93E-01
A2	1,04E-02	66,60	5,16E-02	2,01E-01
A3	5,2E-03	52,23	4,05E-02	1,28E-01
A4	2,15E-03	37,65	2,92E-02	7,36E-02
A5	8,20E-04	25,56	1,98E-02	4,14E-02
A6	3,93E-04	21,28	1,65E-02	2,38E-02
A7	2,10E-04	16,97	1,32E-02	1,60E-02
A8	1,43E-04	14,79	1,15E-02	1,25E-02
A9	1,17E-04	13,72	1,06E-02	1,10E-02
A10	8,20E-05	11,53	8,94E-03	9,17E-03
A11	6,00E-05	9,29	7,21E-03	8,32E-03
A12	4,40E-05	8,20	6,36E-03	6,92E-03
B1	1,26E-02	73,74	5,72E-02	2,20E-01
B2	6,5E-03	60,78	4,71E-02	1,38E-01
B3	2,1E-03	45,61	3,54E-02	5,94E-02
B4	7,30E-04	30,43	2,36E-02	3,09E-02

Zugabe Elektrolyt für die Titration zum Gemisch EDT/Lutensol® ON110 (60/40)

Zugabe Elektrolyt / ml	Zugabe Elektrolyt / g	Zugabe Elektrolyt / %	Leitfähigkeit κ / $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	
0,0	0	0	7,00E-08	klar
0,5	0,51	1,45	3,75E-06	klar
0,56	0,58	1,62	4,70E-06	trüb
0,58	0,60	1,68	4,90E-06	trüb
1,0	1,03	2,85	1,44E-05	trüb
1,7	1,75	4,76	3,30E-05	trüb
2,1	2,16	5,81	4,35E-05	trüb
2,5	2,57	6,84	5,30E-05	trüb
3,0	3,08	8,10	6,60E-05	trüb
3,1	3,19	8,35	6,78E-05	klar
3,5	3,60	9,32	7,89E-05	klar
4,0	4,11	10,52	9,50E-05	klar
4,5	4,63	11,68	1,13E-04	klar
5,0	5,14	12,81	1,38E-04	klar
5,5	5,65	13,91	1,72E-04	klar
6,0	6,17	14,98	2,14E-04	klar
7,0	7,20	17,06	3,37E-04	klar
8,0	8,22	19,03	5,15E-04	klar
9,0	9,25	20,91	7,42E-04	klar
9,3	9,56	21,46	8,35E-04	klar
9,42	9,68	21,67	8,64E-04	klar
9,6	9,87	22,00	9,12E-04	trüb
9,7	9,97	22,18	9,40E-04	trüb

Daten aus der dynamischen Lichtstreuung

Probe	Winkel / °	$\tau 1$ / ms	$\tau 2$ / ms	$\tau 3$ / ms	$\tau 4$ / ms	$\Gamma 1$ / s ⁻¹	$\Gamma 2$ / s ⁻¹	$\Gamma 3$ / s ⁻¹	$\Gamma 4$ / s ⁻¹
C1	50	5,89E-02				1,70E+04			
	70	3,32E-02				3,01E+04			
	90	2,19E-02				4,57E+04			
	110	1,63E-02				6,14E+04			
	130	1,55E-02				6,44E+04			
C2	50	5,28E-02	5,43E-01	6,15E+01		1,89E+04	1,84E+03	1,63E+01	
	70	2,80E-02	2,93E-01	3,01E+01		3,58E+04	3,41E+03	3,32E+01	
	90	1,90E-02	1,95E-01	1,67E+01		5,25E+04	5,12E+03	6,01E+01	
	110	1,44E-02	1,50E-01	1,34E+01		6,97E+04	6,65E+03	7,46E+01	
	130	1,18E-02	1,21E-01	4,45E+00	2,78E+01	8,48E+04	8,25E+03	2,25E+02	3,60E+01
	150	1,01E-02	1,02E-01	3,49E+00	1,05E+01	9,80E+03	9,80E+03	2,87E+02	9,56E+01
C3	50	4,77E-02	6,51E-01	1,00E+02		2,10E+04	1,54E+03	9,99E+00	
	70	2,62E-02	3,43E-01	3,33E+01		3,82E+04	2,91E+03	3,00E+01	
	90	1,75E-02	2,29E-01	2,72E+01		5,73E+04	4,36E+03	3,68E+01	
	110	1,33E-02	1,73E-01	2,40E+01		7,55E+04	5,78E+03	4,16E+01	
	130	1,05E-02	1,40E-01	1,18E+01		9,54E+04	7,13E+03	8,49E+01	
	150	9,53E-03	1,24E-01	1,49E+01		1,05E+05	8,10E+03	6,72E+01	
C4	50	5,94E-02	9,18E-01			1,68E+04	1,09E+03		
	70	2,84E-02	5,09E-01			3,52E+04	1,97E+03		
	90	1,93E-02	3,34E-01			5,19E+04	2,99E+03		
	110	1,49E-02	2,47E-01			6,72E+04	4,05E+03		
	130	1,25E-02	2,03E-01			8,01E+04	4,94E+03		
	150	1,04E-02	1,76E-01			9,62E+04	5,68E+03		
C5	50	5,94E-02	1,62E+00			1,68E+04	6,17E+02		
	70	2,83E-02	8,26E-01			3,54E+04	1,21E+03		
	90	2,14E-02	5,69E-01			4,68E+04	1,76E+03		
	110	1,63E-02	4,18E-01			6,13E+04	2,39E+03		
	130	1,53E-02	3,40E-01			6,54E+04	2,94E+03		
	150	1,08E-02	3,00E-01			9,28E+04	3,33E+03		
C6	50		1,25E+00				7,99E+02		
	70		6,84E-01				1,46E+03		
	90		4,46E-01				2,24E+03		
	110		3,34E-01				3,00E+03		
	130		2,71E-01				3,69E+03		
	150		2,42E-01				4,14E+03		

	D1 / m ² s ⁻¹	D2 / m ² s ⁻¹	D3 / m ² s ⁻¹	D4 / m ² s ⁻¹	T / K	r _{h1} / nm	r _{h2} / nm	r _{h3} / nm	r _{h4} / nm
C1	9,004E-11				297,87	2,72			
	8,666E-11				297,86	2,83			
	8,666E-11				297,87	2,83			
	8,670E-11				297,87	2,83			
	7,424E-11				297,86	3,30			
C2	1,005E-10	9,780E-12			297,85	2,44	2,50E+01		
	1,030E-10	9,818E-12			297,86	2,38	2,50E+01		
	9,960E-11	9,710E-12			297,86	2,46	2,52E+01		
	9,842E-11	9,390E-12	1,054E-13		297,85	2,49	2,61E+01	2,32E+03	
	9,785E-11	9,519E-12	2,594E-13	4,156E-14	297,85	2,50	2,57E+01	9,44E+02	5,89E+03
	1,008E-10	9,958E-12	2,914E-13	9,710E-14	297,86	2,43	2,46E+01	8,41E+02	2,52E+03
C3	1,113E-10	8,155E-12	5,301E-14		297,84	2,20	3,00E+01	4,62E+03	
	1,100E-10	8,393E-12	8,650E-14		297,85	2,23	2,92E+01	2,83E+03	
	1,086E-10	8,262E-12	6,981E-14		297,85	2,26	2,97E+01	3,51E+03	
	1,066E-10	8,163E-12	5,877E-14		297,85	2,30	3,00E+01	4,17E+03	
	1,101E-10	8,223E-12	9,794E-14		297,85	2,23	2,98E+01	2,50E+03	
	1,066E-10	8,224E-12	6,826E-14		297,86	2,30	2,98E+01	3,59E+03	
C4	8,934E-11	5,779E-12			297,83	2,74	4,24E+01		
	1,014E-10	5,665E-12			297,82	2,42	4,32E+01		
	9,846E-11	5,676E-12			297,82	2,49	4,32E+01		
	9,491E-11	5,722E-12			297,84	2,58	4,28E+01		
	9,244E-11	5,697E-12			297,83	2,65	4,30E+01		
	9,776E-11	5,764E-12			297,83	2,51	4,25E+01		
C5	8,940E-11	3,275E-12			297,85	2,74	7,48E+01		
	1,019E-10	3,486E-12			297,84	2,40	7,03E+01		
	8,873E-11	3,329E-12			297,85	2,76	7,36E+01		
	8,654E-11	3,379E-12			297,84	2,83	7,25E+01		
	7,550E-11	3,389E-12			297,83	3,24	7,23E+01		
	9,422E-11	3,386E-12			297,84	2,60	7,24E+01		
C6		4,241E-12			297,84		5,78E+01		
		4,212E-12			297,84		5,82E+01		
		4,253E-12			297,84		5,76E+01		
		4,232E-12			297,85		5,79E+01		
		4,259E-12			297,85		5,75E+01		
		4,201E-12			297,84		5,83E+01		

Probe	Winkel / °	$\tau 1$ / ms	$\tau 2$ / ms	$\tau 3$ / ms	$\Gamma 1$ / s ⁻¹	$\Gamma 2$ / s ⁻¹	$\Gamma 3$ / s ⁻¹
E1	50	6,37E-02	5,79E+01		1,57E+04	1,73E+01	
	70	3,45E-02	1,74E+01		2,90E+04	5,76E+01	
	90	2,28E-02	1,47E+01		4,39E+04	6,80E+01	
	110	1,69E-02	8,45E+00		5,91E+04	1,18E+02	
	130	1,38E-02	7,13E+00		7,23E+04	1,40E+02	
	150	1,23E-02	5,19E+00		8,16E+04	1,93E+02	
E2	50	6,12E-02	6,22E+01		1,63E+04	1,61E+01	
	70	3,26E-02	3,18E+01		3,07E+04	3,14E+01	
	90	2,21E-02	1,99E+01		4,53E+04	5,02E+01	
	110	1,58E-02	1,02E+00	1,60E+01	6,32E+04	9,85E+02	6,26E+01
	130	1,31E-02	9,09E-01	1,00E+01	7,65E+04	1,10E+03	1,00E+02
	150	1,14E-02	8,90E+00		8,75E+04	1,12E+02	
E3	50	6,16E-02	1,11E+02		1,62E+04	9,05E+00	
	70	3,25E-02	3,17E+01		3,08E+04	3,16E+01	
	90	2,28E-02	3,40E+01		4,39E+04	2,94E+01	
	110	1,61E-02	1,67E+01		6,20E+04	5,98E+01	
	130	1,35E-02	2,07E+01		7,39E+04	4,84E+01	
	150	1,17E-02	1,09E+01		8,54E+04	9,17E+01	
E4	50	8,77E-02	1,50E+02		1,14E+04	6,68E+00	
	70	4,63E-02	7,85E-01	8,17E+01	2,16E+04	1,27E+03	1,22E+01
	90	3,13E-02	3,39E-01	4,72E+01	3,20E+04	2,95E+03	2,12E+01
	110	2,35E-02	3,52E+01		4,26E+04	2,84E+01	
	130	1,88E-02	2,50E+01		5,31E+04	4,01E+01	
	150	1,64E-02	3,19E-01	1,75E+01	6,11E+04	3,13E+03	5,71E+01

	q^2 / cm^{-2}	D1 / m^2s^{-1}	D2 / m^2s^{-1}	D3 / m^2s^{-1}	T / K	r_{h1} / nm	r_{h2} / nm	r_{h3} / nm
E1	1,885E+10	8,324E-11	9,164E-14		297,97	2,94	2,67E+03	
	3,472E+10	8,359E-11	1,659E-13		297,99	2,93	1,48E+03	
	5,276E+10	8,316E-11	1,289E-13		297,98	2,95	1,90E+03	
	7,081E+10	8,342E-11	1,671E-13		297,98	2,94	1,47E+03	
	8,668E+10	8,342E-11	1,617E-13		297,97	2,94	1,52E+03	
	9,846E+10	8,285E-11	1,956E-13		297,97	2,96	1,25E+03	
E2	1,885E+10	8,672E-11	8,537E-14		297,85	2,82	2,87E+03	
	3,472E+10	8,839E-11	9,050E-14		297,85	2,77	2,71E+03	
	5,276E+10	8,584E-11	9,505E-14		297,85	2,85	2,58E+03	
	7,081E+10	8,927E-11	1,391E-12	8,838E-14	297,86	2,74	1,76E+02	2,77E+03
	8,668E+10	8,820E-11	1,269E-12	1,154E-13	297,85	2,78	1,93E+02	2,12E+03
	9,846E+10	8,886E-11	1,141E-13		297,86	2,76	2,15E+03	
E3	1,885E+10	8,608E-11	4,802E-14		297,96	2,85	5,10E+03	
	3,472E+10	8,863E-11	9,095E-14		297,96	2,77	2,69E+03	
	5,276E+10	8,320E-11	5,568E-14		297,96	2,95	4,40E+03	
	7,081E+10	8,761E-11	8,452E-14		297,96	2,80	2,90E+03	
	8,668E+10	8,521E-11	5,579E-14		297,96	2,88	4,39E+03	
	9,846E+10	8,674E-11	9,318E-14		297,97	2,83	2,63E+03	
E4	1,885E+10	6,050E-11	3,544E-14		297,97	4,05	9,40E+01	
	3,472E+10	6,224E-11	3,669E-12	3,524E-14	297,96	3,94	8,83E-01	2,06E+01
	5,276E+10	6,057E-11	5,589E-12	4,013E-14	297,97	4,05	5,95E-01	1,22E+01
	7,081E+10	6,017E-11	4,010E-14		297,97	4,07	8,35E+01	
	8,668E+10	6,130E-11	4,624E-14		297,97	4,00	7,11E+01	
	9,846E+10	6,201E-11	3,184E-12	5,804E-14	297,99	3,95	1,02E+00	1,45E+01

Probe	Winkel / °	$\tau 1$ / ms	$\tau 2$ / ms	$\tau 3$ / ms	$\tau 4$ / ms	$\Gamma 1$ / s ⁻¹	$\Gamma 2$ / s ⁻¹	$\Gamma 3$ / s ⁻¹	$\Gamma 4$ / s ⁻¹
D3	30	8,40E-02	4,59E+00	2,41E+02		1,19E+04	2,18E+02	4,15E+00	
	40	4,72E-02	1,57E+00	1,39E-02		2,12E+04	6,38E+02	7,22E+04	
	45	3,74E-02	1,12E+00	9,66E+01		2,68E+04	8,91E+02	1,03E+01	
	50	3,06E-02	7,97E-01	7,24E+01		3,27E+04	1,25E+03	1,38E+01	
	70	1,68E-02	5,47E-01	4,16E+01		5,95E+04	1,83E+03	2,41E+01	
	90	1,13E-02	5,02E-01	2,07E+01		8,85E+04	1,99E+03	4,83E+01	
	110	8,35E-03	1,44E-01	7,15E-01	1,65E+01	1,20E+05	6,95E+03	1,40E+03	6,07E+01
	130	7,21E-03	4,17E-01	1,40E+01		1,39E+05	2,40E+03	7,16E+01	
	150	5,89E-03	1,90E-01	6,13E-01	1,64E+01	1,70E+05	5,26E+03	1,63E+03	6,08E+01
25/75	30	9,48E-02	5,91E+01			1,05E+04	1,69E+01		
	40	5,39E-02	1,20E+00	3,27E+01		1,86E+04	8,32E+02	3,06E+01	
	50	3,48E-02	7,30E-01	2,07E+01		2,87E+04	1,37E+03	4,84E+01	
	70	1,92E-02	1,94E+00	1,18E+01		5,22E+04	5,15E+02	8,50E+01	
	90	1,29E-02	1,65E+00	6,97E+00		7,76E+04	6,07E+02	1,43E+02	
	110	9,83E-03	9,77E-01	6,55E+00		1,02E+05	1,02E+03	1,53E+02	
	130	7,83E-03	2,39E+00	1,22E+01		1,28E+05	4,19E+02	8,18E+01	
	150	6,56E-03	1,35E-01	6,46E+00		1,52E+05	7,39E+03	1,55E+02	

	q^2 / cm ⁻²	D1 / m ² s ⁻¹	D2 / m ² s ⁻¹	D3 / m ² s ⁻¹	D4 / m ² s ⁻¹	T / K	r _{h1} / nm	r _{h2} / nm	r _{h3} / nm	r _{h4} / nm
D3	7,07E+09	1,68E-10	3,08E-12	5,87E-14		297,97	1,45	7,95E+01	4,17E+03	
	1,23E+10	1,72E-10	5,17E-12	5,85E-10		297,97	1,43	4,74E+01	4,19E-01	
	1,55E+10	1,73E-10	5,77E-12	6,70E-14		297,96	1,42	4,25E+01	3,66E+03	
	1,88E+10	1,73E-10	6,66E-12	7,33E-14		297,96	1,41	3,68E+01	3,34E+03	
	3,47E+10	1,71E-10	5,27E-12	6,93E-14		297,95	1,43	4,65E+01	3,53E+03	
	5,28E+10	1,68E-10	3,78E-12	9,16E-14		297,95	1,46	6,49E+01	2,68E+03	
	7,08E+10	1,69E-10	9,82E-12	1,97E-12	8,57E-14	297,95	1,45	2,50E+01	1,24E+02	2,86E+03
	8,67E+10	1,60E-10	2,77E-12	8,26E-14		297,95	1,53	8,85E+01	2,97E+03	
	9,85E+10	1,72E-10	5,35E-12	1,66E-12	6,18E-14	297,53	1,42	4,58E+01	1,48E+02	3,96E+03
25/75	7,07E+09	1,49E-10	2,40E-13			297,50	1,64	1,02E+03		
	1,23E+10	1,50E-10	6,74E-12	2,48E-13		297,50	1,63	3,63E+01	9,87E+02	
	1,88E+10	1,52E-10	7,27E-12	2,57E-13		297,50	1,60	3,37E+01	9,53E+02	
	3,47E+10	1,50E-10	1,48E-12	2,45E-13		297,50	1,63	1,65E+02	9,99E+02	
	5,28E+10	1,47E-10	1,15E-12	2,72E-13		297,50	1,66	2,13E+02	9,00E+02	
	7,08E+10	1,44E-10	1,44E-12	2,16E-13		297,50	1,70	1,69E+02	1,13E+03	
	8,67E+10	1,47E-10	4,83E-13	9,43E-14		297,51	1,66	5,06E+02	2,59E+03	
	9,85E+10	1,55E-10	7,50E-12	1,57E-13		297,52	1,58	3,26E+01	1,56E+03	

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. M.J. Schwuger, Leiter des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie, danke ich für die interessante Themenstellung sowie die Förderung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. J.W. Schultze vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf möchte ich sowohl für die Übernahme des Korreferats danken als auch für die erfolgreiche Zusammenarbeit.

Für die Unterstützung dieser Arbeit und die freundliche Aufnahme in seine Abteilung "Fluide Grenzflächen" bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. G. Subklew.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. F.-H. Haegel für die Betreuung, seine Unterstützung und die ständige Diskussionsbereitschaft während dieser Arbeit.

Frau Agnes Höltkemeier, die mir bei der HPLC-Analytik behilflich war, und Frau Silke Kowalski standen mir immer freundschaftlich und aufmunternd zur Seite, wofür ich ihnen herzlich danke.

Danke auch allen anderen Kollegen, vor allem Herrn Flucht für seine Hilfe bei der Aufnahme der Fischdiagramme.

Für die gute Zusammenarbeit bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Schultze, insbesondere bei Stephan Winkels und Christian Stromberg.

Jörg Stellbrink möchte ich meinen Dank für die Hilfe bei der Durchführung der DLS aussprechen und für die vielen wertvollen Gespräche, für die er sich immer Zeit genommen hat.

Bei Herrn Loussaine Belkoura und Herrn Stefan Burauer vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Köln bedanke ich mich für Ihre freundliche Unterstützung und ihre Diskussionsbereitschaft.

Ich danke Antje Hahn, die mir tatkräftig bei der Destillation des Öls beistand und mir dafür ihren Arbeitsplatz zur Verfügung gestellt hat.

Für die finanzielle Förderung meiner Arbeit möchte ich mich auch bei dem Forschungsinstitut für Umwelttechnologien, Wasser- und Abfallwirtschaft (FIW), Köln, bedanken.

Außerdem bedanke ich mich bei meinen Eltern, Schwestern, Verwandten und Freunden, da sie mir während meines Studiums und meiner Dissertation den nötigen Rückhalt gegeben haben.

Ganz herzlich aber möchte ich Lars Ulrich danken. Er stand mir in den letzten Jahren stets ermutigend zur Seite und hat mich immer unterstützt, nicht nur bei der Durchsicht dieser Arbeit.