

**Mechanismen der
Catastrophic Phase Inversion
in Emulsionen aus Polydimethylsiloxanen und Wasser**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Alice Schneider
aus Solingen

Düsseldorf, September 2011

aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

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

Referent: Prof. Dr. Claus A. M. Seidel
Korreferent: Prof. Dr. Wolfgang von Rybinski

Tag der mündlichen Prüfung: 23.11.2011

Danksagung

An dieser Stelle danke ich all jenen, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt folgenden Personen:

- Herrn Dr. Johann Klein, Herrn Dr. Thomas Plantenberg und Herrn Prof. Dr. Wolfgang von Rybinski für die interessante Aufgabenstellung zur selbstständigen und freien Bearbeitung sowie ihr Interesse an den Ergebnissen, dem Fortgang der Arbeit und den wertvollen Diskussionen
- Herrn Prof. Dr. Wolfgang von Rybinski und Herrn Prof. Dr. Claus Seidel für die Betreuung während der Erstellung der Arbeit und die Übernahme der Gutachtertätigkeit
- Den Kolleginnen und Kollegen der Abteilungen Dichtstoffe und Montageklebstoffe und Advanced Materials der Firma Henkel AG & Co. KGaA für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre
- Herrn Dr. Johann Klein und Herrn Dr. Thomas Plantenberg stellvertretend für den Unternehmensbereich Klebstoffe der Firma Henkel AG & Co. KGaA für die Finanzierung der Arbeit

Inhalt

Danksagung	I
Inhalt	III
Abbildungen	VII
Tabellen	XI
Abkürzungen	XIII
1 Einleitung	1
1.1 Thematik	1
1.2 Ziele der Arbeit	3
1.3 Vorgehensweise	4
2 Physikalisch-chemische Grundlagen	7
2.1 Definitionen	7
2.2 Kinetisch stabilisierte Emulsionen	12
2.3 Thermodynamisch stabile Emulsionen	21
2.4 Morphologie einer Emulsion	22
2.5 Theorie der Phaseninversion	26
2.5.1 Transitional Inversion	28
2.5.2 Catastrophic Inversion	31
3 Experimentelles	35
3.1 Material	35
3.1.1 Chemikalien	35
3.1.1.1 Silikonöle	35
3.1.1.2 Alkoholethoxylate	35
3.1.1.3 Geräte	37
3.2 Methoden	38
3.2.1 Charakterisierung der Tenside	38
3.2.1.1 Tensidanalytik	38

3.2.1.2	Tenside in binären Systemen	39
3.2.1.2.1	Tensid-Wasser-Systeme	39
3.2.1.2.2	Tensid-Öl-Systeme	44
3.2.1.3	Tenside in ternären Systemen	44
3.2.1.3.1	Tensid-Öl-Wasser-Systeme	44
3.2.2	Charakterisierung der Emulsionen	47
3.2.2.1	Morphologie-Bestimmung und Strukturanalyse	47
3.2.2.2	Partikelgrößenbestimmungen in O/W-Emulsionen	52
4	Ergebnisse und Diskussion	55
4.1	Aufbau repräsentativer Modellsysteme	55
4.1.1	Auswahl der Substanzen	56
4.1.1.1	Polydimethylsiloxane	56
4.1.1.2	Tenside	57
4.1.1.2.1	Alkoholethoxylate	57
4.1.1.2.2	Tensidanalytik	58
4.1.1.3	Wasser	61
4.1.2	Emulsionsversuche	61
4.1.3	Vergleich von Modell- und Praxissystemen	62
4.2	Physikalisch-chemische Charakterisierung der Tenside	64
4.2.1	Binäre Tensid-Wasser-Systeme	64
4.2.1.1	Oberflächenspannung	64
4.2.1.1.1	Mizellbildung	65
4.2.1.1.2	Ringtensiometrie	66
4.2.1.1.3	Blasendruckmethode	69
4.2.1.2	Phasen-Verhalten	71
4.2.1.2.1	Lyotrope Flüssigkristalle	71
4.2.1.2.2	Phasen-Verhalten wässriger Tensidlösungen	72
4.2.2	Binäre Tensid-Öl-Systeme	81
4.2.3	Ternäre Tensid-Öl-Wasser-Systeme - Öl-Wasser- Grenzflächenspannung	81
4.2.3.1	Tropfen-Volumen-Tensiometrie	82
4.3	Catastrophic Phase Inversion	85
4.3.1	Phaseninversion im Öl-Wasser-System	85
4.3.2	Phaseninversion in Tensid-Öl-Wasser-Systemen	87
4.3.2.1	Elektrische Leitfähigkeit	88

4.3.2.2	Viskosität	89
4.3.2.3	Struktur	92
4.3.2.3.1	Wasserlösliche Tenside	93
4.3.2.3.2	Nicht-wasserlösliches Tensid	100
4.3.2.4	Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit, Viskosität und Emulsionsstruktur während der Phaseninversion	102
4.3.2.5	Phaseninversionspunkt	104
4.3.2.6	Ternäre Phasendiagramme	106
4.3.2.7	Teilchengrößen der O/W-Emulsionen nach der Pha- seninversion	107
4.3.2.7.1	Tropfengrößenverteilungen	107
4.3.2.7.2	Mittlere Tropfengröße der O/W-Emulsionen nach der Phaseninversion	108
4.3.2.8	Vergleich: Lage der Phaseninversion und mittlere Teil- chengröße	108
4.3.3	Stabilität der hergestellten O/W-Emulsionen	110
4.3.3.1	Verdünnen mit Wasser	110
4.3.3.2	Zugabe von Tensid und Öl	111
4.3.3.3	Scherbelastung	115
4.3.4	Einfluss der Temperatur	118
4.3.4.1	PIT-Methode	118
4.3.4.2	Catastrophic Inversion bei erhöhter Temperatur	118
4.3.5	Vergleich: Phaseninversion und konventionelles Emul- gieren	120
4.3.5.1	Morphologie der Emulsionen	120
4.3.5.2	Teilchengrößen	122
4.4	Fazit	123
4.4.1	Vorschlag für den Mechanismus der Catastrophic Phase Inversion	123
4.4.1.1	Wasserlösliche Tenside	123
4.4.1.2	Wasserunlösliches Tensid	124
4.4.1.3	Vergleich mit der Literatur	125
4.4.2	Mechanismen der Tropfenbildung	126
4.4.2.1	Generelle Erläuterungen	126
4.4.2.2	Systeme mit niedrigen Tensidkonzentrationen	127
4.4.2.3	Systeme mit mittleren Tensidkonzentrationen	129

4.4.2.4	Systeme mit hohen Tensidkonzentrationen	130
4.4.2.5	Vergleich mit der Literatur	131
4.4.3	Analogie zur PIT-Methode	132
4.4.4	Molekulare Betrachtung	133
4.4.4.1	Öllöslichkeit der Tenside	133
4.4.4.2	Struktur und Orientierung der in der Öl-Wasser- Grenzfläche adsorbierten Alkoholethoxylate	135
4.4.4.3	Molekularer Flächenbedarf	138
4.4.4.4	Krümmung der Grenzflächen	144
4.4.4.4.1	Bevorzugte Morphologie der Grenzflächen	144
4.4.4.4.2	Spontane Krümmung	148
4.4.4.5	Molekulare Dimensionen während der Catastrophic Inversion	152
5	Catastrophic Phase Inversion in der industriellen An- wendung	155
5.1	Herstellung von Emulsionen in der Industrie	155
5.1.1	Konventionelles Emulgieren	155
5.1.2	Emulgieren durch Phaseninversion	156
5.1.2.1	Emulgieren durch Formulierungs-induzierte Inver- sion	156
5.1.2.2	Herstellung feinteiliger Emulsionen durch Tempera- turinduzierte Inversion	157
5.1.2.3	Öl-Emulgierung durch Erhöhung des Wasser-Gehaltes .	157
5.2	Abläufe im Praxissystem während der Phaseninversion.....	157
5.3	Einflussgrößen	160
5.3.1	Verfahrenstechnische Parameter	160
5.3.2	Chemische Parameter	161
5.4	Fazit	162
6	Zusammenfassung	163
7	Abstract	167
	Literatur.....	171
	Anhang	183
	Erklärung	203

Abbildungen

Abbildung 2.1	Modellhafte Darstellung der verschiedenen Emulsionstypen	8
Abbildung 2.2	Vektorielle Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Molekülen in Flüssigkeiten	9
Abbildung 2.3	Amphiphiler Aufbau eines Tensidmoleküls.....	11
Abbildung 2.4	Prinzip des mechanischen Emulgierens.....	14
Abbildung 2.5	Destabilisierung von Emulsionen	17
Abbildung 2.6	Winsor-Typen	25
Abbildung 2.7	Phaseninversion	26
Abbildung 2.8	Dynamische Phaseninversions-Grenzen.....	27
Abbildung 2.9	Kahlweit-Fisch	30
Abbildung 2.10	Prinzip der PIT-Methode.....	31
Abbildung 3.1	Prinzip der Ringtensiometrie nach Du Nouy.....	40
Abbildung 3.2	Prinzip der Blasendrucktensiometrie	42
Abbildung 3.3	Prinzip der Topfenvolumentensiometrie	46
Abbildung 3.4	Prinzipieller Aufbau eines Kegel-Platte-Rheometers.....	49
Abbildung 3.5	Prinzip der Laserbeugung	52
Abbildung 4.1	Allgemeine Strukturformel von Polydimethylsiloxan (PDMS)	56
Abbildung 4.2	Aufbau eines Alkoholethoxylats CmEOn.....	57
Abbildung 4.3	Umsetzung Von Alkohol und Ethylenoxid zu Alkoholethoxylat.....	58
Abbildung 4.4	Quantifizierung der Anzahl an EO-Einheiten von C ₁₃ EO ₈	60
Abbildung 4.5	Spezifische Leitfähigkeit verschiedener Alkoholethoxylate in Abhängigkeit der Konzentration	61
Abbildung 4.6	Mittlere Teilchengrößen der Modell- und Praxisssysteme.....	63

Abbildung 4.7	Verlauf der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit vom Grenzflächenalter	65
Abbildung 4.8	Mizellbildung	66
Abbildung 4.9	cmc-Kurven verschiedener Alkoholethoxylate.....	67
Abbildung 4.10	cmc _{lg} und minimale Oberflächenspannungen	68
Abbildung 4.11	Oberflächenspannung verschiedener Alkoholethoxylate in Abhängigkeit der Oberflächenlebensdauer	69
Abbildung 4.12	Ausbilden lyotroper Flüssigkristalle	74
Abbildung 4.13	Phasen-Diagramm binärer C ₁₂ EO _n /Wasser-Mischungen.....	76
Abbildung 4.14	Polarisationsmikroskopische Texturen verschiedener Phasentypen.....	78
Abbildung 4.15	Phasen-Verhalten verschiedener Alkoholethoxylate.....	79
Abbildung 4.16	Grenzflächenspannung verschiedener Alkoholethoxylate in Abhängigkeit der Grenzflächenlebensdauer.....	82
Abbildung 4.17	cm _{cll} -Kurven verschiedener Alkoholethoxylate	84
Abbildung 4.18	cmc und minimale Grenzflächenspannungen.....	85
Abbildung 4.19	Leitfähigkeitskurve zur Demonstration der Phaseninversion im binären Öl-Wasser-System	86
Abbildung 4.20	Leitfähigkeitsverlauf der Emulsionen während der Catastrophic Inversion.....	90
Abbildung 4.21	Viskositätsverlauf der Emulsionen während der Catastrophic Inversion.....	91
Abbildung 4.22	Mikroskopische T/O-Emulsion (0,0 % W-Gh.)	93
Abbildung 4.23	Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) T/O-Kristalldispersion	94
Abbildung 4.24	Mikroskopische W/O-Emulsion (2,5 % W-Gh.).....	95
Abbildung 4.25	Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) W/O-Emulsion (5,0 % W.-Gh.).....	96
Abbildung 4.26	Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) W/O-Emulsion (2,5 % W.-Gh.).....	96
Abbildung 4.27	Mikroskopische O/W/O-Emulsion (15,0 % W-Gh.).....	97
Abbildung 4.28	Mikroskopische O/W/O-Emulsion (25,0 % W-Gh.).....	98
Abbildung 4.29	Mikroskopische O/W/O-Emulsion (35,0 % W-Gh.).....	98
Abbildung 4.30	Mikroskopische O/W-Emulsion (45,0 % W-Gh.)	99
Abbildung 4.31	Mikroskopische T/O-Emulsion (0,0 % W-Gh.)	100

Abbildung 4.32	Mikroskopische W/O/W-Emulsion (37,5 % W-Gh.).....	101
Abbildung 4.33	Leitfähigkeits- und Viskositätsverlauf einer Emulsion während der Catastrophic Inversion.....	102
Abbildung 4.34	Strukturelle Entwicklung einer Emulsion während der Catastrophic Inversion.....	102
Abbildung 4.35	Emulsions-Inversions-Punkt (EIP) der Catastrophic Phase Inversion.....	105
Abbildung 4.36	Ternäre Phasendiagramme.....	106
Abbildung 4.37	Tropfengrößen der O/W-Emulsionen nach der Pha- seninversion	108
Abbildung 4.38	Vergleich der Lage der Phaseninversion mit der Trop- fengröße der O/W-Emulsionen.....	109
Abbildung 4.39	Hysterese-Kurve der Catastrophic Inversion.....	112
Abbildung 4.40	Mikroskopische O/W-Emulsion (50,0 % W-Gh.).....	113
Abbildung 4.41	Mikroskopische O/W-Emulsion (35,0 % W-Gh.).....	113
Abbildung 4.42	Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) W/O-Emulsion	114
Abbildung 4.43	Emulsionen mit unterschiedlichen Wasser-Gehalten nach der Zentrifugation	116
Abbildung 4.44	Mikroskopische O/W-Emulsion (a) vor und (b) nach der Zentrifugation	117
Abbildung 4.45	Leitfähigkeitskurve zur Bestimmung der Lage der Pha- seninversion bei erhöhter Temperatur	119
Abbildung 4.46	Wasseraufnahmekapazität der Öl-Phase an emulgier- tem Wasser.....	121
Abbildung 4.47	Öllöslichkeit Δ [10^3 mol/L] der eingesetzten Alkohol- ethoxylate	134
Abbildung 4.48	Emulsions-Inversions-Punkt (EIP) in Abhängigkeit des HLB	136
Abbildung 4.49	EIP als Funktion des HLB für Systeme mit Nonylphe- nolethoxylaten	137
Abbildung 4.50	Fläche pro Molekül A [nm^2] in a) der Luft-Wasser- Grenzfläche und b) der Öl-Wasser-Grenzfläche	140
Abbildung 4.51	Theoretisch berechnete und experimentell bestimmte Flächen pro Molekül.....	143
Abbildung 4.52	Molekulare Form und Aggregat Morphologie.....	144

Catastrophic Phase Inversion

Abbildung 4.53	Formparameter s für die verschiedenen Tenside.....	147
Abbildung 4.54	Schematische Darstellung der in die gekrümmte Grenzfläche eingelagerten C_{11} -Alkoholethoxylate.....	149
Abbildung 4.55	Polymerketten in der Grenzfläche.....	150
Abbildung 4.56	Schematische Darstellung der molekularen Abläufe in der Grenzfläche während der Catastrophic Inversion.....	152
Abbildung 5.1	Mikroskopische T/O-Emulsion (0,0 % W-Gh.)	158
Abbildung 5.2	Mikroskopische W/O-Emulsion (2,0 % W-Gh.).....	159
Abbildung 5.3	Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) O/W/O-Emulsion (4,5 % W-Gh.)	159
Abbildung 5.4	Mikroskopische O/W-Emulsion (7,5 % W-Gh.).....	160
Abbildung 5.5	Mittlere Teilchengrößen von O/W-Emulsionen in Ab- hängigkeit der Wasserzuflussrate und der Rührge- schwindigkeit.....	161
Abbildung 5.6	Mittlere Teilchengrößen von O/W-Emulsionen in Ab- hängigkeit des Tensid-Gehaltes	162

Tabellen

Tabelle 2.1	Tensidklassen.....	11
Tabelle 3.1	Übersicht über die eingesetzten Silikonöle.....	36
Tabelle 3.2	Übersicht über die eingesetzten Emulgatoren	36
Tabelle 4.1	Silikonölmischungen.....	57
Tabelle 4.2	cmc_{lg} und minimale Oberflächenspannung der verwendeten Tenside	68
Tabelle 4.3	Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorptionskinetik der Tenside	70
Tabelle 4.4	Positionsfernordnungen lyotroper Flüssigkristalle	72
Tabelle 4.5	Maximales Packungsverhalten lyotroper Flüssigkristalle	73
Tabelle 4.6	Auftreten flüssigkristalliner Phasen für verschiedene Alkoholethoxylate bei Raumtemperatur.....	80
Tabelle 4.7	cmc_{ll} und minimale Grenzflächenspannung der verwendeten Tenside	83
Tabelle 4.8	Verteilung der Phasen in den Emulsionen vor und nach Zentrifugation	117
Tabelle 4.9	Tropfengrößen von O/W-Emulsionen gleicher Zusammensetzung nach unterschiedlicher Herstellung	122
Tabelle 4.10	Öllöslichkeit der verschiedenen Systeme bei Raumtemperatur	134
Tabelle 4.11	Molekülfläche in der Wasser-Luft- (lg) und der Wasser-Öl-Grenzfläche (ll)	139
Tabelle 4.12	Theoretisch berechnete Fläche pro Molekül Grenzfläche	141
Tabelle 4.13	Formparameter für die verschiedenen Alkoholethoxylate.....	146

Abkürzungen

Lateinische Abkürzungen

A	Fläche, (Phasengrenz-)Fläche
Å	Angström (10^{-10} m)
AEO	Alkoholethoxylat
c	centi (10^{-2})
c	Konzentration
°C	Grad Celsius
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
C _m EO _n	Alkoholethoxylat (Abbildung 4.1)
c _(T.Anf.)	Tensidanfangskonzentration
c(W)	Wasserkonzentration
d	mittlere Teilchengröße, Tropfendurchmesser
D	Diffusionskoeffizient
dF	freie Oberflächenenergie
dG	freie Oberflächenenthalpie
disp	dispergierte Phase
EIP	Emulsions-Inversions-Punkt
EO	Ethoxylierung
F	Freie (Oberflächen-/Grenzflächen-)Energie
g	Erdbeschleunigung, Gravitationskonstante
g	gasförmig
g	Gramm
G	Freie (Oberflächen-/Grenzflächen-)Enthalpie
H ₁	hexagonale Phase
HLB	Hydrophilie-Lipophilie-Gleichgewicht
I ₁	kubische Phase
K	Kelvin
kont.	kontinuierliche Phase

Catastrophic Phase Inversion

l	flüssig (liquid)
L	Liter
L ₁	mizellare Phase
L ₂	invers mizellare Phase
L _α	lamellare Phase
lg	Oberfläche (flüssig-gasförmig-Grenzfläche)
ll	flüssig-flüssig-Grenzfläche
m	Meter
m	milli (10 ⁻³)
max	Maximum
min	Minimum
min	Minute
mol	Molzahl
n	nano (10 ⁻⁹)
N	Newton
n _i	Stoffmenge der Komponente i
nS	nichtionisches Tensid
O	Öl, ölige Phase
OW	Öl-Wasser-System
O/W	Öl-in-Wasser-Emulsion
O/W/O	Öl-in-Wasser-in-Öl-Emulsion
p	Wahrscheinlichkeit
p	Druck
Pa	Pascal
PDMS	Polydimethylsiloxan
PIT	Phasen-Inversions-Temperatur
R	Winsor R, Verhältnis der Wechselwirkungen von T zu O und W
r	Radius
rad	Radiant
r _c	kritischer Radius
RT	Raumtemperatur (298 K, 25 °C)
s	Formparameter
s	Sekunde
S	Siemens
SO	Tensid-Öl-System

SOW	Tensid-Öl-Wasser-System
SW	Tensid-Wasser-System
T	Temperatur
t	Zeit
T/O	Tensid-in-Öl-Emulsion
U	Umdrehungen
v	Wasserzugabegeschwindigkeit
V	Volumen
v	Umfangsgeschwindigkeit
V ₁	kubische Phase
vol-%	Volumenprozent
W	Wasser, wässrige Phase
W-Gh.	Wasser-Gehalt
W/O	Wasser-in-Öl-Emulsion
W/O/W	Wasser-in-Öl-in-Wasser-Emulsion
w-%	Gewichtsprozent

Griechische Abkürzungen

α	Winkel
γ	Grenzflächenspannung
$\dot{\gamma}$	Scherrate
Δ	Differenz, Änderung
η	Viskosität
κ	spezifische elektrische Leitfähigkeit
μ	mikro (10^{-6})
v_{Stokes}	Sedimentationsgeschwindigkeit
ρ	Dichte
σ	Oberflächenspannung
τ	Schubspannung
ω	Geschwindigkeit der Ostwald-Reifung
ω	Winkelgeschwindigkeit

1 Einleitung

1.1 Thematik

Emulsionen sind disperse Systeme aus zwei flüssigen nicht mischbaren Phasen, von denen eine der beiden Phasen in der anderen Phase tropfenförmig verteilt ist. Während des Emulgierens werden also Stoffe verbunden, die unter anderen Umständen nicht miteinander kompatibel sind. Dadurch werden die Eigenschaften der beiden Komponenten zusammengebracht und es ergibt sich ein wesentlich vielfältigeres Wirkungs- und Anwendungsspektrum¹.

Emulgiervorgänge und Emulsionen begleiten uns durch das tägliche Leben. Viele biologische Vorgänge beinhalten einen Emulgiervorgang. So werden Fette im Verdauungstrakt durch Gallenbestandteile emulgiert und lipide Substanzen im Blut zum Transport im Blutkreislauf. Auch ein großer Teil der Nahrung besteht aus Emulsionen wie Milch und Milchprodukten, Mayonnaise, Margarine, Soßen, Cremelikören, Speiseeis und anderen².

Bereits im alten Ägypten, im Altertum und im Mittelalter wurden Emulsionen hergestellt und appliziert in Form von Kosmetika wie Cremes und Duftstoffen. Heutzutage ist die Anwendung von Emulsionen in der Industrie als Zwischen- und Endprodukte mannigfaltig³.

Neben den bereits erwähnten Anwendungen in Lebensmitteln und Kosmetika werden Emulsionen auch in der pharmazeutischen Industrie in Form von Lotionen, Nahrungs- und Injektionslösungen und ähnlichen Produkten verwendet. Aber auch Farben und Lacke, Klebstoffe sowie Reinigungs- und Waschmittel bestehen oftmals aus Emulsionen, um nur einige Beispiele aus der klassischen chemischen Industrie zu nennen. In der Textilindustrie er-

¹ Vgl. u.a. Lagaly, Schulz, Zimehl 1997, S. 233-235; Schubert 2005a; von Rybinski 2005

² Vgl. u.a. Römpp, S. 1151-1152

³ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 1-6

leichtert das Emulgieren von öligen Wirkstoffen die Oberflächenbehandlung von Garnen ebenso wie in der Landwirtschaft die Biozidapplikation⁴.

Die Eigenschaften einer Emulsion werden durch viele verschiedene Freiheitsgrade während deren Herstellung bestimmt. Zu den Freiheitsgraden zählen unter anderem die gewählte Emulgiermethode, die vorherrschenden Bedingungen wie die Temperatur, die eingesetzten Substanzen und die Zusammensetzung des Systems⁵.

Das direkte Emulgieren durch Zusammengabe aller für die Emulsion benötigten Substanzen und anschließendem Rühren ist zwar etabliert und die molekularen Abläufe sind weitgehend bekannt, doch mit wachsendem Bewusstsein für ökologische und ökonomische Aspekte bei der Herstellung von Emulsionen ist auch ein Bedarf vorhanden für effizientere Emulgiermethoden⁶.

Die Emulsionsbildung durch Catastrophic Phase Inversion, auch als Agent-in-oil oder Continental Methode bezeichnet, ist eine gute Möglichkeit insbesondere bei der Herstellung von O/W-Emulsionen sowohl die benötigte Emulgatormenge als auch den Energieeintrag zu reduzieren und gleichzeitig eine extrem feinteilige Emulsion herzustellen mit kleineren Tropfen, als es durch direktes Emulgieren möglich wäre⁷.

Eine Catastrophic Phase Inversion wird induziert, indem ein zumeist wasserlöslicher Emulgator in einem Öl dispergiert wird. Im Anschluss wird unter Rühren Wasser zugefügt, so dass sich erst eine W/O-Emulsion bildet, die jedoch später invertiert zu einer O/W-Emulsion. Dafür kommen die dispergierten Wassertropfen zusammen und werden die sogenannte kontinuierliche Phase. Gleichzeitig wird die ursprüngliche kontinuierliche Öl-Phase dispergiert. Im Grunde ist eine Phaseninversion eine Art von Instabilität in einem emulgierten System, die bewirkt, dass die Krümmung der Öl-Wasser-Grenzfläche ihre Richtung wechselt. Die genauen Vorgänge, die währenddessen ablaufen, sind noch ungeklärt⁸.

⁴ Vgl. u.a. Lagaly, Schulz, Zimehl 1997, S. 4-11; Myers 2006, S. 1-28

⁵ Vgl. u.a. Sajjadi 2005

⁶ Vgl. u.a. Brooks, Richmond, Zerfa 1998

⁷ Vgl. u.a. Becher 2001, S. 373-428; Mollet, Grubenmann 2000, S. 59-106

⁸ Vgl. u.a. Zambrano et al. 2003

Dickinson erkannte erstmals, dass eine Phasenumkehr, die durch eine Veränderung der Volumenverhältnisse in einer Emulsion induziert wird, die Eigenschaften einer Katastrophe aufweist⁹. Wie bereits oben beschrieben, wird eine Catastrophic Phase Inversion eingeleitet durch eine Erhöhung des Anteils an dispergierter Phase. Das bedeutet, dass eine spontane Änderung des Systemverhaltens hervorgerufen wird durch eine graduelle Änderung der Systembedingungen, was charakteristisch ist für eine Katastrophe¹⁰. Die mathematischen Grundlagen der Katastrophentheorie konnten Vaessen und Stein erfolgreich anwenden, um die qualitativen Merkmale der Phaseninversion zu beschreiben¹¹.

Brooks und Richmond haben gezeigt, dass die Catastrophic Phase Inversion nicht reversibel ist, denn das mengenmäßige Wasser/Öl-Verhältnis, bei dem die Emulsion nach Wasser-Zugabe invertiert, ist nicht das gleiche wie bei einer Zugabe von Öl. Die Lage der Phaseninversion und die Größe der Tropfen in der hergestellten Emulsion sind stark abhängig von der Rührintensität und der Geschwindigkeit mit der die dispergierte Phase zur Emulsion zugegeben wird. In einer detaillierten Studie zur Dynamik der Catastrophic Phase Inversion wurde außerdem die Bedeutung der Struktur des eingesetzten Emulgators festgestellt¹².

1.2 Ziele der Arbeit

Das empirische Know-How in Bezug auf die Produktionsführung mit Catastrophic Phase Inversion ist zwar sehr umfangreich, denn es existieren zahlreiche Untersuchungen zu den verfahrenstechnischen Aspekten dieser Methode. Der Einfluss, den die Zusammensetzung, die Zuflussrate der dispergierten Phase und die Rührbedingungen auf die Phaseninversions-Grenzen ausüben, ist weitgehend bekannt. Doch aufgrund des fehlenden Hintergrundwissens zu molekularen Zusammenhängen auf diesem Gebiet ist die Weiterentwicklung nur in begrenztem Maße möglich.

⁹ Vgl. Dickinson 1981

¹⁰ Vgl. Binks 1998

¹¹ Vgl. Vaessen, Stein 1995

¹² Vgl. Brooks, Richmond 1991; Brooks, Richmond 1994

Zudem bestanden die meisten in der Literatur untersuchten grundlegenden Systeme lediglich aus einer öligen und einer wässrigen Phase. Der Einfluss des Emulgators, dem eine wichtige Rolle in allen Emulgiervorgängen zukommt, blieb also außen vor.

In den wenigen Arbeiten, in denen Tenside eingesetzt wurden, wurden diese zu Beginn der Versuche sowohl zur wässrigen als auch zur öligen Phase zugegeben, um die Tensid-Konzentration während des gesamten Versuchs im System konstant zu halten. Das entspricht jedoch nicht den Vorgängen in der Praxis. In industriellen Anwendungen wird das Tensid nur in einer Phase vordispersiert, in den meisten Fällen in der Öl-Phase, wenn eine O/W-Emulsion hergestellt werden soll. Eine grundlegende Untersuchung der physikalisch-chemischen Zusammenhänge des ternären Tensid-Öl-Wasser-Systems ist daher dringend notwendig.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden physikalisch-chemische Basis-Untersuchungen an praxisnahen Systemen durchgeführt mit dem Ziel, neue Erkenntnisse zu den mechanistischen Vorgängen der Catastrophic Phase Inversion in Emulsionen zu gewinnen und zu einem besseren Verständnis der grundlegenden Merkmale dieser Methode zu gelangen.

Folgende Effekte und Parameter wurden dabei berücksichtigt:

- Physikalisch-chemische Parameter der Tenside in wässriger Lösung
- Physikalisch-chemisches Verhalten der Tenside in Öl
- Strukturelle Variationen im Verlauf der Phaseninversion
- Für eine Phaseninversion benötigter Wassergehalt
- Eigenschaften der hergestellten O/W-Emulsionen
- Strukturelle Beschaffenheit der eingesetzten Tenside

Für die Anwendung sollte erreicht werden, dass die Herstellung von Emulsionen durch Catastrophic Phase Inversion im technischen und industriellen Maßstab zu einem kontrollier- und steuerbaren Prozess wird.

1.3 Vorgehensweise

Um die mechanistischen Vorgänge, die während einer Catastrophic Phase Inversion ablaufen, zu verstehen, wurden grundlegende physikalisch-

chemische Untersuchungsmethoden ausgewählt. Da besonders der Einfluss von Tensiden auf die mechanistischen Vorgänge während der Phaseninversion wenig erforscht ist, wurden Tenside mit systematischen strukturellen Variationen für die Versuche eingesetzt.

Die Kenntnis der strukturellen Merkmale und der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Tenside ist die Grundvoraussetzung für ein Verständnis der Wechselbeziehungen zwischen dem Tensid im System und den Abläufen während der Phaseninversion. Daher war zunächst eine Charakterisierung der Tenside notwendig. Um erste Rückschlüsse auf das Verhalten der Tenside im Emulgiersystem ziehen zu können, wurde deren Einfluss sowohl auf die ölige als auch auf die wässrige Phase bestimmt.

Für die binären Tensid-Wasser-Systeme wurde eine Beurteilung in Hinsicht auf ihr Phasenverhalten, Stabilisierungsvermögen der Oberflächen und ihre Diffusionseigenschaften durchgeführt. Analog wurde auch der Einfluss der Tensidstruktur auf das Stabilisierungsvermögen von Öl-Wasser-Grenzflächen im ternären Tensid-Öl-Wasser-System ermittelt.

Ausgehend von der Phaseninversion im tensidfreien Öl-Wasser-System, wurde die Catastrophic Phase Inversion in Tensid-Öl-Wasser-Systemen mit veränderten Tensid-Strukturen und -konzentrationen analysiert. Hierfür wurden zum einen die Strukturen, die vor, während und nach der Catastrophic Inversion auftraten, charakterisiert beispielsweise mittels Mikroskopie, Polarisationsmikroskopie, Rheologie und Partikelgrößenbestimmung, zum anderen wurden die zur Phaseninversion benötigten Wassergehalte in der Emulsion in Abhängigkeit der Struktur und Konzentration der Tenside verglichen. Aus den Ergebnissen wurde ein Vorschlag für den Mechanismus der Catastrophic Phase Inversion erarbeitet.

Bereits zu Beginn der experimentellen Arbeiten war offensichtlich, dass die grundlegenden physikalisch-chemischen Experimente, die zur Charakterisierung der Catastrophic Phase Inversion geplant waren, nicht an dem in der industriellen Praxis verwendeten System durchgeführt werden konnten, welches zur Veranlassung dieser Arbeit geführt hatte. Insbesondere die hohe Viskosität der Öl-Phase erschien hierbei hinderlich. Aus diesem Grund musste im ersten Schritt der Arbeit ein Modellsystem entwickelt werden, welches die Durchführung der geplanten grundlegenden Versuche ermög-

lichte und Analogieschlüsse zum Praxissystem zuließ, damit die Erkenntnisse, die durch die Grundlagenforschung an dem Modellsystem erarbeitet wurden, auf Fragestellungen des Praxissystems angewendet werden konnten.

Silikonölemulsionen spielen in vielen Produkten eine große Rolle, wie zum Beispiel in der Kosmetik, der Oberflächenbehandlung und im Klebstoffbereich¹³. Das entwickelte Modellsystem sollte deshalb eine Öl-Phase aus Polydimethylsiloxanen (PDMS) enthalten. Für die eingesetzten Tenside waren Alkoholethoxylate (AEO) mit ungeradzahligem Kohlenstoffkette vorgesehen.

¹³ Vgl. u.a. Römpp, S. 4108-4109

2 Physikalisch-chemische Grundlagen

2.1 Definitionen

Emulsionen

Emulsionen sind nach IUPAC definiert als fluide kolloidale Systeme bestehend aus flüssigen Tropfen und/oder flüssigen Kristallen, die in einer Flüssigkeit dispergiert sind. Die Tropfengrößen überschreiten jedoch oft die üblichen Grenzen der Kolloide (1 nm – 1 µm)¹.

Das bedeutet, Emulsionen bestehen aus mindestens zwei ineinander unlöslichen Flüssigkeiten. Im Fall von einfachen Emulsionen ist eine der beiden Phasen, die so genannte disperse (innere) Phase, in der anderen Phase, der so genannten kontinuierlichen (äußeren) Phase, tropfenförmig verteilt. Meist handelt es sich um eine wässrige Phase (W) und eine ölige Phase (O)².

Somit können sich verschiedene Emulsionstypen ausbilden. (Abbildung 2.1) Ist die wässrige Phase in der öligen Phase dispergiert, wird die Emulsion als Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion) bezeichnet. Umgekehrt werden Emulsionen, in denen die ölige Phase in der wässrigen dispergiert ist als Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion) bezeichnet. Bildet sich eine Emulsion in den Tropfen einer weiteren Emulsion, so liegt eine multiple Emulsion vor³.

¹ Vgl. IUPAC, S. 136

² Vgl. u.a. Lagaly, Schulz, Zimehl 1997, S. 233-277

³ Vgl. u.a. Schramm, 2005, S. 1-12; Lagaly, Schulz, Zimehl 1997, S. 233-235

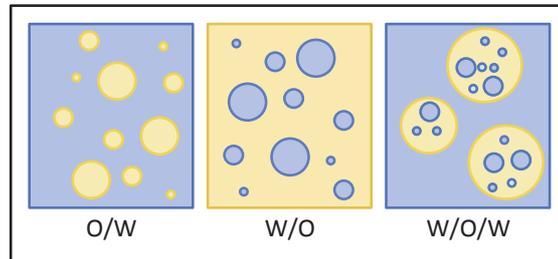


Abbildung 2.1 Modellhafte Darstellung der verschiedenen Emulsionstypen
(nach Dörfler 2002, S. 508)
O/W: Öl-in-Wasser-Emulsion; W/O: Wasser-in-Öl-Emulsion; W/O/W: Multiple Emulsion des Typs Wasser-in-Öl-in-Wasser
■ Wässrige Phase
■ Ölige Phase

Makro- und Mikroemulsionen

Der Begriff Emulsion meint in den meisten Fällen eine thermodynamisch instabile Emulsion, eine sogenannte Makroemulsion. Eine Makroemulsion kann zwar über einen gewissen Zeitraum kinetisch stabilisiert werden, wird sich langfristig betrachtet jedoch immer auftrennen⁴. (Kapitel 2.2)

Im Folgenden werden Makroemulsionen, wie in der Literatur üblich, als Emulsionen bezeichnet.

Im Gegensatz zu den Makroemulsionen bilden sich Mikroemulsionen spontan und sind thermodynamisch stabil. (Kapitel 2.3)

Ober- und Grenzflächenspannung

Als Grenzfläche wird die Berührungsfläche zweier nichtmischbarer Phasen bezeichnet. Der Grenzflächentyp ergibt sich aus den Aggregatzuständen der angrenzenden Phasen⁵.

Im Folgenden werden flüssig-flüssig-Grenzflächen allgemein als Grenzflächen bezeichnet und flüssig-gas-Grenzflächen als Oberflächen. Physikalisch-chemische Größen für die unklar ist, ob sie sich auf Grenz- oder Oberflächen

⁴ Vgl. u.a. Lagaly, Schulz, Zimehl 1997, S. 233-277

⁵ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 11-12

beziehen, werden entsprechend mit den Indizes ll (liquid-liquid) und lg (liquid-gaseous) gekennzeichnet.

In Flüssigkeiten herrschen starke Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Molekülen, denn nur so kann die Phase zusammengehalten werden. Die Wechselwirkungen in einer flüssigen Phase, die an eine Gasphase angrenzt, können vektoriell dargestellt werden⁶. (Abbildung 2.2)

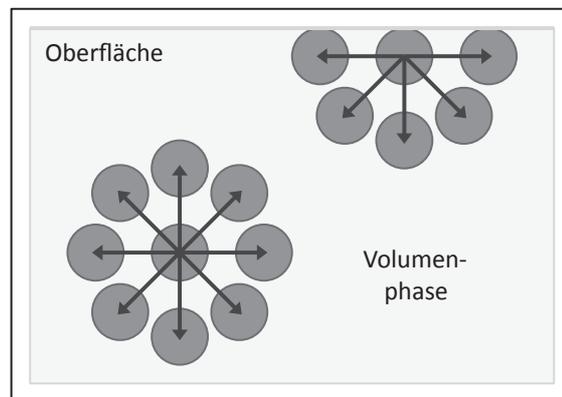


Abbildung 2.2 Vektorielle Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Molekülen in Flüssigkeiten
(nach Schramm 2005, S. 54)

Es zeigt sich, dass in der Volumenphase der Flüssigkeit ein dynamisches Gleichgewicht herrscht, denn im Innern der Flüssigkeit sind die Moleküle vollständig von anderen umgeben und die Wechselwirkungen sind in allen Richtungen ausgeglichen. Für die Moleküle an der Flüssigkeitsoberfläche ergibt sich insgesamt eine Anziehung ins Phaseninnere. Die daraus resultierende Spannung wird als Oberflächenspannung bezeichnet⁷.

Die Oberflächenspannung σ ist definiert als die Kraft, die nötig ist, um die nach innen gerichtete Kraft aufzuheben. Die freie Oberflächenenergie dF ist die reversible Arbeit, die unter isothermen und isochoren Bedingungen aufgewendet werden muss, um die Moleküle aus dem Innern einer Flüssigkeit an deren Oberfläche zu bringen⁸. (Gleichung 2.1)

⁶ Vgl. u.a. Mollet, Grubenmann 2000, S. 1-58; Schramm 2005, S. 53-100

⁷ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 39-74

⁸ Vgl. u.a. Mollet, Grubenmann 2000, S. 1-58

Unter isothermen und isobaren Bedingungen entspricht die freie Oberflächenenergie dF der freien Oberflächenenthalpie dG ⁹. (Gleichung 2.2)

$$dF = \sigma \cdot dA$$

- F = Freie Oberflächenenergie
- σ = Oberflächenspannung
- A = Oberfläche

Gleichung 2.1

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T, n_i}$$

- σ = Oberflächenspannung
- F = Freie Oberflächenenergie
- G = Freie Oberflächenenthalpie
- A = Oberfläche
- T = Temperatur
- V = Volumen
- n_i = Stoffmenge der Komponente i
- p = Druck

Gleichung 2.2

Für Grenzflächen ist die Situation etwas komplexer, da die Moleküle der einen Flüssigkeit mit denen der anderen wechselwirken können. Der Wert der Grenzflächenspannung γ liegt daher oftmals zwischen den Werten der Oberflächenspannung der beiden Flüssigkeiten¹⁰.

Tenside

Tenside (lateinisch: *tensus* = gespannt) sind Substanzen, die die Oberflächenspannung eines Mediums, in dem sie gelöst sind und/oder die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen herabsetzen. Sie sind also grenzflächenaktiv. Die Wirkungsweise von Tensiden liegt in ihrem amphiphilen molekularen Aufbau begründet. Das bedeutet, sie bestehen aus mindestens

⁹ Vgl. u.a. Pohl 2005

¹⁰ Vgl. u.a. Mollet, Grubenmann 2000, S. 2-10

einem hydrophilen/lipophoben und einem lipophilen/hydrophoben Bereich¹¹. (Abbildung 2.3)

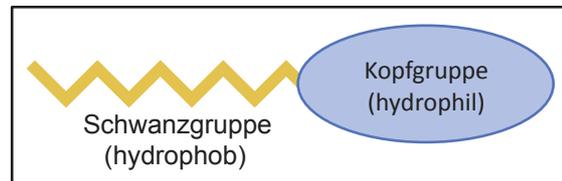


Abbildung 2.3 Amphiphiler Aufbau eines Tensidmoleküls
(nach Timmermann 2005, S. 19)

Der hydrophobe Teil des Tensids besteht oftmals aus einer unpolaren möglichst linearen Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 22 Kohlenstoff-Atomen. Spezielle Tenside besitzen einen hydrophoben Bereich aus (Dimethyl)-Siloxan-Ketten oder perfluorierten Kohlenwasserstoff-Ketten. Die hydrophile Kopfgruppe ist dagegen polar. Je nach Aufbau dieser funktionellen Gruppe werden vier Tensidklassen unterschieden¹². (Tabelle 2.1)

Tabelle 2.1 Tensidklassen
(nach Myers 2006, S. 31)

Tensidklasse	Beispiel für die polare Gruppe
anionisch	Carboxylat, Sulfonat, Sulfat
kationisch	quartäre Ammonium-Gruppe
amphoter (zwitterionisch)	Carboxylat und quartäre Ammonium-Gruppe
nichtionisch	Ethoxylat, Glucosid

Emulgatoren

Ein Emulgator (lateinisch: emulgere = ab-, ausmelken) ist ein Tensid, welches in geringen Mengen zugesetzt als Hilfsmittel zur Herstellung und Stabilisierung von Emulsionen wirkt¹³.

Im Folgenden werden die Begriffe Tensid und Emulgator gleichermaßen verwendet.

¹¹ Vgl. u.a. IUPAC, S. 409; Timmermann 2005

¹² Vgl. u.a. Myers 2006, S. 29-79

¹³ Vgl. u.a. UPAC, S. 136; Römpf, S. 1149-1150

2.2 Kinetisch stabilisierte Emulsionen

Wie bereits beschrieben ist eine Emulsion die tropfenförmige Verteilung einer Flüssigkeit in einer anderen. (Kapitel 2.1) Thermodynamisch betrachtet ist dieser Zustand nicht stabil, denn es ist energetisch günstiger für das System, wenn die Öl- und die Wasser-Phase nicht ineinander emulgiert sind, da die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen für eine Emulsion wesentlich größer ist. Die disperse Phase ist folglich bestrebt, sich zu größeren Bereichen zu vereinigen, um die Grenzflächenenergie im System zu verringern. Besonders schnell findet die Auftrennung der beiden Phasen statt, wenn die Emulsion ungeschützt ist, das heißt, wenn die Emulsion lediglich aus einer Öl-Phase und Wasser besteht. Eine kinetische Stabilisierung kann erfolgen, indem der Emulsion Tensid zugesetzt wird, welches sich in der Grenzfläche einlagert und dort eine Adsorptionsschicht aufbaut. Dadurch werden die Emulsionstropfen geschützt¹⁴.

Die Durchmesser der Tropfen in einer Makroemulsion liegen zwischen 1 μm und 100 μm . Thermodynamisch instabile Emulsionen, die von geringerer Tropfengröße sind, werden als Mini- (100 nm – 1 μm) oder Nanoemulsionen (≤ 100 nm) bezeichnet. Emulsionen sind polydispers, das heißt, ihre Tropfendurchmesser sind nie einheitlich. Eine Auftragung der Anzahl der Tröpfchen gegen deren Größe ergibt eine Tropfengrößenverteilung, die im Idealfall gaußförmig ist¹⁵.

Bildung und Stabilität

Die Eigenschaften einer Emulsion ergeben sich zum einen aus deren Zusammensetzung also durch Art und Anteil der Phasen und der Hilfsstoffe in der Emulsion. Zum anderen wird der Zustand einer Emulsion jedoch auch ganz maßgeblich durch deren mittlere Tropfengröße und ihre Tropfengröße-

¹⁴ Vgl. u.a. Lagaly, Schulz, Zimehl 1997, S. 233-277

¹⁵ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 507-556

ßenverteilung beeinflusst. Das heißt, nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch der eigentliche Vorgang des Emulgierens ist entscheidend¹⁶.

Während des Emulgierens muss Energie in das System eingebracht werden, da die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen vergrößert wird, was wiederum in einer Steigerung der Freien Energie resultiert. Oftmals wird die notwendige Energie in mechanischer Form zugeführt. Außerdem werden Emulgatoren zugesetzt, die den Tropfenaufbruch durch eine Erniedrigung der Grenzflächenspannung fördern, beziehungsweise überhaupt erst ermöglichen und dann die erzeugten Tröpfchen über einen gewissen Zeitraum stabilisieren¹⁷.

Um einen Tropfenaufbruch zu ermöglichen, muss die in das System eingebrachte Energie größer sein als die Änderung der freien Grenzflächenenergie ΔG , die analog zu Gleichung 2.1 dem Produkt aus der Grenzflächenspannung γ und der Vergrößerung der Grenzfläche ΔA entspricht¹⁸.

Vorgänge beim mechanischen Emulgieren

Die Vorgänge, die während des mechanischen Emulgierens statt finden, sind komplex, da neben dem zur Emulsionsbildung erforderlichen Tropfenaufbruch auch Destabilisierungsvorgänge statt finden, die dem entgegenwirken. Bei der Emulsionsbildung in einem ternären System aus Emulgator, Öl und Wasser mittels mechanischer Verfahren laufen zwei Vorgänge, nahezu simultan ab¹⁹. (Abbildung 2.4)

1. Dispergieren

Durch die Zufuhr von Energie zu einem ternären System aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten und einem Emulgator, beispielsweise durch Rühren, wird eine der beiden Phasen deformiert und in Tropfen aufgebrochen.

2. Stabilisieren

Die während des Dispergierens entstandenen Tropfen werden durch den Emulgator stabilisiert. Dieser Vorgang konkurriert mit Destabilisierungsprozessen, die zum Brechen der Emulsion führen können.

¹⁶ Vgl. u.a. Schuchmann 2005

¹⁷ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 507-556

¹⁸ Vgl. u.a. Lagaly, Schulz, Zimehl 1997, S. 233-277

¹⁹ Vgl. u.a. Schuchmann 2005

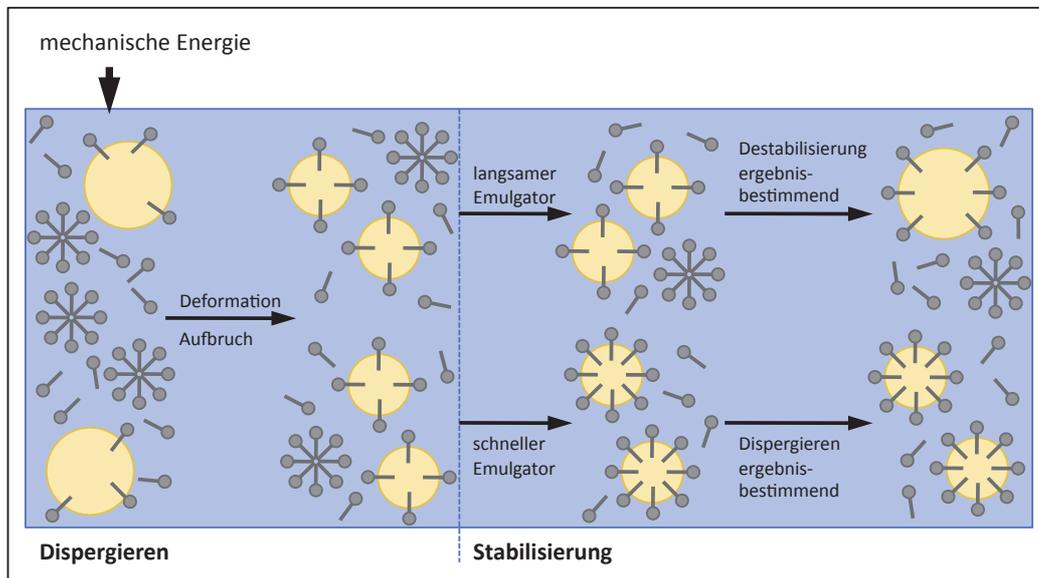


Abbildung 2.4 Prinzip des mechanischen Emulgierens

(verändert nach Schuchmann 2005, S. 173)

Zur Ausbildung einer Emulsion, hier einer O/W-Emulsion laufen die beiden Schritte Dispergieren und Stabilisieren nahezu simultan ab.

- Wässrige / kontinuierliche Phase
- Ölige / disperse Phase
- Tensid (Emulgator)

Es ist daher wichtig, einen Emulgator auszuwählen, der schnell in die Öl-Wasser-Grenzfläche diffundiert und die Tropfen vor dem Zusammenfließen schützt. Nur dann kann eine für einen gewissen Zeitraum stabilisierte Emulsion entstehen, für die der Dispergiervorgang ergebnisbestimmend ist. Wird hingegen ein langsamer Emulgator eingesetzt, so ist die Destabilisierung für das Resultat ausschlaggebend²⁰.

²⁰ Vgl. u.a. Schuchmann 2005

Emulsions-Stabilität

Hinsichtlich der Stabilität von Emulsionen wird zwischen drei Arten unterschieden²¹.

- Chemische Stabilität
Es finden keine chemischen Reaktionen im emulgierten System statt.
- Mikrobiologische Stabilität
Die Emulsion wird durch die Aktivität von Mikroorganismen nicht verändert.
- Physikalische Stabilität
Die Dispersität der Emulsion (Tropfengrößenverteilung) bleibt erhalten.

Die chemische und mikrobiologische Stabilität wurden für die in dieser Arbeit verwendeten Systeme vorausgesetzt. Im Folgenden steht der Begriff Stabilität immer für die physikalische Stabilität.

Physikalische Stabilität

Ein System ist dann stabil, wenn es sich in einem Gleichgewichtszustand befindet, der durch ein Energieminimum gekennzeichnet ist. In der Thermodynamik ist unter isotherm-isobaren Bedingungen das Gleichgewicht gegeben durch das Minimum der Gibbs'schen Freien Enthalpie G ²².

In mehrphasigen Systemen wie Emulsionen ist die Freie Enthalpie von den Variablen Temperatur T , Druck p , Stoffmengen n und der Grenzfläche A abhängig²³. (Gleichung 2.3)

²¹ Vgl. u.a. Danner 2005

²² Vgl. u.a. Gerthsen 1997, S. 251-252

²³ Vgl. u.a. Wedler 2004, S. 411-421

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i, A} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i, A} \cdot dp + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, A} \cdot dn_i + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_i} \cdot dA$$

G	=	Freie Enthalpie
T	=	Temperatur
p	=	Druck
n_i	=	Stoffmenge der Komponente i
A	=	Phasengrenzfläche

Gleichung 2.3

Das bedeutet für eine Emulsion bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und gleichbleibender stofflicher Zusammensetzung, dass die einzige Möglichkeit ihre Freie Enthalpie zu minimieren darin besteht, ihre Phasengrenzfläche zu reduzieren. Nun ist auch ersichtlich, warum Makroemulsionen, wie bereits mehrfach erwähnt, immer thermodynamisch instabil sind. Durch den Zusatz geeigneter Tenside können Makroemulsionen jedoch kinetisch stabilisiert werden. Dann ist eine Änderung bezüglich Anzahl, Größenverteilung und räumlicher Anordnung der Tropfen über einen gewissen Zeitraum nur in geringem Maße erkennbar. Die Stabilität kann für mehrere Stunden, Tage, Wochen oder auch Monate gegeben sein²⁴.

Destabilisierungs-Mechanismen

Es gibt eine Reihe von Mechanismen, die eine Instabilität im emulgierten System hervorrufen. Die Anzahl der dispergierten Tropfen und deren Größenverteilung kann durch Koaleszenz oder Ostwald-Reifung verändert werden. Die räumliche Anordnung der dispersen Phase ändert sich durch Sedimentation beziehungsweise Aufrahmen oder Aggregation²⁵. (Abbildung 2.5)

²⁴ Vgl. u.a. Danner 2005

²⁵ Vgl. u.a. Danner 2005

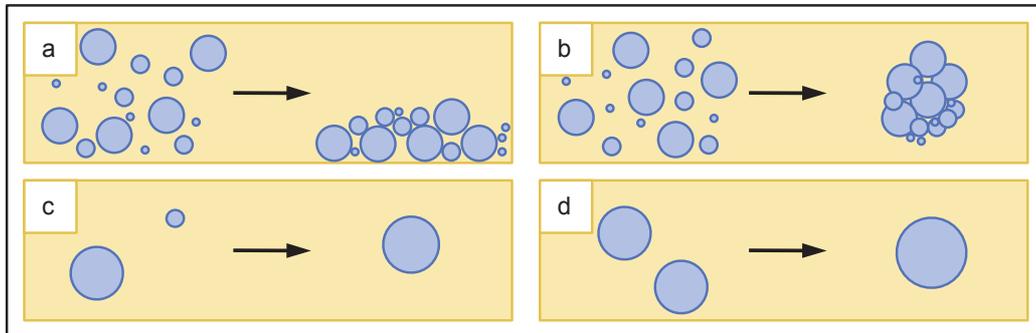


Abbildung 2.5 Destabilisierung von Emulsionen
 (verändert nach Schubert 2005, S. 7)
 a) Sedimentation; b) Aggregation; c) Ostwald-Reifung; d) Koaleszenz
 ■ Wässrige Phase
 ■ Ölige Phase

Sedimentieren und Aufräumen

Aufgrund von Dichteunterschieden zwischen den beiden Phasen einer Emulsion kann es zum Sedimentieren (lateinisch: ablagern) beziehungsweise zum Aufräumen der dispergierten Phase kommen. Der Großteil an dispergierter Phase wandert dann in der Emulsion nach unten bzw. oben. (Abbildung 2.5a) Die Vorgänge sind reversibel und durch den Eintrag von mechanischer Energie kann der Ursprungszustand wieder hergestellt werden²⁶.

Das Verhalten der Tropfen wird durch die Sedimentationsgleichung nach Stokes beschrieben. (Gleichung 2.4) Die Geschwindigkeit der Tropfenwanderung ist proportional zum Quadrat des Tropfenradius r , der Dichtedifferenz der emulgierten Flüssigkeiten ($\rho_{\text{disp}} - \rho_{\text{kont}}$) sowie der Gravitationskonstante g und ist umgekehrt proportional zum Viskositätskoeffizienten der kontinuierlichen Phase η . Da eine Emulsion umso stabiler ist, wenn die Geschwindigkeit der Tropfenwanderung gering ist, sollten die Tropfen in einer Emulsion möglichst klein sein, ebenso die Dichtedifferenz der beiden Flüssigkeiten und das Dispersionsmittel möglichst viskos²⁷.

²⁶ Vgl. u.a. Danner 2005

²⁷ Vgl. u.a. Tharwat, Tadros, S. 1-56

$$v_{\text{Stokes}} = \frac{(\rho_{\text{disp}} - \rho_{\text{kont}}) \cdot g}{18\eta} \cdot x^2$$

v_{Stokes}	=	Sedimentationsgeschwindigkeit
ρ_{disp}	=	Dichte der dispergierten Phase
ρ_{kont}	=	Dichte der kontinuierlichen Phase
g	=	Erdbeschleunigung
η	=	Viskosität der kontinuierlichen Phase
x	=	Tropfendurchmesser

Gleichung 2.4

Für eine O/W-Emulsion mit einer durchschnittlichen Tropfengröße von 1 µm, einer Öldichte von 0,9 g/cm³ und mit einer kontinuierlichen Phase der Viskosität 1 mPa·s (Viskosität von Wasser) ergibt sich somit eine Aufrahmggeschwindigkeit von 5 mm/Tag. Eine Sedimentationsgeschwindigkeit von 5 mm/Tag ergibt sich auch für eine W/O-Emulsion mit einer Tropfengröße von 9 µm, wenn die Viskosität des Öls 80 mPa·s beträgt²⁸.

Aggregation

Wenn die anziehenden Kräfte zwischen den Emulsionstropfen groß genug sind, um die zufälligen thermischen Bewegungen zu überwinden, lagern sich die Tropfen zusammen und werden nur noch durch eine dünne Schicht an kontinuierlicher Phase getrennt. (Abbildung 2.5b) Genau wie im Fall von Sedimentieren bzw. Aufrahmen handelt es sich bei der Aggregation (lateinisch: anhäufen) um eine umkehrbare Instabilität. Der Ausgangszustand der Emulsion kann also leicht durch erneutes Dispergieren hergestellt werden²⁹.

Ostwald-Reifung

Die größeren Tropfen wachsen zu Lasten der kleineren Tropfen. Dafür finden diffuse Stofftransporte der dispergierten Phase durch die kontinuierliche Phase statt. (Abbildung 2.5c) Die Diffusion von dispergierter Phase von einem kleinen zu einem großen Tropfen erfolgt dabei molekülweise. Her-

²⁸ Vgl. von Rybinski 2005

²⁹ Vgl. u.a. Danner 2005

vorgerufen wird dieser irreversible Vorgang durch die verschiedenen Löslichkeiten von Substanzen in unterschiedlich großen Tropfen³⁰.

Mathematisch beschrieben wird die Ostwald-Reifung durch die Lifshitz-Slezov-Wagner-Theorie (LSW-Theorie), unter folgenden Annahmen³¹:

- Der Massen-Transport erfolgt aufgrund von molekularer Diffusion durch die kontinuierliche Phase.
- Die Tropfen der dispergierten Phase sind kugelförmig und räumlich fixiert.
- Zwischen den Tropfen bestehen keine Wechselwirkungen, das heißt, der Abstand zwischen zwei Tropfen ist immer größer als ihr Durchmesser.
- Die Konzentration der molekular gelösten Teilchen im Volumen der kontinuierlichen Phase ist konstant.

Die Geschwindigkeit der Ostwald-Reifung ω ist proportional zur Grenzflächenspannung γ zwischen dispergierter und kontinuierlicher Phase, dem Diffusionskoeffizienten D der dispergierten Phase in der kontinuierlichen Phase, der Löslichkeit der dispergierten Phase in der kontinuierlichen Phase $c(\infty)$ und dem molaren Volumen V_m der dispergierten Phase. Außerdem besteht eine Abhängigkeit zum Volumenverhältnis zwischen dispergierter und kontinuierlicher Phase. (Gleichung 2.5) Der kritische Radius r_c ist der Radius, den Tropfen besitzen, deren Größe konstant ist. Wenn der Radius eines Tropfen größer ist ($r > r_c$), so wird er weiter wachsen, wenn der Radius eines Tropfen jedoch kleiner ist ($r < r_c$), so wird der Tropfen verschwinden³².

Ostwald-Reifung sollte theoretisch zu einem Zusammenfließen der gesamten inneren Phase führen. In der Praxis wird das jedoch nicht beobachtet, wahrscheinlich weil mit zunehmender Tropfengröße die Geschwindigkeit der Ostwald-Reifung stark abnimmt³³.

³⁰ Vgl. u.a. Binks 1998

³¹ Vgl. u.a. Weers 1998

³² Vgl. u.a. Weers 1998

³³ Vgl. u.a. Weers 1998

$$\omega = \frac{dr_c^3}{dt} = \frac{8 \cdot \gamma \cdot D \cdot c(\infty) \cdot V_m}{9 \cdot R \cdot T} f(\phi)$$

- ω = Geschwindigkeit der Ostwald-Reifung
 r_c = kritischer Radius der Tropfen, die weder wachsen noch schrumpfen
 t = Zeit
 γ = Grenzflächenspannung zwischen dispergierter und kontinuierlicher Phase
 D = Diffusions-Koeffizient der dispergierten Phase in der kontinuierlichen Phase
 $c(\infty)$ = Löslichkeit der dispergierten Phase im Volumen der kontinuierlichen Phase
 V_m = molares Volumen der dispergierten Phase
 R = molare Gaskonstante
 T = absolute Temperatur
 $f(\phi)$ = Abhängigkeit der Ostwald-Reifung vom Volumenverhältnis von dispergierter zu kontinuierlicher Phase

Gleichung 2.5

Koaleszenz

Als Koaleszenz (lateinisch: innere Vereinigung) wird das Zusammenfließen zweier oder mehrerer Tropfen der dispergierten Phase bezeichnet. (Abbildung 2.5d) Durch diesen nicht umkehrbaren Vorgang erhöht sich die Tropfengröße nachhaltig. Durch thermische Bewegung, Sedimentation oder andere Strömungen in einer Emulsion kann es zu Kollisionen zwischen zwei Tropfen kommen. Dabei kommt es zu einer Annäherung und die kontinuierliche Phase, die sich zwischen den beiden Tropfen befindet, wird verdrängt, bis lediglich ein dünner Grenzflächenfilm an kontinuierlicher Phase bestehen bleibt, und die Tropfen aneinander haften. Die Wechselwirkungen zwischen den Tropfen sind entscheidend für den nächsten Schritt. Überwiegen die abstoßenden Kräfte zwischen den Tropfen, so werden sich diese wieder voneinander separieren und die Emulsion bleibt stabil. Bei ausgeglichenen Kräften bleiben die Tropfen aneinander haften, getrennt durch den dünnen Film an kontinuierlicher Phase. Es bilden sich also Aggregate. (Vgl. oben.) Überwiegen die anziehenden Kräfte zwischen den Tropfen, dann werden diese koaleszieren³⁴.

³⁴ Vgl. u.a. Danner 2005

Beim Koaleszenzvorgang findet eine Drainage statt, das heißt, weitere Flüssigkeit fließt aus dem dünnen Film aus, und es entstehen kleine über den Film fluktuierende Löcher. Der Film reißt, und die Tropfen fließen zusammen. Die Koaleszenzwahrscheinlichkeit P ist abhängig von der Drainagezeit t_{drain} und der Kollisionszeit t_{koll} der Tropfen. (Gleichung 2.6) Ist die Drainagezeit kleiner als die Kollisionszeit, so ist es wahrscheinlich, dass die Tropfen koaleszieren. Ist jedoch die Kollisionszeit geringer als die Drainagezeit, so werden die Tropfen sich eher voneinander separieren³⁵.

$$P = \exp\left(-\frac{t_{\text{drain}}}{t_{\text{koll}}}\right)$$

P = Koaleszenzwahrscheinlichkeit
 t_{drain} = Drainagezeit
 t_{koll} = Kollisionszeit

Gleichung 2.6

2.3 Thermodynamisch stabile Emulsionen

Im Vergleich zu den thermodynamisch instabilen Makroemulsionen sind Mikroemulsionen thermodynamisch stabil. Neben dem Tensid als Emulgator enthalten Mikroemulsionen meist zusätzlich ein Cotensid. Das Cotensid ist oftmals ein mittelkettiger Alkohol³⁶.

Ruckenstein und Chi sahen einen Zusammenhang zwischen der freien Bildungsenergie einer Mikroemulsion F_{ME} und der Änderung der Freien Energie durch Zunahme der Grenzfläche ΔF_{γ} , durch Wechselwirkungen zwischen den dispergierten Tropfen ΔF_{WW} und durch Tropfenbildungsentropie $T \cdot \Delta S$. (Gleichung 2.7) Für eine spontane Emulgierung muss die freie Emulsionsbildungsenergie negativ sein. Das ist dann der Fall, wenn für extrem kleine Teilchen ein Entropieterm durch hohe Dispergierung besteht, der groß ge-

³⁵ Vgl. Danner 2005

³⁶ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 507-556

nug ist, um die Grenzflächenenergie und die attraktiv-repulsiven Wechselwirkung zwischen den emulgierten Tropfen zu übertreffen³⁷.

$$\Delta F_{ME} = \Delta F_{\gamma} + \Delta F_{WW} - T \cdot \Delta S$$

ΔF_{ME} = Änderung der freien Energie durch Bildung einer Mikroemulsion

ΔF_{γ} = Änderung der freien Energie durch Zunahme der Grenzfläche

ΔF_{WW} = Änderung der freien Energie durch Wechselwirkungen zwischen den Tropfen (attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkungen, repulsive elektrostatische und sterische Wechselwirkungen)

T = Temperatur

ΔS = Änderung der Entropie durch Dispergierung

Gleichung 2.7

Analog Gleichung 2.1 ist die Änderung der Freien Grenzflächenenergie gleich dem Produkt aus Grenzflächenspannung und Änderung der Grenzfläche. Das bedeutet, dass die Voraussetzung für die Bildung einer Mikroemulsion eine extrem niedrige Grenzflächenspannung ist. Typische Werte für die Grenzflächenspannung in Mikroemulsionen sind 10^{-2} - 10^{-3} mN/m. Die Tropfengrößen liegen im Nanometerbereich (10-200 nm)³⁸.

2.4 Morphologie einer Emulsion

Morphologie ist die räumliche Anordnung von Substanzen. Im Fall von Emulsionen wird der Emulsionstyp (O/W, W/O, multipel) auch als Morphologie bezeichnet. (Kapitel 2.1, Abbildung 2.1) Bestimmt wird die Morphologie einer Emulsion durch die Formulierungsvariablen wie Öl-Typ, Tensid-Typ und -konzentration, Temperatur oder Additive, es sei denn, das Phasen-Volumen-Verhältnis verhindert das. Zum Beispiel kann ein Emulsions-System, das bevorzugt eine O/W-Emulsion bilden würde, dazu gezwungen werden, eine W/O-Emulsion zu formen, da die Wasserkonzentration für eine O/W-Emulsion zu gering ist³⁹.

³⁷ Vgl. Ruckenstein, Chi 1975

³⁸ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 507-556

³⁹ Vgl. u.a. Salager 2006

Das HLB-Konzept

Das Konzept der hydrophilic-lipophilic-balance (kurz: HLB) geht auf Griffin zurück und ist ein Ansatz zur quantitativen Beschreibung der Affinität von Tensiden zu Öl bzw. Wasser, um die Tenside bezüglich ihrer Einsatzmöglichkeiten einzuordnen. Bei Raumtemperatur wird einem Tensid ein Wert zwischen 1 und 20 zugeordnet, wobei niedrige Werte einem lipophilen Charakter entsprechen und hohe Werte einem hydrophilen⁴⁰.

$$\text{HLB} = 20 \cdot \left(\frac{M_{\text{hydrophober Molekülteil}}}{M_{\text{Gesamt-molekül}}} \right)$$

HLB = Hydrophilic-Lipophilic-Balance
M = Molekulargewicht

Gleichung 2.8

Die Erfahrung hat gezeigt, dass sich Tenside mit einem HLB-Wert von 3 - 6 meist besonders als W/O-Emulgatoren und Tenside mit einem HLB-Wert von 8 - 18 meist besonders als O/W-Emulgatoren eignen. Das Konzept ist jedoch nur begrenzt anwendbar, da der Tatsache keine Beachtung geschenkt wird, dass das Verhalten von Tensiden in Emulsionen stark von den jeweiligen Bedingungen abhängig ist (Temperatur, Konzentration der einzelnen Komponenten, Öl-Typ, etc.)⁴¹.

Winsor's Konzept der intermizellaren Phasengleichgewichte

Die Affinität eines Tensids zur wässrigen und öligen Phase bestimmt, in welcher Phase das Tensid Mizellen (Kapitel 4.2.1.1) ausbildet. Entscheidend sind die Wechselwirkungen zwischen den Tensid-Molekülen, adsorbiert in der Grenzfläche und in der Öl- und Wasser-Phase. Das Verhältnis der Gesamtwechselwirkungen des Tensids mit der Öl- und Wasser-Phase wird als Winsor R bezeichnet⁴². (Gleichung 2.9)

⁴⁰ Vgl. Griffin 1949

⁴¹ Vgl. u.a. Marszall 1987

⁴² Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 507-556

Es existieren drei unterschiedliche Fälle für ein (pseudo-)ternäres System aus Tensid (und Cotensid), Öl und Wasser, welche als Winsor-Typ 1 bis 3 bezeichnet werden⁴³. (Abbildung 2.6)

- Winsor-Typ 1: $R < 1$
Die Affinität des Tensids zum Wasser ist höher als die Affinität zum Öl. Es bildet sich eine O/W-Mikroemulsion. Ein solches SOW-System kann ein- oder zweiphasig sein. Das zweiphasige System besteht ebenfalls aus einer O/W-Mikroemulsion, enthält jedoch zusätzlich nichtsolubiliertes Öl.
- Winsor-Typ 2: $R > 1$
Die Affinität des Tensids zum Öl ist höher als die Affinität zum Wasser. Es bildet sich eine W/O-Mikroemulsion. Ein solches SOW-System kann ein- oder zweiphasig sein. Das zweiphasige System besteht ebenfalls aus einer W/O-Mikroemulsion, enthält jedoch zusätzlich nichtsolubiliertes Wasser.
- Winsor-Typ 3: $R = 1$
Die Affinität des Tensids zum Öl ist gleich seiner Affinität zum Wasser. Die Grenzfläche zwischen beiden Phasen ist nicht gekrümmt. Ein solches SOW-System kann je nach Zusammensetzung ein-, zwei oder dreiphasig sein. Das einphasige System besteht aus einer Mikroemulsion mit Domänenstruktur (bikontinuierliche Phase). Ein Zweiphasensystem besitzt zusätzlich zu der ersten Phase noch einen Überschuss an Öl- oder Wasser-Phase. Ein dreiphasiges System enthält alle drei der genannten Phasen.

⁴³ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 507-556

$$R = \frac{A_{SO}}{A_{SW}} = \frac{A_{ISO} + A_{hSO} - A_{OO} - A_{II}}{A_{ISW} + A_{hSW} - A_{WW} - A_{hh}}$$

- A_{SO} = Tensid-Öl-Wechselwirkungen (S = surfactant)
- A_{SW} = Tensid-Wasser-Wechselwirkungen
- A_{ISO} = Wechselwirkungen zwischen dem lipophilen Teil des Tensids und dem Öl
- A_{hSO} = Wechselwirkungen zwischen dem hydrophilen Teil des Tensids und dem Öl
- A_{OO} = Öl-Öl-Wechselwirkungen
- A_{II} = Wechselwirkungen zwischen den lipophilen Teilen der Tenside
- A_{ISW} = Wechselwirkungen zwischen dem lipophilen Teil des Tensids und dem Wasser
- A_{hSW} = Wechselwirkungen zwischen dem hydrophilen Teil des Tensids und dem Wasser
- A_{WW} = Wasser-Wasser-Wechselwirkungen
- A_{hh} = Wechselwirkungen zwischen den hydrophilen Teilen der Tenside

Gleichung 2.9

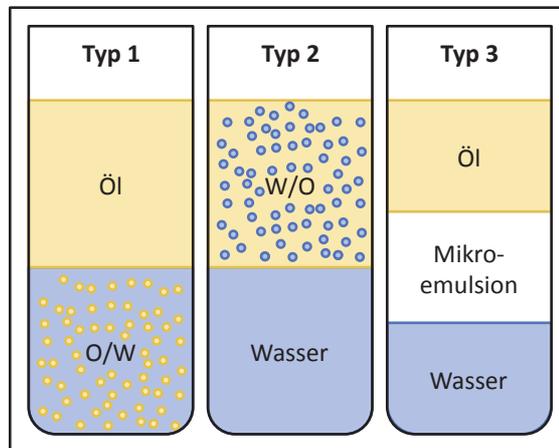


Abbildung 2.6 Winsor-Typen

(nach Dörfler 2002, S. 531)

Das makroskopische Aussehen der verschiedenen Winsor-Phasen ist modellhaft dargestellt.

2.5 Theorie der Phaseninversion

Unter Phaseninversion versteht man einen Vorgang, bei dem die dispergierte Phase zur kontinuierlichen Phase, und die kontinuierliche Phase zur dispergierten Phase wird. Das heißt, aus einer W/O-Emulsion wird eine O/W-Emulsion oder umgekehrt. Dieser Prozess kann in beide Richtungen ablaufen. Generell kann eine Phaseninversion durch veränderte Bedingungen im emulgierten System hervorgerufen werden. Man unterscheidet zwischen Transitional und Catastrophic Inversion. Wird die Affinität des Tensids zur Öl- und Wasser-Phase verändert, beispielsweise durch Änderung des Elektrolytgehaltes oder der Temperatur, so findet eine Transitional Inversion statt. Durch Erhöhung des Volumenanteils der inneren Phase kann eine Catastrophic Inversion induziert werden. Eine Transitional Inversion kann ausschließlich in geschützten Emulsionssystemen stattfinden. Eine Catastrophic Inversion hingegen kann sowohl in ungeschützten Emulsionssystemen (binäre Öl-Wasser-Systeme) als auch in geschützten Systemen (ternäre Tensid-Öl-Wasser-Systeme) erfolgen⁴⁴. (Abbildung 2.7)

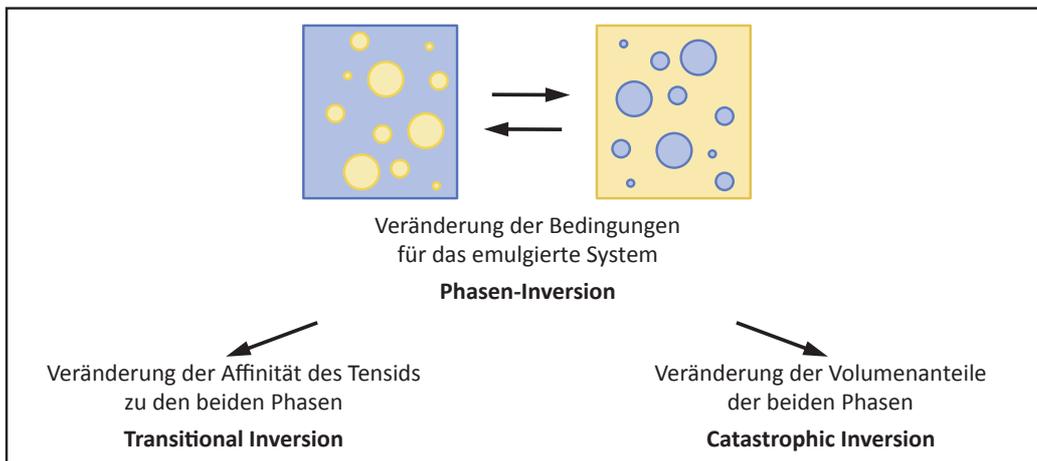


Abbildung 2.7 Phaseninversion
 ■ Wässrige Phase
 ■ Ölige Phase

⁴⁴ Vgl. u.a. Brooks, Richmond, Zerfa 1998

Während die Transitional Inversion in beiden Richtungen gleich verläuft, können die Bedingungen, unter denen ein System durch Catastrophic Inversion von O/W nach W/O invertiert und die Bedingungen für eine W/O nach O/W Inversion unterschiedlich sein⁴⁵.

Salager vergleicht Emulsionen, die durch dynamische Inversion erzeugt werden mit solchen, die durch direktes Emulgieren hergestellt wurden. Als dynamische Inversion definiert er Phaseninversionen, die durch graduelle Änderung einer repräsentativen Größe in einem voremulgierten System hervorgerufen werden. Eine Transitional Inversion wird beispielsweise durch hinzufügen kleiner Mengen konzentrierter Elektrolytlösung verursacht. Eine Catastrophic Inversion wird induziert durch eine Zugabe an dispergierter Phase⁴⁶. (Abbildung 2.8)

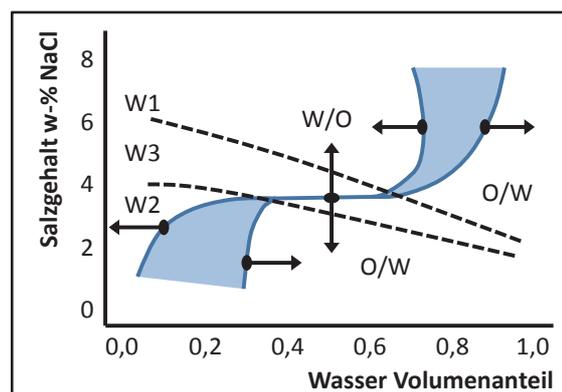


Abbildung 2.8 Dynamische Phaseninversions-Grenzen

(nach Salager 1988)

Die Phasenübergänge für Transitional Inversion (Salzgehalt) und Catastrophic Inversion (Wasser Volumenanteil) sind gezeigt. Die schattierte Fläche entspricht dem Hysterese-Bereich. Die Pfeile zeigen die Inversionsrichtung an.

W1: Winsor Typ 1, 2-Phasengebiet

W2: Winsor Typ 2, 2-Phasengebiet

W3: Winsor Typ 3, 3-Phasengebiet

Die Transitional Inversion wird in Abbildung 2.8 repräsentiert durch den vertikalen Zweig. Die Affinität des Tensids zur Öl- bzw. zur Wasser-Phase wird durch eine Erhöhung beziehungsweise Erniedrigung des Salzgehaltes erzielt. Die Inversion ist kontinuierlich und erfolgt über einen 3-Phasen Mi-

⁴⁵ Vgl. u.a. Brooks, Richmond, Zerfa 1998

⁴⁶ Vgl. u.a. Salager 1988

kroemulsionszustand (Winsor Typ 3). Die Phaseninversion findet bei gleichem Salzgehalt statt unabhängig von deren Richtung. Die Transitional Inversion ist somit reversibel und der Emulsionstyp ist der gleiche wie für Emulsionen, die durch direktes Emulgieren hergestellt wurden. Die dynamische Inversion durch Zugabe an dispergierter Phase und gleichzeitigem Rühren zeigt einen Hysterese-Effekt. Die Phaseninversion findet nicht bei gleichem Wasser-Öl-Verhältnis statt, je nachdem ob der Wasser- oder Öl-Anteil in der Emulsion erhöht wird. Die Catastrophic Inversion wird in Abbildung 2.8 durch den schattierten Bereich dargestellt. In dieser Zone kann der Emulsionstyp nicht ohne weiteres angegeben werden, da er abhängig ist von der Herstellungshistorie, wie Mischungsprozess und Geschwindigkeit sowie Reihenfolge der Zugabe einzelner Komponenten⁴⁷.

2.5.1 Transitional Inversion

Es gibt Veränderungen, die die Affinität des Tensids zu den beiden Phasen so beeinflusst, dass eine so genannte Transitional Inversion statt findet. Das kann erreicht werden durch z.B. eine Variation der Temperatur oder durch die Zugabe von Additiven zu einer und/oder beiden Phasen⁴⁸.

Phaseninversions-Temperatur

Die ersten Arbeiten zum Thema Phase-Inversion-Temperature-Method (PIT-Methode) gehen auf Shinoda et al. in den 1960ern zurück. Shinoda beschrieb den Zusammenhang zwischen Emulsionstyp und Temperatur. Außerdem erkannte er die Möglichkeit, aus der Empfindlichkeit von Emulsionen gegenüber Temperaturänderungen ein Verfahren zur Herstellung von Emulsionen abzuleiten⁴⁹.

Die Phaseninversions-Temperatur (kurz: PIT) wurde 1976 von Friberg et al. definiert als die Temperatur, bei der die bevorzugte Löslichkeit eines Tensids von Wasser zu Öl wechselt, wenn die Temperatur des Systems erhöht wird⁵⁰. Ein solches temperaturabhängiges Verhalten zeigen zum Beispiel die Alkoholethoxylate (kurz: AEO) (Kapitel 4.1), da die Wechselwirkung der

⁴⁷ Vgl. Salager 1988

⁴⁸ Vgl. u.a. Leal-Calderon, Schmitt, Bibette 2007, S. 5-51

⁴⁹ Vgl. u.a. Shinoda, Arai 1964; Shinoda, Arai 1965, Shinoda, Saito 1969

⁵⁰ Vgl. Friberg, Lapczynska, Gillberg 1976

Ethoxylatgruppen mit Wasser mit zunehmender Temperatur abnimmt. Somit wird aus dem bei niedriger Temperatur wasserlöslichen AEO bei höherer Temperatur ein öllösliches Tensid⁵¹.

Phasen-Verhalten ternärer Tensid-Öl-Wasser-Systeme

Das Phasenverhalten ternärer Tensid-Öl-Wasser-Systeme kann durch ein sogenanntes „Fisch-Diagramm“ nach Kahlweit beschrieben werden. Für ternäre Systeme aus AEO, Öl und Wasser ergibt sich bei festem Öl-Wasser-Verhältnis und niedrigen Temperaturen üblicherweise eine O/W-Emulsion im Zweiphasengebiet. Wird die Temperatur erhöht, so nimmt die Ölsolubilisierung zu, und es wird das Dreiphasengebiet erreicht. Die dritte Phase ist eine Mikroemulsion. Bei niedrigen Tensidgehalten, also im Bauch des „Kahlweit-Fisches“ separieren die drei Phasen. Bei höherer Tensidkonzentration, also im Schwanz des „Kahlweit-Fisches“ ist das Solubilisierungsvermögen so groß, dass eine einphasige Mikroemulsion entsteht. Diese kann verschiedene Ausprägungen haben, beispielsweise Tröpfchenstruktur, bikontinuierliche oder lamellare Strukturen. Der Schnittpunkt von Bauch und Schwanz im fischförmigen Diagramm spiegelt die optimale Temperatur und den minimalen Tensidgehalt für das Bilden einer einphasigen Mikroemulsion wider. Für noch höhere Temperaturen bildet sich wieder ein Zweiphasengebiet, diesmal jedoch mit einer W/O-Emulsion⁵². (Abbildung 2.9)

Es folgten zahlreiche Untersuchungen zu diesem Thema insbesondere von Friberg und Shinoda⁵³.

In den 1970ern und 1980ern wurden Mikroemulsionen als besondere Phase, die während des PIT-Verfahrens auftritt, von verschiedenen Arbeitsgruppen wie Shinoda, Friberg und Kahlweit untersucht⁵⁴.

Der Einfluss von Additiven auf die PIT wurde zum Beispiel von Marszall und Förster et al. beschrieben⁵⁵. Die Variation der Emulsionseigenschaften durch Veränderung der Emulgiermethoden in Heiß-Kalt-Verfahren wurde besonders in den 1990ern untersucht⁵⁶.

⁵¹ Vgl. u.a. Shinoda 1976; Shinoda, Saito 1968

⁵² Vgl. Kahlweit, Strey 1985

⁵³ Vgl. u.a. Shinoda, Friberg 1986

⁵⁴ Vgl. u.a. Friberg 1976; Shinoda, Kunieda 1983; Kahlweit, Strey 1985

⁵⁵ Vgl. u.a. Marszall 1977; Förster, Schambil, von Rybinski 1995

⁵⁶ Vgl. u.a. Wadle, Förster, von Rybinski 1993

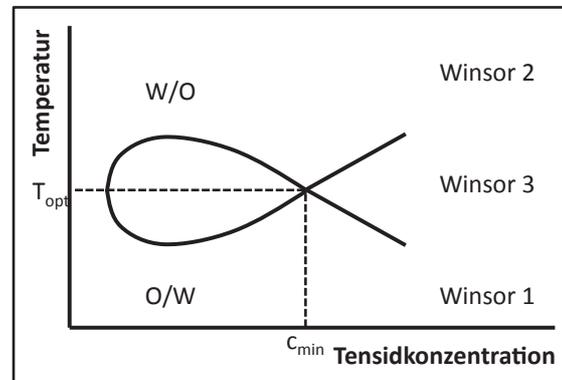


Abbildung 2.9 Kahlweit-Fisch
 (nach Kahlweit, Strey 1985, S. 663)
 T = Temperatur
 c = Konzentration
 Der Schnittpunkt T_{opt} und c_{min} gibt die Temperatur an, bei der die minimale Tensidkonzentration eingesetzt werden muss, um eine Mikroemulsion auszubilden.

Die PIT-Methode

Das Phasenverhalten der Tensid-Öl-Wasser-Systeme wird im PIT-Verfahren ausgenutzt, denn thermodynamisch stabile Mikroemulsionen können großen Einfluss auf die Eigenschaften kinetisch stabilisierter Makroemulsionen ausüben, wenn diese mittels PIT-Methode produziert wurden⁵⁷. (Abbildung 2.10)

Beim PIT-Verfahren wird die Temperatur einer vordispersierten O/W-Emulsion über den Mikroemulsionsbereich hinaus erhöht, bis die Phaseninversion stattgefunden hat und sich eine W/O-Emulsion gebildet hat. Danach wird die Emulsion abgekühlt und es bildet sich nach dem Passieren des Mikroemulsionsbereichs eine Emulsion, die sich von der ursprünglichen O/W-Emulsion unterscheidet. Es wird vermutet, dass der Mikroemulsionszustand, den das emulgierte System beim Abkühlen durchläuft „eingefroren“ wird. Die durch das PIT-Verfahren gebildete Emulsion ist daher sehr feindispers, erkennbar an der bläulichen Farbe, denn feinteilige Emulsionen mit

⁵⁷ Vgl. Förster, Schambil, von Rybinski 1992; Förster, Schambil, von Rybinski 1995

einer Tropfengröße kleiner 1 μm erscheinen aufgrund ihrer Lichtbrechungseigenschaften bläulich⁵⁸.

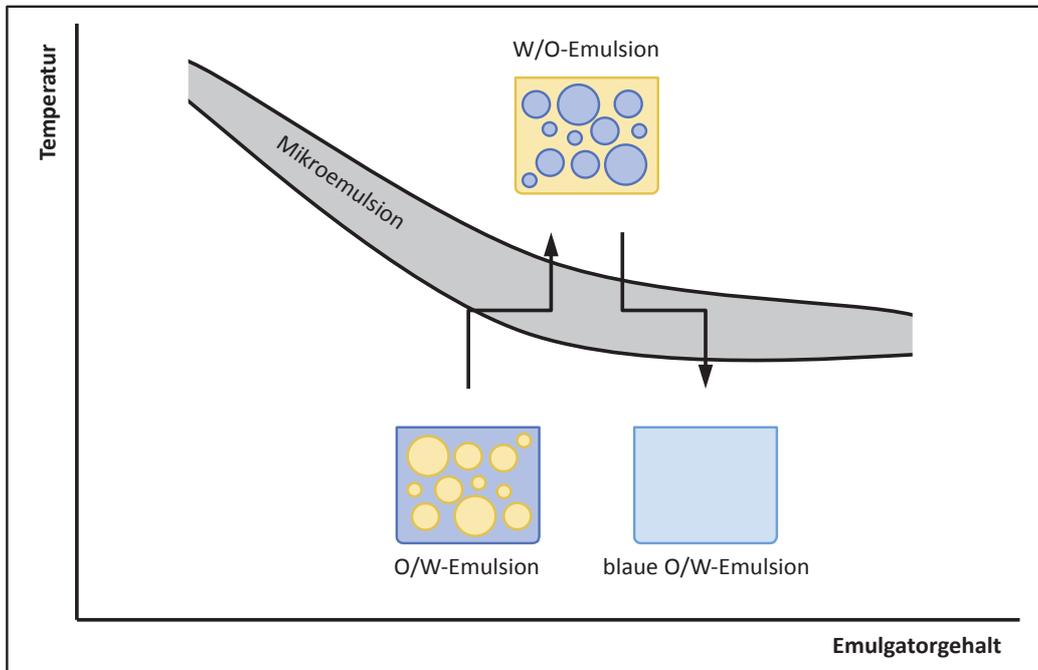


Abbildung 2.10 Prinzip der PIT-Methode

(nach von Rybinski 2003, S. 45)

Durch Erhöhen der Temperatur ändert sich die O/W-Emulsion in eine W/O-Emulsion. Im Phaseninversions-Bereich existiert eine Mikroemulsion. Beim Abkühlen der W/O-Emulsion entsteht nicht die ursprüngliche grobdisperse Emulsion sondern eine blaue und somit feinteilige O/W-Emulsion.

2.5.2 Catastrophic Inversion

Eine Phaseninversion kann auch durch eine Addition an „zu viel“ innerer Phase hervorgerufen werden. In einem solchen Fall tritt eine Catastrophic Inversion auf. Die Inversion erfolgt sehr plötzlich, wenn eine kritische Menge an innerer Phase erreicht ist. Außerdem ist eine Catastrophic Inversion immer mit dem Auftreten von multiplen Strukturen verbunden, entweder vor oder nach der Inversion⁵⁹.

⁵⁸ Vgl. von Rybinski 2003

⁵⁹ Vgl. Salager 2006

Das Phänomen der Catastrophic Inversion wurde erstmals 1910 von Ostwald in der Literatur beschrieben. Ostwald hatte die Vorstellung, dass eine Emulsion durch vollständige Koaleszenz der dispergierten Phase invertiert, wenn der Volumenanteil der inneren Phase 74 % überschreitet. Das entspricht dem Volumen der hexagonalen und kubischen dichtesten Packung von monodispersen rigiden kugelförmigen Tropfen⁶⁰.

Spätere Arbeiten zeigten, dass Emulsionen nie monodispers sind, sondern polydispers, was dazu führt, dass die dispergierte Phase auch Volumenanteile größer als 74 % einnehmen kann, da kleine Teilchen die Hohlräume zwischen den größeren ausfüllen⁶¹.

Andere Studien, insbesondere die von Marszall, haben gezeigt, dass Phasen-inversionen auch statt finden können, wenn der Anteil der dispergierten Phase niedriger als 74 % ist. Die Ursache dafür ist das Auftreten von multiplen Emulsionen. Durch den Einschluss von äußerer Phase in die innere Phase wird das Volumen der inneren Phase beträchtlich erhöht. Es können sich beispielsweise in einer W/O-Emulsion aus der äußeren Öl-Phase Tropfen abspalten, die in der inneren Wasser-Phase eingeschlossen werden. Eine multiple O/W/O-Emulsion wird gebildet. Das Volumen der Wasser-Phase in dieser multiplen Emulsion ist aufgrund der inneren Öl-Tropfen scheinbar höher als es in der W/O-Emulsion der Fall war⁶².

Emulsions-Inversions-Punkt

Der Emulsions-Inversions-Punkt (EIP = emulsion inversion point) ist der Punkt, an dem eine W/O-Emulsion in eine O/W-Emulsion übergeht bei konstanter Temperatur⁶³. (Gleichung 2.10)

⁶⁰ Vgl. Ostwald 1910a; Ostwald 1910b

⁶¹ Vgl. Myers 1988

⁶² Vgl. u.a. Marszall 1975; Becher 1966

⁶³ Vgl. u.a. Marszall 1976; Marszall 1985; Marszall 1987

$$\text{EIP} = \frac{V(W)}{V(O)}$$

- EIP = Emulsions-Inversions-Punkt
 V(W) = Volumen der Wasser-Phase am EIP
 V(O) = Volumen der Öl-Phase am EIP

Gleichung 2.10

Marszall bestimmte den EIP durch Zugabe diskreter Wasser-Mengen zu einer Öl-Phase, in der Tensid dispergiert war. Nach jeder Wasser-Zugabe wurde das System gerührt und der Emulsionstyp durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen bestimmt⁶⁴.

Eine Phaseninversion wird auch oft als Veränderung der Krümmung der in der Grenzfläche adsorbierten Tensid-Schicht angesehen. Zu Beginn der Wasser-Zugabe zu einer tensidhaltigen Öl-Phase bildet sich eine W/O-Emulsion (Winsor R > 1), das heißt, die Tensid-Schicht krümmt sich konvex in Richtung Öl und konkav in Richtung Wasser. Bei weiterer Wasser-Zugabe schwellen die mit Wasser solubisierten Tensid-Mizellen an, was mit einer Reduktion der Krümmung einhergeht. Ab einem bestimmten Punkt ist die Tensid-Schicht beinahe flach (Winsor R = 1), um sich anschließend in die Gegenrichtung zu krümmen. Es bildet sich dann eine O/W-Emulsion (Winsor R < 1) aus, da sich die Tensid-Schicht konkav in Richtung Öl und konvex in Richtung Wasser krümmt. Die „Krümmungs-Inversion“ entspricht somit auch der Phaseninversion⁶⁵.

Es ist also nicht verwunderlich, dass Marszall eine Korrelation zwischen der EIP-Lage und der Orientierung nichtionischer Tenside in der Öl-Wasser-Grenzfläche fand. Das EIP-Minimum entspricht einer idealisierten Konfiguration der Moleküle, die einen frühen Übergang der Krümmung von konkav zu konvex in Bezug auf Wasser ermöglicht. Ein solches Tensid benötigt nur eine geringe Menge an Wasser, um die hydrophilen und lipophilen Anteile auszugleichen⁶⁶.

⁶⁴ Vgl. Marszall 1976

⁶⁵ Vgl. u.a. Salager 2006

⁶⁶ Vgl. Marszall 1976

3 Experimentelles

Es wurden Materialien und physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden ausgewählt, mit dem Ziel, neue Erkenntnisse zu den mechanistischen Vorgängen der Catastrophic Phase Inversion in Emulsionen mit einer öligen Phase aus Polydimethylsiloxanen, Wasser und Alkoholethoxylat als Emulgator zu gewinnen. Der Einfluss der Struktur des Emulgators war in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse.

3.1 Material

3.1.1 Chemikalien

Die Chemikalien, die für diese Arbeit verwendet wurden, sind industrielle Rohstoffe, die in großtechnischem Maßstab und der entsprechenden Qualität hergestellt und weiterverarbeitet werden.

3.1.1.1 Silikonöle

Es wurden Silikonöle verwendet, die in der Industrie zur Herstellung verschiedener Produkte Verwendung finden. Die Silikonöle stammten von Rhodia Silicones Europe (Rhodia Chimie, Lyon, Frankreich). (Tabelle 3.1)

3.1.1.2 Alkoholethoxylate

Es wurden ausschließlich Alkoholethoxylate des Typs C_mEO_n als Emulgatoren eingesetzt. Der Wassergehalt der Tenside lag bei 0,5 w-%¹. Der Anteil war also vernachlässigbar gering. Die Tenside waren von technischer Qualität und wurden von der Clariant GmbH (Frankfurt, Deutschland) bezogen. (Tabelle 3.2)

¹ Henkel KGaA (Zentrale Analytik) 2007

Tabelle 3.1 Übersicht über die eingesetzten Silikonöle

Silikonöltyp	η bei RT ^a [mPa·s]	M_w ^b [g·mol ⁻¹]	Zustand bei RT
lineares PDMS Methylenendgruppen	100	8.355	flüssig
lineares PDMS reaktive Hydroxylendgruppen	750	25.762	flüssig
lineares PDMS reaktive Hydroxylendgruppen	135.000	151.658	flüssig

^a Angaben des Herstellers (Rhodorsil Silicones Europe, 1996)

^b Bestimmungen durch die Zentrale Analytik der Henkel AG & Co. KGaA

PDMS: Polydimethylsiloxan

RT: Raumtemperatur (298 K)

η : Viskosität

M_w : Molekulargewicht

Tabelle 3.2 Übersicht über die eingesetzten Emulgatoren

Alkoholethoxylat	Zustand bei RT	HLB ^a Herst.ang.	HLB ^b berechnet	M_w ^c [g·mol ⁻¹]
C ₁₁ EO ₁₁	fest	15	15,27	656,8930
C ₁₁ EO ₈	flüssig	13	14,08	524,7340
C ₁₁ EO ₅	flüssig	11	12,09	392,5750
C ₁₁ EO ₃	flüssig	9	9,80	304,4690
C ₁₃ EO ₈	flüssig	13	13,37	552,7876
C ₁₃ EO ₅	flüssig	10	11,28	420,6286

^a Angaben des Herstellers (Clariant GmbH, 2004)

^b Berechnungen nach Griffin 1949 (Gleichung 2.8)

^c Berechnungen aus der Summenformel

M_w : Molekulargewicht

RT: Raumtemperatur (298 K)

3.1.2 Geräte

Folgende Geräte wurden für die durchgeführten Versuche eingesetzt:

- *Gaschromatographie*
Gaschromatograph Agilent HP 6890 (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, United States)
- *Emulgieren*
Rührwerk Eurostar power control visc und Dissovlerrührer R1303 (IKA-Werke, Staufen, Deutschland)
- *Partikelgrößenbestimmung*
Partikelgrößenmessgerät Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Limited, Malvern - Worcestershire, United Kingdom)
- *Oberflächenspannungsmessungen*
Ringtensiometer Lauda TE 3 (Lauda, Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, Lauda - Königshofen, Deutschland)
Blasendrucktensiometer Krüss (Krüss GmbH, Hamburg, Deutschland)
- *Mikroskopie und Polarisationsmikroskopie*
Mikroskop Axio Imager M1 AX10 (Carl Zeiss MicroImaging Inc., Thornword - New York, United States)
- *Grenzflächenspannungsmessungen*
Tropfen-Volumen-Tensiometer TVT 2 (Lauda, Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, Lauda - Königshofen, Deutschland)
- *Leitfähigkeitsmessungen*
Messgerät HQ40Dmulti (Hach Lange GmbH, Düsseldorf, Deutschland)
- *Viskositätsmessungen*
Rheometer Ares-LS2 (TA Instruments, New Castle, United States)
- *Zentrifugieren*
Heraeus Zentrifuge Varifuge 3.0R (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA)

3.2 Methoden

Um ein Verständnis für die mechanistischen Vorgänge der Catastrophic Phase Inversion zu erlangen, wurden zum einen die eingesetzten Rohstoffe charakterisiert, zum anderen wurden die Emulsionen im Verlauf des Emulgiervorgangs und im Anschluss daran untersucht.

Da dem Emulgator in einer Emulsion eine wichtige Rolle zufällt, wurden die verwendeten Tenside analysiert hinsichtlich struktureller Unterschiede, ihres Verhaltens in binären Tensid-Wasser- und Tensid-Öl-Systemen sowie in ternären Tensid-Öl-Wasser-Systemen. Die Emulsionen wurden vor, während und nach der Phaseninversion charakterisiert in Bezug auf deren Morphologie und Struktur. Des Weiteren wurden die Partikelgrößen der durch Catastrophic Inversion hergestellten O/W-Emulsionen bestimmt.

3.2.1 Charakterisierung der Tenside

3.2.1.1 Tensidanalytik

Quantifizierung von Ethylenoxidgruppen in nichtionischen Tensiden

Die Quantifizierung der Ethylenoxid-Gruppen wurde durch die Zentrale Analytik der Henkel AG und Co. KGaA durchgeführt und erfolgte gaschromatographisch nach Spaltung der Addukte mit Iodwasserstoffsäure in Anlehnung an die DIN-EN 13268 „Grenzflächenaktive Stoffe – Bestimmung von Ethylenoxid und Propylenoxid-Gruppen in Ethylenoxid und Propylenoxid-Addukten“. Unter Hitzeeinwirkung wurde die jeweilige Tensidmischung (technisch hergestelltes Tensid) mit Iodwasserstoffsäure stöchiometrisch zu Ethyleniodid umgewandelt. Die Alkyljodide wurden aus dem Reaktionsgemisch mit Nonan extrahiert. Die Nonanphase wurde on column in den Gaschromatographen injiziert. Die Trennung erfolgte in einer Quarzglas-Kapillarsäule. Als interner Standard diente Toluol².

² Henkel KGaA (Zentrale Analytik) 2006

Bestimmung des Elektrolytgehaltes in Tensiden

Um den Elektrolytgehalt der Tenside zu vergleichen, wurden wässrige Lösungen verschiedener Konzentrationen angesetzt und ca. 24 Stunden zum Equilibrieren belassen. Danach wurde die spezifische Leitfähigkeit gemessen.

3.2.1.2 Tenside in binären Systemen

Für eine Beurteilung des Einflusses der Tensidstruktur auf die Einzelkomponenten des Emulgiersystems wurde das Verhalten ausgewählter Tenside in wässriger und öliger Umgebung untersucht.

3.2.1.2.1 Tensid-Wasser-Systeme

An wässrigen Tensidlösungen wurden die Oberflächenspannungen für Oberflächen im Gleichgewicht und in Abhängigkeit des Oberflächenalters gemessen. Für die Messungen an Oberflächen im Gleichgewicht wurde die Ringtensiometrie eingesetzt, die Untersuchung von Oberflächenspannungen in Abhängigkeit des Oberflächenalters erfolgte mittels Blasendruckmethode. Höher konzentrierte Tensidlösungen wurden durch Polarisationsmikroskopie und Rheologie auf flüssigkristalline Strukturen überprüft. So konnte für die einzelnen Tenside in Wasser das Oberflächenstabilisierungsvermögen, das Mizellbildungsverhalten, die Diffusionseigenschaften und das Phasenverhalten festgestellt werden.

Messen von Oberflächenspannungen

Ringtensiometrie

Die Oberflächenspannung wässriger Tensidlösungen wurde mittels der Ringmethode nach De Nouy bestimmt. Hierbei wird die Spannung der Oberfläche aus der Benetzungskraft bzw. dem Meniskusgewicht der Flüssigkeit ermittelt. (Abbildung 3.1)

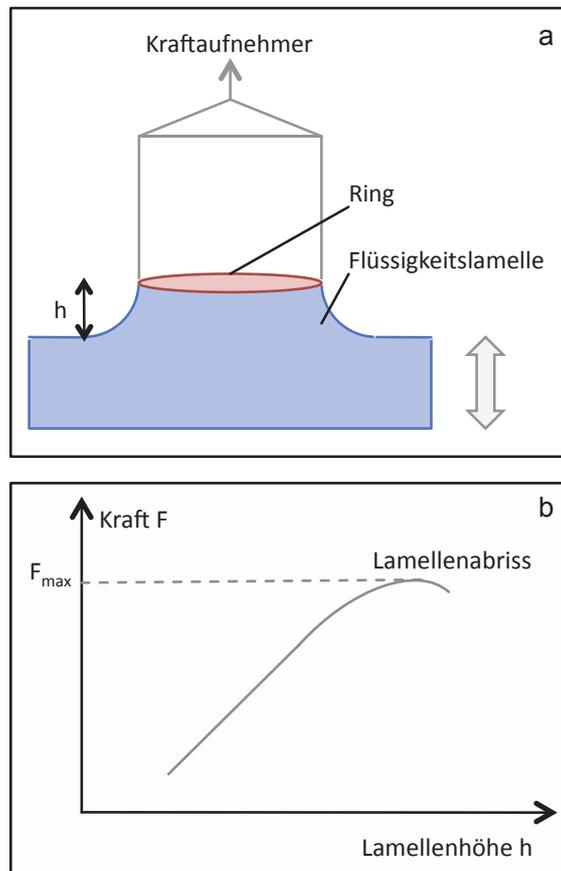


Abbildung 3.1 Prinzip der Ringtensiometrie nach Du Nouy

(aus Dörfler 2002, S. 52)

a) Aufbau eines Ringtensiometers

Ein Ringtensiometer dient zur Messung der Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen. Die wässrige Lösung wird nach unten bewegt. Der Pt/Ir-Ring wird sozusagen aus der Flüssigkeit herausgezogen.

b) Kraftverlauf während einer Messung

Die Kraft, die auf den Ring wirkt, ist abhängig von der Lamellenhöhe. Die maximale Kraft F_{max} , die während des Lamellenabrisses auftritt, wird gemessen.

Ein waagrecht aufgehängter Ring aus einer Pt-Ir-Legierung wird unter die Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit getaucht, so dass er vollständig benetzt ist. Der Ring wird langsam aus der Flüssigkeit heraus gezogen. Dabei bildet sich eine Flüssigkeitslamelle unterhalb des Rings aus, die entsprechend ihrem Gewicht eine Zugkraft auf den Ring ausübt. (Abbildung 3.1a) Unmittelbar vor dem Abreißen der Lamelle wird eine maximale Zugkraft erreicht. (Abbildung 3.1b) Diese Maximalkraft ist proportional zur Oberflächenspannung der zu untersuchenden Flüssigkeit³. (Gleichung 3.1)

$$\sigma_{lg} = \frac{F_{\max}}{4\pi \cdot r \cdot f_1 \cdot f_2}$$

- σ_{lg} = Oberflächenspannung
- F_{\max} = Maximalkraft
- r = mittlerer Ringradius
- f_1 = Korrekturfaktor nach Harkins und Jordan, der aus Ringgeometrie, Dichtedifferenz der Phasen und dem Zahlenwert des Terms $F_{\max}/4\pi r$ berechnet, bzw. Tabellen entnommen wird
- f_2 = Korrekturfaktor, der proportionale Abweichungen (Gefäßoberfläche, Unrundheit und Unebenheit der Ringgeometrie) berücksichtigt und durch Kalibrierung mit Referenzflüssigkeiten bestimmt wird

Gleichung 3.1

Zur Aufnahme von cmc-Kurven wurde die Oberflächenspannung von Konzentrationsreihen der wässrigen Tensidlösungen mittels Ringtensiometer bestimmt. Hierfür wurde eine Tensidlösung in der Messzelle zwischen den einzelnen Messungen verdünnt. Die Verdünnung erfolgte automatisch mit Hilfe eines Dosiersystems.

³ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 39-74

Blasendrucktensiometrie

Zur dynamischen Oberflächenspannungs-Messung von Tensidlösungen mit Konzentrationen oberhalb der cmc wurde das Verfahren des maximalen Blasendrucks eingesetzt. (Abbildung 3.2)

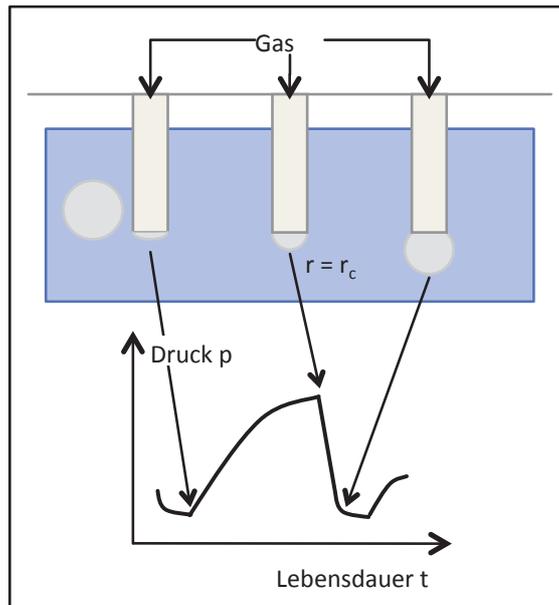


Abbildung 3.2 Prinzip der Blasendrucktensiometrie

(nach Sita-Messtechnik 2007)

Ein Blasendrucktensiometer dient zur Messung der Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen in Abhängigkeit des Oberflächenalters. Durch den Gasstrom in der Kapillare bildet sich an deren Ende eine Blase. Der Radius der Blase wird durch die Druckerhöhung in der Flüssigkeit kontinuierlich kleiner. Ist der Blasenradius gleich dem Kapillarradius, so wird der Maximaldruck erreicht, der gemessen wird.

Im Blasendrucktensiometer wird ein Gasstrom durch eine Kapillare geleitet, die in die zu untersuchende Tensidlösung eintaucht. Am Ende der Kapillare bilden sich Blasen aus. Während des Blasenwachstums verringert sich der Radius einer Blase, bis er dem Kapillarradius entspricht. Die Luftblase ist dann genau halbkugelförmig. (Abbildung 3.2) Nach der Gauß-Laplace-Gleichung ist das der Punkt, an dem in der Blase der maximale Druck erreicht wird. Die Volumenarbeit, die zur Blasenbildung nötig ist, entspricht der Oberflächenarbeit an der neu ausgebildeten flüssig-gasförmig-Grenzfläche. (Gleichung 3.2) Nach dem Durchlaufen des Maximums nimmt der

Blasendruck wieder ab, da der Radius der Blase sich vergrößert. Schließlich reißt die Gasblase von der Kapillare ab und der Zyklus beginnt von vorne⁴.

$$\sigma_{lg} = \frac{p_{max} - p_0}{2} \cdot r_c$$

σ_{lg}	=	Oberflächenspannung
p_{max}	=	gemessener Maximaldruck
p_0	=	hydrostatischer Druck in der Kapillare
r_c	=	Kapillarradius

Gleichung 3.2

Bestimmung des Phasenverhaltens

Zur Bestimmung des Phasenverhaltens der Tenside in Wasser bei Raumtemperatur wurden die hergestellten Tensidlösungen unterschiedlicher Konzentrationen für 24 Stunden zum Equilibrieren belassen. Im Anschluss wurden die einzelnen Proben durch Polarisations-Mikroskopie und Rheologie charakterisiert.

Polarisations-Mikroskopie

Flüssigkristalline Phasen können mit Hilfe gekreuzter Polarisatoren von isotropen Flüssigkeiten unterschieden werden. Ein linear polarisierter Lichtstrahl wird bei Durchqueren von isotropen Medien nicht verändert. Die Probe erscheint unsichtbar. Eine Probe mit Flüssigkristallen ist hingegen doppelbrechend und wird durch linear polarisiertes Licht deutlich sichtbar. Die Textur von Proben, die als dünner Film zwischen Objektträger und Deckglas präpariert sind, kann also unter dem Polarisationsmikroskop dargestellt werden. Ein Texturbild ist von der inneren Struktur der Probe abhängig und ist somit ein wichtiges Hilfsmittel zur Strukturaufklärung⁵.

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen lamellare Phasen eine Netzwerkstruktur (oily streaks) und/oder eine Mosaikstruktur (Malteser-Kreuze). Dazwischen liegen meist pseudoisotrope Bereiche, die durch Auslöschung hervorgerufen werden. Hexagonale Phasen treten meist bei Konzentrationen zwischen 30 % und 50 % auf. Unter dem Polarisationsmikroskop er-

⁴ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 39-74

⁵ Vgl. u.a. Hiltrop 1999b; Dörfler 2002, S. 469-506

scheinen sie als Fächer- oder nichtgeometrische Textur. Lyotrope nematische Phasen wurden erst 1967 entdeckt. Sie treten nur in wenigen der gebräuchlichen Systeme auf und ihre Existenz erstreckt sich lediglich über wenige Gewichtsprozent, so dass sie leicht übersehen werden können. Meist treten sie bei Konzentrationen zwischen 20 % und 25 % auf. Unter dem Mikroskop zeigen sie eine Schlierentextur, daher auch der Name nematisch (griechisch: Faden). Kubische Phasen sind optisch isotrop. Sie können folglich durch alleinige polarisationsmikroskopische Betrachtung nicht detektiert werden⁶.

Rheologie

Das Viskositätsverhalten von reinem Wasser ist unabhängig von der angelegten Schergeschwindigkeit und beträgt $1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Mizellare wässrige Lösungen besitzen eine erhöhte Viskosität und können bereits bei niedrigen Konzentration ein nichtnewtonsches Fließverhalten, das von der Schergeschwindigkeit abhängig ist, zeigen. Flüssigkristalline Phasen zeigen eine stark erhöhte Viskosität und ein nichtnewtonsches Fließverhalten. Die Viskosität nimmt mit dem Grad der Positionsfernordnung der Aggregate zu⁷. (Kapitel 4.2.1.2)

Die Viskosität der Tensid-Wasser-Systeme erfolgte mittels Rheologie und wurde analog zur Viskositätsbestimmung von Emulsionen durchgeführt. (Kapitel 3.2.2.1.1)

3.2.1.2.2 Tensid-Öl-Systeme

Das Verhalten der Tenside in Öl wurde nach dem Dispergieren mittels Durchlichtmikroskopie begutachtet.

3.2.1.3 Tenside in ternären Systemen

3.2.1.3.1 Tensid-Öl-Wasser-Systeme

Der Einfluss der Tenside auf die Öl-Wasser-Grenzfläche wurde durch Tropfen-Volumen-Tensiometrie vermessen. Neben der Grenzflächenspannung für Grenzflächen in Abhängigkeit des Grenzflächenalters wurde durch Ex-

⁶ Vgl. u.a. Hiltrop 1999b; Dörfler 2002, S. 469-506; Lawson, Flautt 1967; Lühmann, Finkelmann 1986

⁷ Vgl. Hiltrop 1999 b

trapolation der Messkurven auch die Grenzflächenspannung im Gleichgewicht bei unterschiedlichen Konzentrationen ermittelt und die kritische Mizellbildungskonzentration im ternären Tensid-Öl-Wasser-System berechnet.

Messen von Grenzflächenspannungen

Tropfen-Volumen-Tensiometrie

Zur Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen dem Öl und wässriger Tensidlösung wurde die Tropfen-Volumen-Methode angewandt. (Abbildung 3.3)

Dafür wird das Volumen eines Tropfens, der aus einer Kapillare mit definiertem Radius austritt, gemessen. Beim Austritt von Flüssigkeit aus einer Kapillare in Luft bildet sich ein Tropfen aus, der im Gleichgewicht zwischen den konkurrierenden Einflüssen von Schwerkraft und Grenzflächenspannung steht. Wenn dieser Tropfen das größte Volumen und somit das kleinste Oberflächenverhältnis in Bezug zum Volumen erreicht hat, kann die Schwerkraft die Grenzflächenspannung nicht mehr ausgleichen, und der Tropfen reißt ab. Der Tropfenradius entspricht dann dem Kapillarradius. Das bedeutet, dass aus dem Tropfenvolumen die Oberflächenspannung der Flüssigkeit berechnet werden kann⁸. (Gleichung 3.3)

$$\sigma_{ll} = \frac{V_c \cdot (d_2 - d_1) \cdot g}{\pi \cdot r_K}$$

- σ_{ll} = Grenzflächenspannung
- V_c = kritisches Tropfenvolumen
- d_2 = Dichte der Flüssigkeit mit der höheren Dichte
- d_1 = Dichte der Flüssigkeit mit der niedrigeren Dichte
- g = Erdbeschleunigung

Gleichung 3.3

⁸ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 39-74

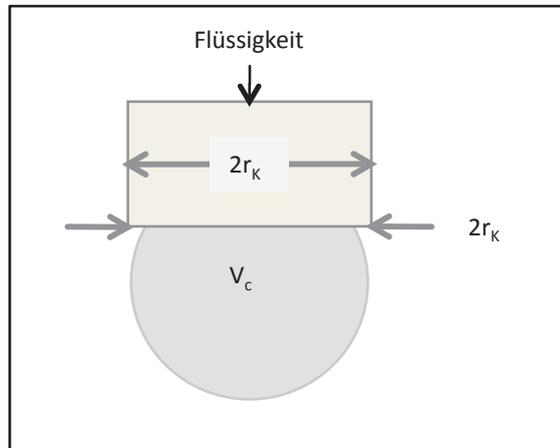


Abbildung 3.3 Prinzip der Tropfen-Volumen-Tensiometrie

(nach Dörfler 2002, S. 56)

Ein Tropfen-Volumen-Tensiometer dient zur Messung der Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten in Abhängigkeit ihres Grenzflächenalters. An der Spitze der Kapillare bildet sich ein Tropfen im Gleichgewicht der Kräfte. Bei einem charakteristischen Volumen V_c löst sich der Tropfen. Mittels des Tropfenvolumens und dem Kapillarradius r_k kann die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bestimmt werden.

Da die Grenzflächenspannung zwischen Öl und wässriger Tensidlösung bestimmt werden sollte, musste eine der beiden Flüssigkeiten in die andere getropft werden. Der Versuchsaufbau wurde so gewählt, dass die Kapillare, durch die das Öl floss, in die wässrige Tensidlösung eingetaucht war. Da das Öl eine geringere Dichte als Wasser besaß, musste die Kapillare nach oben hin offen sein. Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Kräften für eine Flüssigkeit, die in Luft Tropfen bildet, hat nun auch noch der Auftrieb des Öls Einfluss auf den Abriss des Tropfens und muss mit berücksichtigt werden.

Es wurden Tensidlösungen unterschiedlicher Konzentrationen eingesetzt. Zum einen wurde die Grenzflächenspannung in Abhängigkeit des Grenzflächenalters bestimmt, zum anderen wurde die Grenzflächenspannung im Gleichgewicht durch Extrapolation der Grenzflächenspannungskurven aus der Tropfen-Volumen-Tensiometrie bestimmt und gegen die Konzentration aufgetragen, so dass die cmc_{II} berechnet werden konnte.

3.2.2 Charakterisierung der Emulsionen

Zur Aufklärung der mechanistischen Vorgänge während der Phaseninversion wurden die ausgewählten Tenside in verschiedenen Konzentrationen in Öl dispergiert und unter Rühren wurde Wasser mit definierter Flussrate zugegeben. Vor, während und nach der Phasenumkehr wurden die Emulsionen regelmäßig charakterisiert in Bezug auf ihre Morphologie, Struktur, Viskosität und im Fall der hergestellten O/W-Emulsionen auch ihre Teilchengrößenverteilung.

Zur Charakterisierung der Emulsionen wurde deren Morphologie bestimmt und deren Struktur analysiert. Dazu wurden die Leitfähigkeit sowie die Viskosität bestimmt und die strukturelle Beschaffenheit mittels Durchlicht- und Polarisationsmikroskopie betrachtet. Für die erhaltenen O/W-Emulsionen wurde außerdem die Tropfengrößenverteilung mittels Lichtstreuung bestimmt. Im Fall von komplexeren Strukturen oder W/O-Emulsionen war eine Quantifizierung der Tropfengrößen nicht möglich. In diesen Fällen wurde eine Beurteilung über Lichtmikroskopie durchgeführt.

3.2.2.1 Morphologie-Bestimmung und Strukturanalyse

Bestimmung der Morphologie

Zur Bestimmung der Morphologie einer Emulsion wurde im ersten Schritt ermittelt, ob es sich bei der äußeren Phase um die ölige oder die wässrige Phase handelte. Dazu wurde hauptsächlich die Leitfähigkeitsmethode eingesetzt. Wenn die Viskosität der Emulsionen jedoch zu hoch für eine eindeutige Leitfähigkeitsmessung war, dann wurde der Emulsionstyp mittels Verdünnungs- und Farbstoffmethode überprüft.

Mittels Durchlichtmikroskopie wurde im Anschluss daran bestimmt, ob es sich um eine einfache oder um eine multiple Emulsion handelte.

Die innere Struktur der tensidhaltigen wässrigen Phase in den Emulsionen wurde durch Polarisationsmikroskopie veranschaulicht. Das Auftreten lyotroper Flüssigkristalle konnte so sichtbar gemacht werden.

Unterscheidung zwischen Emulsionstypen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, zwischen O/W- und W/O-Emulsionen zu unterscheiden. Die folgenden Methoden wurden eingesetzt:

Leitfähigkeitsmethode

Die Stromleitfähigkeit der Emulsion wird gemessen. Eine W/O-Emulsion wird den elektrischen Strom nicht leiten, da die kontinuierliche Öl-Phase als Isolator wirkt. Im Fall einer O/W-Emulsion bildet Wasser die kontinuierliche Phase. Sobald Spuren von Elektrolyten im Wasser gelöst sind, was meist auch für destilliertes Wasser noch der Fall ist, kann für die Emulsion Stromleitfähigkeit festgestellt werden⁹.

Verdünnungsmethode

Die Emulsion wird mit Wasser oder Öl in Verbindung gebracht. Eine Verdünnung ist mit der jeweiligen äußeren Phase möglich¹⁰.

Farbstoffmethode

Die Emulsion wird mit einem öl- bzw. wasserlöslichen Farbstoff angefärbt. Die jeweilige äußere Phase lässt sich anfärben. Das heißt, eine O/W-Emulsion ist beispielsweise mit Methylenblau (wasserlöslich), eine W/O-Emulsion beispielsweise mit Sudanrot (öllöslich) färbbar¹¹.

Viskositätsmessungen

Zur Bestimmung der Viskositäten von Emulsionen und wässrigen Tensidlösungen wurden Versuche an einem Rotationsrheometer mit Kegel-Platte-Messsystem durchgeführt. (Abbildung 3.4)

⁹ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 507-556; Schramm 2005, S. 13-52

¹⁰ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 507-556; Schramm 2005, S. 13-52

¹¹ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 507-556; Schramm 2005, S. 13-52

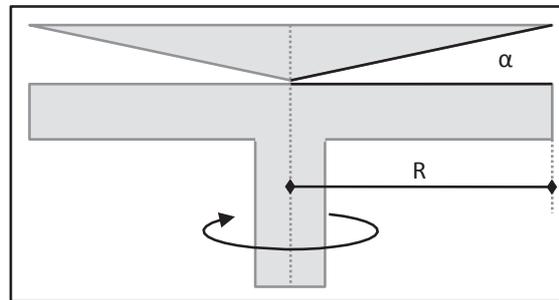


Abbildung 3.4 Prinzipieller Aufbau eines Kegel-Platte-Rheometers

(nach Brummer 2006, S. 32)

Ein Rheometer dient unter anderem zur Messung von Viskositäten. Die Probe befindet sich im Messspalt zwischen Kegel und rotierender Platte. Die Viskosität wird aus Scherrate und Schubspannung berechnet.

Die Abmessungen der konischen Fläche werden über den Radius R und den Kegelwinkel α definiert.

Die Probe wird zwischen den beiden Messkörpern, einer Platte (Rotor) und einem Kegel (Stator), im Kegelspalt durch die Rotation der Platte einer Schubspannung ausgesetzt, die vom Drehmoment abhängig ist. (Gleichung 3.4) Die Scherrate im Kegelspalt $\dot{\gamma}$ wird durch den Kegelwinkel α und die Winkelgeschwindigkeit ω bestimmt. Der Messspalt h und die Umfangsgeschwindigkeit v sind abhängig vom Radius r , also der Entfernung vom Mittelpunkt des Kegels. (Gleichung 3.5, Gleichung 3.6) Da die Scherrate der Quotient aus Umfangsgeschwindigkeit v und Messspalt h ist, ergibt sich eine vom Radius r unabhängige Scherrate. (Gleichung 3.7, Gleichung 3.8) Ein Vorteil der verwendeten Messgeometrien, also der konischen Form einer der beiden Messkörper, ist folglich, dass die Scherrate im gesamten Kegelspalt konstant ist, was wiederum dazu führt, dass die Scherdeformation in der gesamten Messprobe homogen ist. Da die Viskosität als Quotient aus Schubspannung und Scherrate definiert ist, lässt sie sich aus dem Rotationsversuch berechnen¹². (Gleichung 3.9)

¹² Vgl. u.a. Mezger 2006, S. 184-215; Gerhards 2005; Brummer 2006, S. 25-49

Catastrophic Phase Inversion

$$\tau = \frac{3 \cdot M}{2\pi \cdot R^3}$$

τ = Schubspannung
 M = Drehmoment
 R = Radius des Messsystems

Gleichung 3.4

$$h = r \cdot \tan\alpha$$

h = Messspalt
 r = Radius
 α = Kegelwinkel

Gleichung 3.5

$$v = \omega \cdot r$$

v = Umfangsgeschwindigkeit
 ω = Winkelgeschwindigkeit
 r = Radius

Gleichung 3.6

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} = \frac{\omega \cdot r}{r \cdot \tan\alpha}$$

$\dot{\gamma}$ = Scherrate
 v = Umfangsgeschwindigkeit
 h = Messspalt
 ω = Winkelgeschwindigkeit
 r = Radius
 α = Kegelwinkel

Gleichung 3.7

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\tan\alpha} \approx \frac{\omega}{\alpha}$$

$\dot{\gamma}$ = Scherrate
 ω = Winkelgeschwindigkeit
 α = Kegelwinkel

Für kleine Winkel gilt $\tan\alpha \approx \alpha$, wenn α in Radiant angegeben wird.
 Ist beispielsweise $\alpha = 2,300^\circ = 0,0401$ rad, dann ist $\tan\alpha = 0,0401$.

Gleichung 3.8

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{3 \cdot M \cdot \alpha}{2\pi \cdot R^3 \cdot \omega}$$

η = Viskosität
 τ = Schubspannung
 $\dot{\gamma}$ = Scherrate
 M = Drehmoment
 α = Kegelwinkel
 R = Radius des Messsystems
 ω = Winkelgeschwindigkeit

Gleichung 3.9

Die Versuche wurden als Controlled Shear Rate Tests (CSR-Tests) durchgeführt, das heißt, die Scherrate wurde während der Messung gesteuert. Es wurden Fließkurven $\tau(\dot{\gamma})$ aufgenommen, die von der Software in Viskositätsfunktionen $\eta(\dot{\gamma})$ umgewandelt wurden. Die Messungen wurden unter isothermen Bedingungen durchgeführt bei Raumtemperatur (298 K).

Der Durchmesser des Kegel-Platte-Messsystems war, laut Herstellerangabe, 25,0 mm, der Kegelwinkel war 0,0401 rad. Der Spaltabstand zwischen Kegelmittelpunkt und Platte betrug 0,0483 mm. (Kapitel 3.1.2)

Für den Vergleich von Proben in dieser Arbeit wurde die Viskosität bei $1,67 \text{ min}^{-1}$ eingesetzt. Das war die niedrigste Scherrate für die mit der eingesetzten Messvorrichtung und die vermessenen Systeme genaue Ergebnisse erzielt werden konnten. Da Emulsionen generell ein scherverdünnendes Verhalten besitzen, ihre Viskosität nimmt mit zunehmender Scherrate ab, war

es sinnvoll, Viskositätswerte bei niedrigen Scherraten miteinander zu vergleichen¹³.

3.2.2.2 Partikelgrößenbestimmungen in O/W-Emulsionen

Die Größenverteilungen der Öl-Tröpfchen in O/W-Emulsionen wurden mittels Laserbeugung bestimmt. Während der Messung wird ein fokussierter roter He-Ne-Laserstrahl durch eine hinreichend verdünnte Emulsionsprobe geleitet. Die Tropfen der Emulsion streuen das Licht in einem Winkel, der invers proportional zu ihrer Größe ist¹⁴. (Abbildung 3.5) (Kapitel 3.1.2)

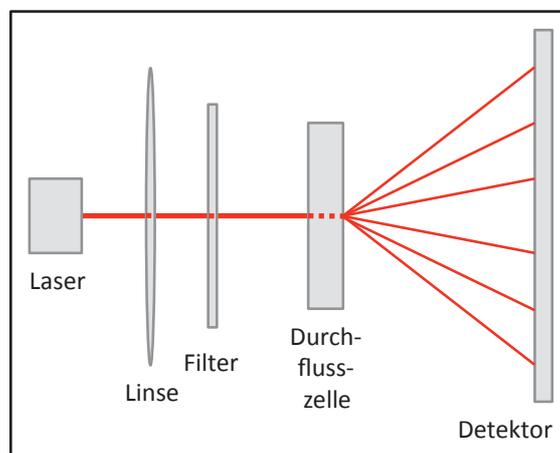


Abbildung 3.5 Prinzip der Laserbeugung

(verändert nach Malvern Instruments 2005, S. 8)

Mittels Laserbeugung kann die Größe der Tropfen in einer Emulsion bestimmt werden. Das rote Licht eines He-Ne-Lasers wird nach dem Fokussieren durch eine Linse und dem Filtern durch die Durchflusszelle geleitet, wo es durch die Teilchen in der Probe gestreut wird. Die Lichtintensität in Abhängigkeit des Winkels wird durch verschiedene photosensitive Detektoren gemessen.

Die Lichtintensitätsverteilung des Streulichts in Abhängigkeit vom Streuwinkel wird durch eine Reihe verschiedener Detektoren gemessen. Die Teilchengrößenverteilung wird mit Hilfe der Mie-Theorie berechnet, welche die Lichtstreuung an kugelförmigen Teilchen sehr akkurat beschreibt¹⁵.

Für die Versuche wurde ein duales Wellenlängen-Erfassungssystem eingesetzt. Das Gerät arbeitet mit einem patentierten dualen Wellenlängen Erfas-

¹³ Vgl. Mezger 2006, S. 30-77; Barnes 2004

¹⁴ Vgl. Malvern Instruments 2005

¹⁵ Vgl. Mie 1908

sungssystem. Zusätzlich zu den Messungen mit rotem Laserlicht (Abbildung 3.5) wird eine kurzwellige Blaulichtquelle in Kombination mit Vor- und Rückstreuungs-Detektoren verwendet. Dadurch wird, laut Hersteller, ein Messbereich von $0,02 \mu\text{m}$ bis $2000 \mu\text{m}$ erreicht. (Kapitel 3.1.2) Die Menge an Partikeln, die unter- oder oberhalb dieses Messbereichs liegt, wird jedoch nicht erfasst¹⁶.

Die Emulsionsproben wurden für die Messungen mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Öl-Konzentrationen dieser stark verdünnten Emulsionen lagen zwischen 10^{-3} und 10^{-4} w-%. Die Stabilität der Emulsionen gegenüber der Verdünnung bis in diesen Bereich wurde zuvor durch Lichtmikroskopie überprüft.

¹⁶ Vgl. Malvern Instruments 2005

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Aufbau repräsentativer Modellsysteme

In Anbetracht der für die Charakterisierung der Tenside und Emulsionen ausgewählten grundlegenden physikalisch-chemischen Methoden (Kapitel 3) war bereits zu Beginn der experimentellen Arbeiten ersichtlich, dass das in der Industrie eingesetzte hochviskose Tensid-Öl-Wasser-System (SOW) einer Analyse nicht zugänglich sein würde.

Das System aus $C_{13}EO_8$ -Tensid, hochviskosem Silikonöl und Wasser, welches in der Praxis Anwendung findet, wird im Folgenden als Praxissystem bezeichnet.

Es war erforderlich, ein Modellsystem zu entwickeln, das zwar eine niedrigere Viskosität als das Praxissystem aufweist, dabei jedoch die gleichen Abhängigkeiten von der chemischen Struktur des eingesetzten Tensids und den jeweiligen Versuchsbedingungen zeigt. Dadurch sollte erreicht werden, dass die Durchführung der geplanten Versuche möglich war und Analogieschlüsse zum Praxissystem gezogen werden konnten. Dazu sollte die hochviskose Silikonöl-Mischung im Praxissystem durch eine niedrigviskosere ersetzt werden.

Für die Tenside im Modellsystem waren Alkoholethoxylate mit ungeradzahlicher Kohlenstoffkette vorgesehen entsprechend dem Tensid im Praxissystem. Die Tenside mussten untereinander vergleichbar sein, so dass Änderungen im System direkt auf die abgeänderte chemische Struktur des Alkoholethoxylats zurückgeführt werden konnten.

4.1.1 Auswahl der Substanzen

4.1.1.1 Polydimethylsiloxane

Polydimethylsiloxan (kurz: PDMS) ist der in der Literatur gebräuchliche Name für ein Polymer, das Siloxan-Bindungen (Si-O-Si) enthält. Der korrekte Name für PDMS nach den IUPAC-Regeln ist Poly[oxy(dimethylsilylen)]. Von Kipping wurde außerdem der Begriff Silikon (englisch: silicone) eingeführt, welcher sich aus Silicium und Keton zusammensetzt, da die R_2SiO -Grundeinheit des PDMS einem Keton R_2CO ähnelt. Lineare Polydimethylsiloxane (Abbildung 4.1) werden im Gegensatz zu den verzweigten und vernetzten PDMS als Silikonöle bezeichnet. In reiner Form oder als Bestandteil von Emulsionen, Pasten und Fetten finden sie unter anderem Verwendung als Antischaummittel, in der Medizin und der Kosmetik, in der Textilindustrie, bei der Verarbeitung von Kunststoffen und in Dichtungsmassen. Silikonöle sind klare, farblose und hydrophobe Flüssigkeiten. Ihre Viskosität wird hauptsächlich durch ihre Kettenlänge bestimmt und ist nur in sehr geringem Maße von der Temperatur abhängig¹.

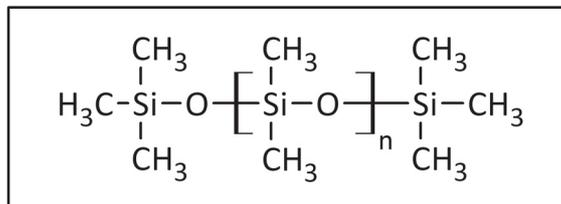


Abbildung 4.1 Allgemeine Strukturformel von Polydimethylsiloxan (PDMS)
(nach Römpp, S.2415)

Die verwendeten Polydimethylsiloxane waren Silikonöle, die sich durch ihre Viskosität und das Vorhandensein beziehungsweise Nichtvorhandensein von reaktiven Hydroxylendgruppen unterschieden. (Kapitel 3.1.1.1)

Für die grundlegenden Versuche in dieser Arbeit am Modellsystem wurde eine Mischung aus PDMS mit 100 mPa·s und 750 mPa·s eingesetzt. Die PDMS-Mischung, die in der Praxis verwendet wird, ist wesentlich viskoser,

¹ Vgl. u.a. Römpp, S. 2415-2419

denn sie setzt sich aus PDMS mit 100 mPa·s und 135.000 mPa·s zusammen. (Tabelle 4.1)

Tabelle 4.1 Silikonölmischungen

	PDMS-Menge je 100 g Ölmischung					
	135.000 mPa·s		750 mPa·s		100 mPa·s	
	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]
Praxissystem	93,0	$6,1 \cdot 10^{-4}$	---	---	7,0	$8,4 \cdot 10^{-4}$
Modellsystem	---	---	16,1	$6,2 \cdot 10^{-4}$	83,9	$1,0 \cdot 10^{-2}$

4.1.1.2 Tenside

4.1.1.2.1 Alkoholethoxylate

Alkoholethoxylate (kurz: AEO) sind die technisch wichtigsten und am häufigsten eingesetzten aus der Gruppe der nichtionischen Tenside. Der lipophile Teil ist eine Alkylkette und der hydrophile Teil ist aus Ethylenoxid-Einheiten (kurz: EO-Einheiten) aufgebaut². (Abbildung 4.2)

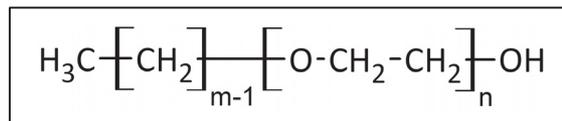


Abbildung 4.2 Aufbau eines Alkoholethoxylats C_mEO_n
(nach Myers 2006, S. 69)

Wie in der Literatur üblich, werden die Ethylenoxid-Einheiten im Folgenden auch als Ethylenoxid-Gruppen (kurz: EO-Gruppen) und die Anzahl der Ethylenoxid-Gruppen in einem Molekül als Ethylenoxid-Grad (kurz: EO-Grad) bezeichnet.

Kommerziell erhältlich sind ausschließlich aus verschiedenen EO-Kettenlängen zusammengesetzte Tenside. Die Umsetzung eines Alkohols

² Vgl. Myers 2006, S. 69-73

mit Ethylenoxid wird zur Produktion der AEO in der Industrie genutzt. (Abbildung 4.3) Diese Reaktion führt immer zu einer Kettenlängenverteilung. AEO mit einer definierten EO-Kette sind sehr aufwendig zu synthetisieren. Daher gibt es sie nur in sehr geringen Mengen für wissenschaftliche Grundlagenuntersuchungen³.

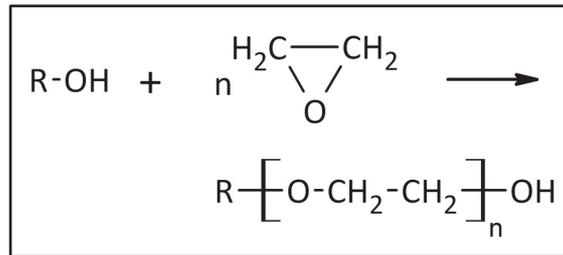


Abbildung 4.3 Umsetzung von Alkohol und Ethylenoxid zu Alkoholethoxylat
(nach Myers 2006, S. 69-71)
R = Alkylkette

4.1.1.2.2 Tensidanalytik

Zur Analyse von Effekten, die eine strukturelle Veränderung eines Tensids auf ein ansonsten gleichbleibendes System ausübt, wäre es wünschenswert, Tenside von hoher Reinheit einzusetzen, um Effekte, die durch Nebenkomponten hervorgerufen werden, zu minimieren. Die Synthese von reinen AEO mit nur einer definierten Kohlenstoffkette und nur einem diskreten EO-Grad ist jedoch sehr aufwändig und wäre in dem Maßstab, wie er für diese Arbeit erforderlich gewesen wäre, nicht möglich gewesen. Auch die Abtrennung von nicht umgesetztem Restalkohol ist mit hohem Arbeitsaufwand verbunden.

Da also ein Einsatz von reinen AEO ausgeschlossen war, mussten die Tenside so ausgewählt werden, dass die Einflüsse bedingt durch die Kohlenstoffkettenisomerie, die EO-Verteilung, den Gehalt an Restalkohol und Verunreinigungen durch Elektrolyte für alle eingesetzten Tenside äquivalent ist. Die Abweichungen im Verhalten der Tenside stellten somit einen systematischen Fehler dar, und die Unterschiede im Verhalten der AEO konnte auf deren unterschiedliche Struktur zurück geführt werden.

³ Vgl. Myers 2006, S. 69-73

Kettenlängen- und Isomerieverteilungen

Bedingt durch die technische Herstellung der AEO können deren Kohlenstoffketten unterschiedliche isomere Formen aufweisen. In der vorliegenden Arbeit wurden C₁₁- und C₁₃-AEO eingesetzt, die laut Herstellerangabe (Clariant GmbH) durch die Reaktion von Alkohol und Ethylenoxid hergestellt wurden unter Zugabe von Natronlauge. Die zur Ethoxylierung eingesetzten Alkohole (bezogen von Sasol Germany GmbH) wurden mittels Oxo-Synthese aus Olefinen hergestellt. Bedingt durch die Hydroformylierung liegt im Alkohol hauptsächlich eine Verzweigung in 2-Alkyl-Position vor⁴.

Die EO-Verteilung der AEO sollte einer Poisson-Kurve gleichen, wobei der Maximalwert dem angegebenen EO-Grad entspricht. Die einzige Ausnahme bildet hierbei der Gehalt an AEO mit dem EO-Grad von Null bedingt durch den Anteil an nicht umgesetzten Restalkohol.

Exemplarisch wurden die EO-Gruppen des C₁₃EO₈-Tensids gaschromatographisch quantifiziert und die charakteristische Verteilungskurve wurde erwartungsgemäß beobachtet. (Abbildung 4.4)

Elektrolytgehalt der Tenside

Da Elektrolyte einen Einfluss auf das Verhalten von Tensiden ausüben können, wurde der Elektrolytgehalt der eingesetzten Tenside bestimmt. Das Verhalten von nichtionischen Tensiden in wässriger Lösung kann durch Elektrolyte verändert werden, da das Löslichkeitsverhalten der hydrophoben Gruppe und das Ausmaß der Solvatisierung der hydrophilen Gruppe modifiziert werden können. Desweiteren können Elektrolyte das Organisationsvermögen von Tensiden beeinflussen, da die strukturelle Energie, die beim Ausbilden von Tensidstrukturen (Mizellen, Flüssigkristallen; Kapitel 4.2.1) überwunden werden muss, verändert werden kann. Diese beiden Effekte sind jedoch häufig nicht sehr ausgeprägt⁵.

⁴ Sasol Germany GmbH (Anwendungstechnik) 2008; Sasol Germany GmbH (Anwendungstechnik) 2011

⁵ Vgl. Myers 2006, S. 107-159

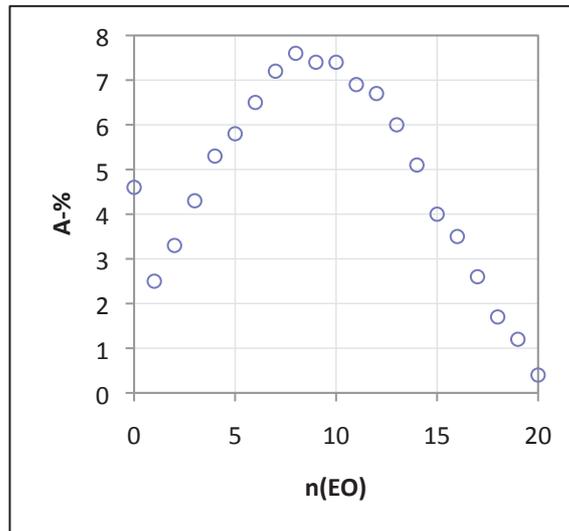


Abbildung 4.4 Quantifizierung der Anzahl an EO-Einheiten von $C_{13}EO_8$
 Dargestellt sind die Flächenprozent (A-%) des Gaschromatogramms für die verschiedenen EO-Grade n(EO).

Das Verhalten von Alkoholethoxylaten in wässriger Lösung wird meist nur durch sehr hohe Salzkonzentrationen in nicht vernachlässigbarem Maße beeinflusst. Die gelösten Salze konkurrieren dann mit den hydrophilen Gruppen um die Wechselwirkung mit den Wasser-Molekülen. Das Ausbilden von Tensidstrukturen wird erschwert und die kritische Mizellbildungskonzentration zum Beispiel wird erniedrigt⁶.

Bei der Synthese der AEO werden, laut Herstellerangabe (Clariant GmbH), dem Alkohol katalytische Mengen an Natronlauge zugegeben, bevor dieser mit dem Ethylenoxid umgesetzt wird zu AEO. Die Reaktion wird durch Zugabe von Milchsäure beendet. Im Produkt sind folglich in geringen Mengen Natrium- und Laktationen vorhanden. Die Konzentration von Natriumlaktat ist jedoch < 0,5 w-%. Weitere Verunreinigungen durch Elektrolyte sind nicht zu erwarten⁷.

Die Leitfähigkeit der Tenside bei unterschiedlichen Konzentrationen wurde bestimmt und die Werte gegeneinander aufgetragen. (Abbildung 4.4) Die Leitfähigkeitswerte waren sehr niedrig, was den geringen Elektrolytgehalt

⁶ Vgl. Myers 2006, S. 107-159

⁷ Sasol Germany GmbH (Anwendungstechnik) 2011

bestätigte. Außerdem zeigten sich lediglich marginale Unterschiede zwischen den Leitfähigkeitskurven der verschiedenen Tenside. Der Einfluss der Elektrolyte aus den Tensiden auf deren Verhalten kann also vernachlässigt beziehungsweise für alle Tenside als identisch angesehen werden.

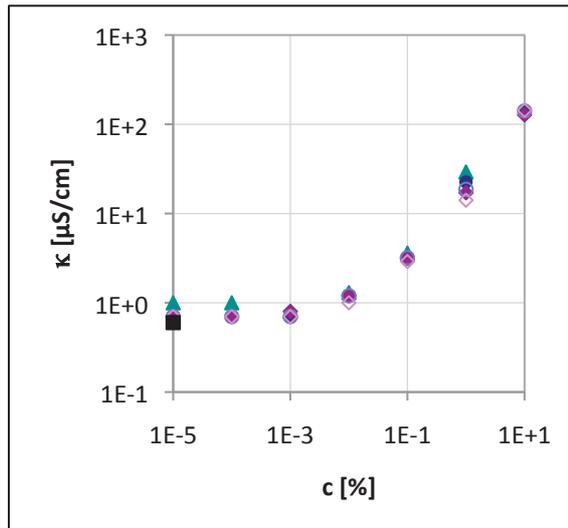


Abbildung 4.5 Spezifische Leitfähigkeit verschiedener Alkoholethoxylate in Abhängigkeit der Konzentration

Die elektrische Leitfähigkeit wässriger Tensidlösungen κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$] wurde bei unterschiedlichen Konzentrationen c [w-%] gemessen.

▲ $\text{C}_{11}\text{EO}_{11}$
 ● C_{11}EO_8
 ◆ C_{11}EO_5
 ○ C_{13}EO_8
 ◇ C_{13}EO_5
■ destilliertes Wasser

4.1.1.3 Wasser

Eingesetzt wurde ausschließlich deionisiertes Wasser mit einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $0,6 \mu\text{S}/\text{cm}$. In einigen Versuchen wurde dem Wasser etwas Natriumchlorid (ca. $0,1 \text{ g}/\text{L}$) zugesetzt, um dessen Leitfähigkeit zu erhöhen. Die Salzzugabe ist an entsprechender Stelle vermerkt.

4.1.2 Emulsionsversuche

Zur Formulierung der Emulsionen durch Catastrophic Inversion wurden das Silikonöl und das jeweilige Tensid mittels Dispergierscheibe vorgerührt ($2000 \text{ U}/\text{min}$; 5 min). Während die Vormischung weiter gerührt wurde ($1000 \text{ U}/\text{min}$), wurde Wasser kontinuierlich mit definierter Flussrate bis

zur gewünschten Endkonzentration zugegeben. Das Emulsionsvolumen wurde dabei konstant gehalten. Sofern die Wasserzuflussrate nicht angegeben ist, wurde das Wasser mit einer Geschwindigkeit von 0,1 mL/min zur Öl-Phase zudosiert.

Die Wasserzuflussrate wurde bewusst langsam gewählt, um den Effekt der verzögerten Phaseninversion zu minimieren. Gilchrist et al. fanden, dass die Phaseninversion oftmals nicht unmittelbar erfolgt, wenn die Wassermenge, die zur Phaseninversion nötig ist, zugegeben ist, sondern mit einer zeitlichen Verzögerung. Das bedeutet, dass bei zu schneller Wasserzugabe die Inversion erst bei wesentlich größeren Wasservolumina auftritt, als für die Phasenumkehr eigentlich nötig wäre⁸.

4.1.3 Vergleich von Modell- und Praxissystemen

Um die Repräsentativität des Modellsystems zu gewährleisten, wurde überprüft, ob die Abhängigkeit von fundamentalen Einflussgrößen auf das Emulgierergebnis für Modell- und Praxissystemen gleich ist. Dazu wurden Emulsionen hergestellt und deren Tropfengrößen gemessen. Zum einen wurden drei verschiedene Tenside eingesetzt, wobei sowohl die Kohlenstoffkettenlänge als auch der Ethoxylierungsgrad variiert wurden, zum anderen wurde die Wasserzuflussrate variiert. (Abbildung 4.6)

Das Emulgierverhalten des Modellsystems (Abbildung 4.6a) war mit dem des Praxissystems (Abbildung 4.6b) vergleichbar. Der Einsatz von Alkoholethoxylaten mit einer kürzeren Kohlenstoffkette und einem höheren Ethoxylierungsgrad führte im Fall der eingesetzten Tenside zu grobdisperseren Emulsionen. In beiden Systemen führte eine schnellere Wasserzugabe während des Emulgierens ebenfalls zu größeren Tropfen.

Die Emulsionen des Modell- und des Praxissystems unterschieden sich lediglich in der absoluten Tropfengröße. Die Teilchen des Modellsystems waren ungefähr um einen Faktor drei bis fünf größer. Die Ursachen hierfür konnten aus den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen abgeleitet werden. (Kapitel 4.3.2.6)

⁸ Vgl. Gilchrist et al. 1989

Das entwickelte Modellsystem kann also als repräsentativ für das hochviskose Praxissystem angesehen werden und wurde in den entsprechenden Untersuchungen eingesetzt.

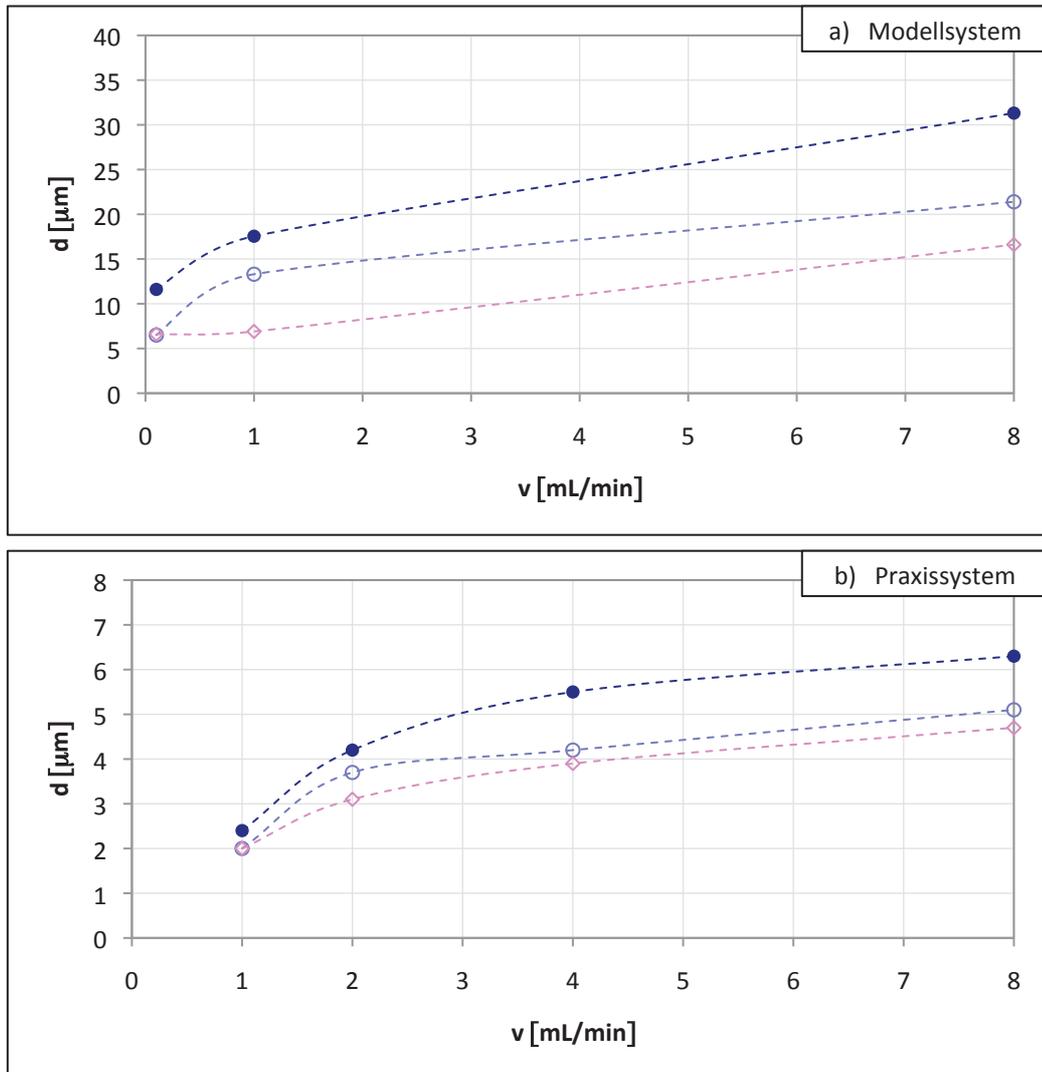


Abbildung 4.6 Mittlere Teilchengrößen der Modell- und Praxissysteme

Die Teilchengrößen d [μm] von O/W-Emulsionen wurden in Abhängigkeit der Wasserzugabegeschwindigkeit v [mL/min] während des Emulgierens bestimmt. Die Emulsionen wurden mittels Phaseninversion hergestellt, indem zu einem Gemisch aus a) niedrigviskosem Silikonöl und Alkoholethoxylat (Modellsystem) beziehungsweise b) hochviskosem Silikonöl und Alkoholethoxylat (Praxissystem) unter Rühren kontinuierlich Wasser mit definierter Flussrate zugegeben wurde.

● C₁₁EO₈ ○ C₁₃EO₈ ◇ C₁₃EO₅

4.2 Physikalisch-chemische Charakterisierung der Tenside

4.2.1 Binäre Tensid-Wasser-Systeme

Um das komplexe Phasen-Verhalten von Emulsionen des Typs nSOW (nonionic-Surfactant-Oil-Water) verstehen zu können, ist es sinnvoll, das Phasen-Verhalten des binären Randsystems nSW (nonionic-Surfactant-Water) zu untersuchen, zumal die eingesetzten nichtionischen Tenside zum größten Teil eine hohe Wasserlöslichkeit aufwiesen.

Die detaillierte Beschreibung des nSW-Systems erwies sich als besonders wertvoll, da die Komplexität der Selbstaggregation der Tenside verdeutlicht wurde. Das Ausbilden von Überstrukturen in wässriger Lösung hatte einen großen Einfluss auf das Verhalten der Tenside im ternären nSOW-System insbesondere während der Phaseninversion.

Das Verhalten der Tenside in wässriger Lösung wurde untersucht hinsichtlich des Vermögens, die Oberflächenspannung zu erniedrigen, sowohl in Abhängigkeit der Zeit, als auch nach Einstellen des Gleichgewichtes, der Mizellbildung und der Bildung von flüssigkristallinen Phasen.

4.2.1.1 Oberflächenspannung

Wie bereits erwähnt, sind Tenside grenzflächenaktiv, das heißt, durch eine Adsorption an einer Grenzfläche verringern sie die herrschende Grenzflächenspannung. Dies gilt sowohl für Oberflächen (Grenzfläche flüssig-gasförmig) als auch für flüssig-flüssig-Grenzflächen. (Kapitel 2.1)

Die Oberflächenspannung ist abhängig vom Alter der jeweiligen Oberfläche. Nach Ausbilden einer neuen Oberfläche, fällt die Oberflächenspannung erst einmal stark ab und nähert sich dann einem Gleichgewichtswert. (Abbildung 4.7) Die Zeit, die zur Ausbildung dieses dynamischen Gleichgewichts benötigt wird, ist abhängig von der Teilchenbeweglichkeit des eingesetzten Tensids im jeweiligen Dispersionsmedium⁹.

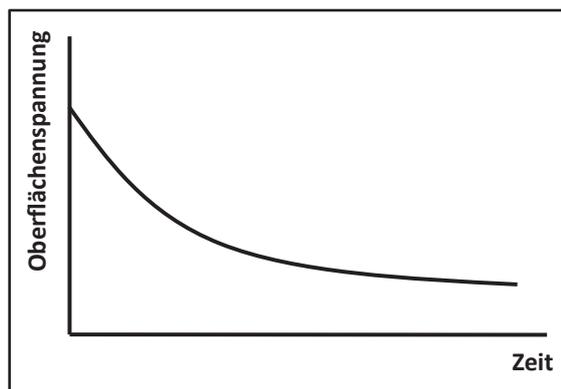


Abbildung 4.7 Verlauf der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit vom Grenzflächenalter (nach Krüss 2009)

4.2.1.1.1 Mizellbildung

In wässriger Lösung bilden sich bei niedrigen Tensidkonzentrationen an der Oberfläche Adsorptionsschichten und die Oberflächenspannung fällt ab. Ab einer bestimmten Konzentration können sich weitere Tensid-Moleküle jedoch nicht mehr an der Oberfläche anlagern, da diese bereits dicht gepackt ist. Die Oberflächenspannungskurve macht an dieser Stelle einen Knick, da oberhalb dieser Sättigungskonzentration, die als kritische Mizellbildungskonzentration ($cmc = \text{critical micelle concentration}$) bezeichnet wird, die Oberflächenspannung nahezu konstant bleibt. Von dieser Konzentration an bilden sich in der Volumenphase mizellare Aggregate¹⁰. (Abbildung 4.8)

⁹ Vgl. u.a. Krüss 2009

¹⁰ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 373-404

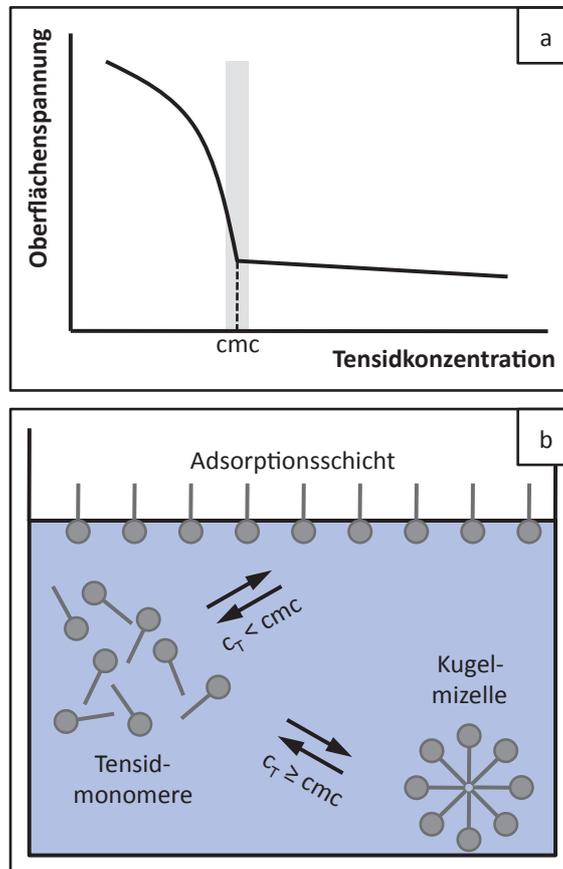


Abbildung 4.8 Mizellbildung

(nach Dörfler 2002, S. 379)

a) Charakteristischer Verlauf der Oberflächenspannung von wässrigen Tensidlösungen in Abhängigkeit der Konzentration

b) Bildung von Adsorptionsschichten und Mizellen in wässrigen Tensidlösungen

cmc: kritische Mizellbildungskonzentration

c_T : Tensidkonzentration

4.2.1.1.2 Ringtensiometrie

Die Oberflächenspannung der verwendeten Tenside wurde bei verschiedenen Konzentrationen mittels Ringtensiometrie gemessen. (Kapitel 3.2.1.2.1) Die Oberflächenspannungswerte wurden gegen die Konzentration aufgetragen und die cmc der jeweiligen Tenside ermittelt. (Abbildung 4.9)

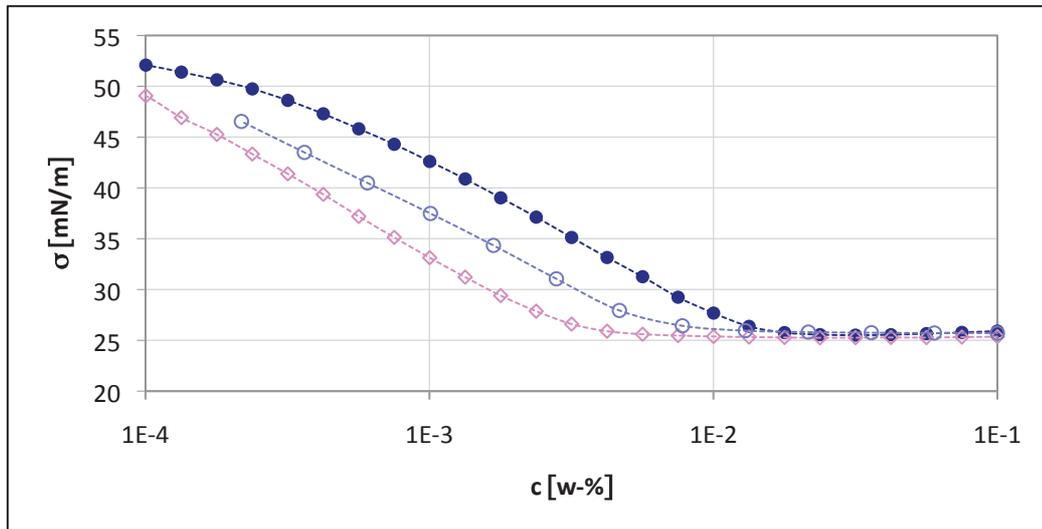


Abbildung 4.9 cmc-Kurven verschiedener Alkoholethoxylate

(nach Schneider et al. 2007; Schneider et al. 2008)

Die statische Oberflächenspannung wässriger Tensidlösungen σ [mN/m] wurde bei unterschiedlichen Konzentrationen c [w-%] gemessen.

● C₁₁EO₈ ○ C₁₃EO₈ ◇ C₁₃EO₅

Für weitere cmc-Kurven siehe Anhang.

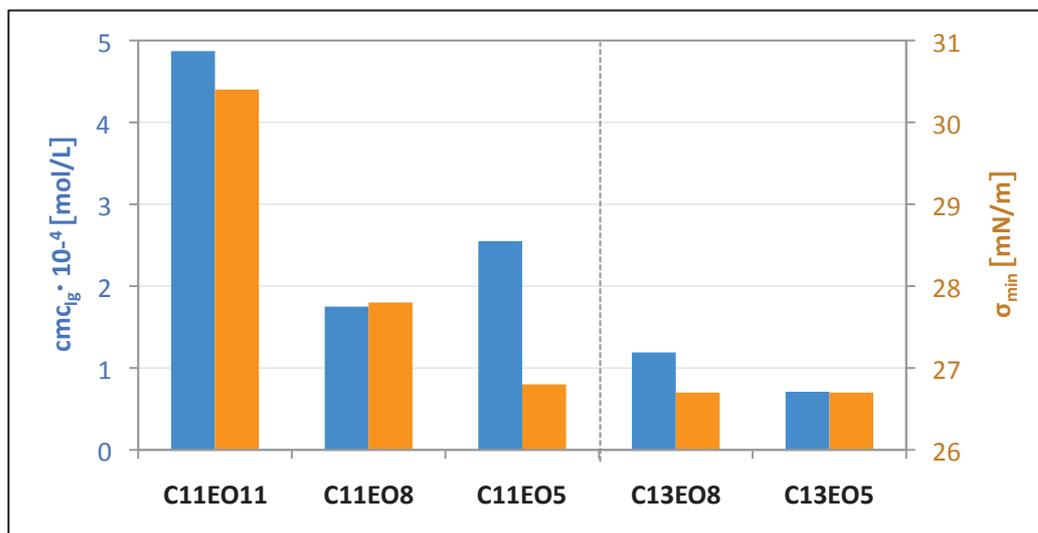
Die kritische Mizellbildungskonzentration cmc der Tenside ist von deren chemischer Struktur abhängig. (Tabelle 4.2, Abbildung 4.10) Mit zunehmender Hydrophilie, also mit zunehmendem Ethoxylierungs-Grad beziehungsweise abnehmender Alkylkettenlänge, verschieben sich die Werte der cmc zu höheren Tensidkonzentrationen. Die einzige Ausnahme stellt das C₁₁EO₅-Tensid dar, welches eine höhere cmc zeigte als erwartet. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass der Anteil an unreaktiertem C₁₁-Alkohol in dem Tensid niedriger ist als in den anderen.

Johansson und Voets fanden ebenfalls, dass die cmc steigt, wenn technische Alkoholethoxylate des Typs C₁₀ oder C₁₂ mit einer mittleren EO-Kettenlänge eingesetzt werden im Vergleich zu reinen Tensiden mit der gleichen EO-Kettenlänge (cmc (technisches C_mEO_n) > cmc (reines C_mEO_n)). Als Grund geben sie eine gewachsene Hydrophilie und eine größere sterische Abstoßung zwischen den Tensidkopfgruppen an¹¹.

¹¹ Vgl. Johansson, Voets 2006

Tabelle 4.2 cmc_{lg} und minimale Oberflächenspannung der verwendeten Tenside

Tensid	cmc_{lg} [w-%]	cmc_{lg} [mol/L]	σ_{min} [mN/m]
C ₁₁ EO ₁₁	0,0320	$4,87 \cdot 10^{-4}$	30,4
C ₁₁ EO ₈	0,0092	$1,75 \cdot 10^{-4}$	27,8
C ₁₁ EO ₅	0,0100	$2,55 \cdot 10^{-4}$	26,8
C ₁₃ EO ₈	0,0066	$1,19 \cdot 10^{-4}$	26,7
C ₁₃ EO ₅	0,0030	$0,71 \cdot 10^{-4}$	26,7

Abbildung 4.10 cmc_{lg} und minimale Oberflächenspannungen

Die kritischen Mizellbildungskonzentrationen cmc_{lg} (blau) und die minimalen Oberflächenspannungen σ_{min} (orange) wurden für verschiedene Alkoholethoxylate des Typs C_mEO_n aufgetragen.

Die hydrophoberen Tenside C₁₁EO₅, C₁₃EO₈ und C₁₃EO₅ zeigten erwartungsgemäß die niedrigsten Oberflächenspannungswerte oberhalb der cmc mit 26,7 mN/m. Die hydrophileren Tenside wiesen im Vergleich dazu etwas höhere Oberflächenspannungswerte auf, wobei eine steigende Tendenz erkennbar ist.

4.2.1.1.3 Blasendruckmethode

Die Oberflächenspannung in Abhängigkeit des Oberflächenalters wurde mittels Blasendruckmethode (Kapitel 3.2.1.2.1) oberhalb der cmc gemessen. (Abbildung 4.11)

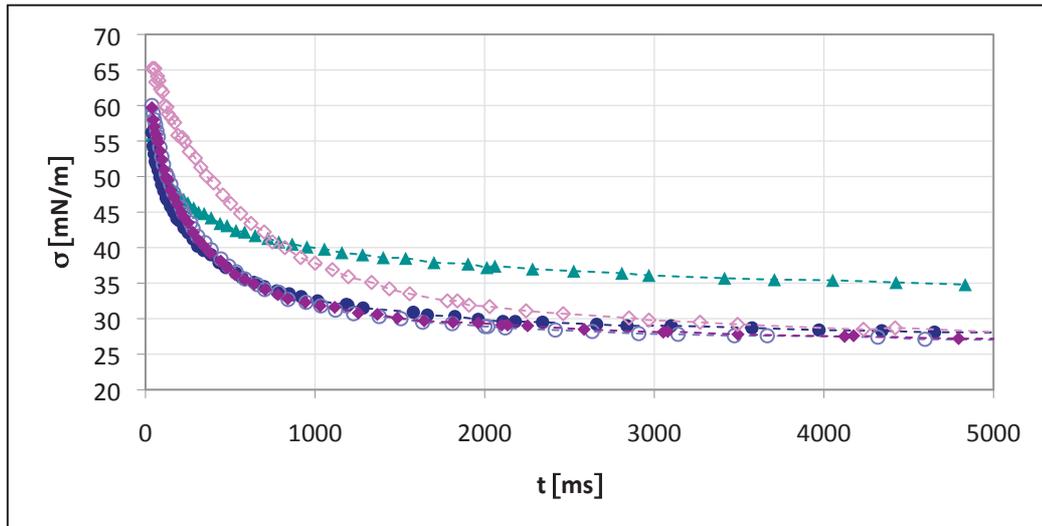


Abbildung 4.11 Oberflächenspannung verschiedener Alkoholethoxylate in Abhängigkeit der Oberflächenlebensdauer

(erweitert nach Schneider et al. 2007; Schneider et al. 2008)

Die dynamische Oberflächenspannung wässriger Tensidlösungen σ [mN/m] wurde bei einer Konzentrationen von 0,04 w-%, also oberhalb der cmc gemessen.

▲ C₁₁EO₁₁ ● C₁₁EO₈ ◆ C₁₁EO₅ ○ C₁₃EO₈ ◇ C₁₃EO₅

Für die Adsorption eines Tensidmoleküls in einer Oberfläche muss zum einen die Diffusion aus der Volumenphase statt finden, zum anderen muss die An- beziehungsweise Einlagerung des Tensids an beziehungsweise in der Oberfläche erfolgen. Beide Prozesse nehmen eine gewisse Zeit in Anspruch. Die Kinetik der Tensidadsorption in einer Oberfläche ist also komplex und kann keinem einfachen Geschwindigkeitsgesetz zugeordnet werden. Erschwerend kommt hinzu, dass die Adsorption der Moleküle in die Oberfläche stark von deren Belegungsgrad und der Orientierung, die das jeweilige Tensidmolekül darin einnehmen wird, abhängig ist¹².

¹² Vgl. Fainermann, Makievski, Joos 1994; Fainermann, Miller, Makievski 1995

Für die quantitative Auswertung der Adsorptionskinetik der untersuchten Tenside wurde ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung angenommen. (Gleichung 4.1)

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

σ	=	Oberflächenspannung
σ_0	=	anfängliche Oberflächenspannung
k	=	Geschwindigkeitskonstante
t	=	Zeit

Gleichung 4.1

Die Geschwindigkeitskurven der Oberflächenspannung wurden normiert und die Geschwindigkeitskonstanten mittels Ausgleichskurven für den gesamten aufgenommenen Zeitbereich (0-5.000 ms) sowie den Anfangsbereich (0-500 ms) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3 Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorptionskinetik der Tenside

Tensid	σ_0 [mN/m]	k (0-5.000 ms) ^a	k (0-500 ms) ^b
C ₁₁ EO ₁₁	21,0	0,0013	0,0025
C ₁₁ EO ₈	28,2	0,0018	0,0025
C ₁₁ EO ₅	32,5	0,0019	0,0025
C ₁₃ EO ₈	33,0	0,0019	0,0025
C ₁₃ EO ₅	37,6	0,0011	0,0015

^a Geschwindigkeitskonstante k bestimmt für den Zeitbereich 0-5.000 ms

^b Geschwindigkeitskonstante k bestimmt für den Zeitbereich 0-500 ms

Die Tenside C₁₁EO₈, C₁₁EO₅ und C₁₃EO₈ stabilisieren die neu gebildete Oberfläche mit der gleichen Geschwindigkeit. Das C₁₁EO₁₁-Tensid stabilisiert die Oberfläche insgesamt geringfügig langsamer. Die Geschwindigkeitskonstante, die über die Zeit bis zu 5.000 ms bestimmt wurde, ist um einen Faktor von ungefähr 1,4 kleiner als für die erstgenannten Tenside. Unmittelbar nach der Bildung der Oberfläche, also in den ersten 500 ms zeigt auch das C₁₁EO₁₁ die gleiche Geschwindigkeit in der Reduktion der Oberflächenspannung. Lediglich das C₁₃EO₅-Tensid stellt eine Ausnahme dar. Die über die

ersten 5.000 ms bestimmte Geschwindigkeitskonstante ist etwa um einen Faktor von 1,7 geringer im Vergleich zu den erstgenannten Tensiden.

4.2.1.2 Phasen-Verhalten

4.2.1.2.1 Lyotrope Flüssigkristalle

Ein Kristall zeichnet sich durch seine Positions- und Orientierungsfernordnung aus, der die Atome innerhalb des Kristallgitters unterworfen sind. Dadurch erhalten Kristalle eine hohe mechanische Festigkeit und eine Anisotropie ihrer physikalischen Eigenschaften. Im Gegensatz dazu sind Flüssigkeiten sehr fluid und isotrop. Hervorgerufen werden diese Merkmale durch eine fast vollständige Unordnung in Position und Orientierung ihrer Moleküle, da höchstens eine gewisse Nahordnung existiert¹³.

Das Verhalten von Flüssigkristallen ist, wie der Name schon aussagt, zwischen dem von Kristallen und Flüssigkeiten angesiedelt. Innerhalb eines Flüssigkristalls herrscht zwar eine Orientierungsfernordnung, die Positionsordnung ist jedoch mehr oder weniger eingeschränkt. Das bedeutet, dass die Strukturbausteine der betreffenden Phase eine einheitliche Vorzugsrichtung besitzen. Durch diese Struktur weisen die Flüssigkristalle die Anisotropie in ihren physikalischen Eigenschaften der Kristalle auf; die Fluidität der Flüssigkeiten bleibt jedoch in gewissem Maße erhalten. Unter bestimmten Voraussetzungen können Moleküle zu physikalisch gebundenen Aggregaten assoziieren. Tensidmizellen (Kapitel 4.2.1.1.1) können solche Überstrukturen ausbilden. Diese werden als lyotrope Flüssigkristalle bezeichnet. Bei Flüssigkristallen handelt es sich um dynamische Systeme, deren Phasenbausteine intensiven thermischen Bewegungen unterliegen, und die um ihre Vorzugsrichtung schwanken. Lyotrope Flüssigkristalle können nach dem Grad ihrer Positionsfernordnung unterschieden werden¹⁴. (Tabelle 4.4)

¹³ Vgl. u.a. Hiltrop 1999a; Dörfler 2002, S. 469-506

¹⁴ Vgl. u.a. Hiltrop 1999b

Tabelle 4.4 **Positionsfernordnungen lyotroper Flüssigkristalle**
(nach Hiltrop 1996)

Positionsfernordnung	Phasenverhalten
keine	nematisch
eindimensional	lamellar
zweidimensional	hexagonal
dreidimensional	kubisch

4.2.1.2.2 Phasen-Verhalten wässriger Tensidlösungen

In sehr stark verdünnten Tensidlösungen liegen die Tenside bis zur cmc als Monomere vor. Oberhalb der cmc bilden sich Mizellen. (Kapitel 4.2.1.1) Die Mizellbildung stellt keinen Phasen-Übergang dar. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration bilden sich Überstrukturen aus, die lyotropen Flüssigkristalle. Der Übergang einer mizellaren Lösung zu einem lyotropen Flüssigkristall und der Übergang von einer flüssigkristallinen Struktur zur anderen ist hingegen ein Phasen-Übergang¹⁵.

Die Art der Mesophasen, die ein binäres AEO-Wasser-System ausbildet, wird beeinflusst von Konzentration, Temperatur, Alkylkettenlänge und EO-Grad¹⁶.

Konzentrationsabhängigkeit

Die Kräfte, die für die Gestalt der Mizellen und der Flüssigkristalle verantwortlich sind, können in intramizellare und intermizellare Wechselwirkungen unterteilt werden. Unmittelbar oberhalb der cmc sind die intramizellaren Kräfte dominant und somit entscheidend für die Mizellform aufgrund der hohen Verdünnung der Tensidlösung. Mit zunehmender Tensidkonzentration wird jedoch der Einfluss der intermizellaren Kräfte größer und ist bei hohen Konzentrationen für die Anordnung der Tensidmoleküle verantwortlich. Direkt oberhalb der cmc sind die Größe der Tensidmoleküle und die Grenzflächenkrümmung ausschlaggebend für die Gestalt der Mizellen. Mögliche Anordnungen sind: Kugeln, Stäbchen und Disken¹⁷.

¹⁵ Vgl. Hiltrop 1999b; Mackay 1987

¹⁶ Vgl. Mitchell et al. 1983

¹⁷ Vgl. Mitchell et al. 1983

Bei einer höheren Tensid-Konzentrationen führt die gegenseitige Abstößung zwischen den Mizellen zur Ausbildung einer Positionsordnung, da nur bei regelmäßiger Anordnung ein maximaler Abstand zwischen den Mizellen erreicht werden kann. Es bilden sich lyotrope Flüssigkristalle aus, wobei erst einmal gilt, dass sich kugelförmige Mizellen zur kubischen Phase anordnen, stäbchenförmige zu hexagonal angeordneten zylindrischen Aggregaten und diskenförmige zur lamellaren Phase ausgedehnter Tensiddoppelschichten¹⁸. (Abbildung 4.12)

Bei dichtester Packung ergeben sich für die flüssigkristallinen Phasen verschiedene maximale Tensidvolumina in wässriger Lösung. (Tabelle 4.5) Daraus resultiert, dass aus rein geometrischen Gründen eine kubische Phase spätestens bei einer Konzentration von 74 vol-% in eine hexagonale Phase übergehen muss, die bei Überschreiten der Konzentration von 91 vol-% in eine lamellare Phase übergeht. In der Praxis finden diese Übergänge meist früher statt. So können Kugelmizellen beispielsweise direkt in eine hexagonale Phase übergehen, ohne vorher eine kubische zu bilden. Auch können zwischen den Phasen ein- oder mehrphasige Intermediärbereiche existieren¹⁹.

Tabelle 4.5 Maximales Packungsverhalten lyotroper Flüssigkristalle

Mizellform	Phasenverhalten	maximales Packungsvolumen
Kugel	kubisch	0,74
Stäbchen	hexagonal	0,91
Disk	lamellar	1,00

¹⁸ Vgl. u.a. Hiltrop 1999b; Dörfler 2002, S. 469-506

¹⁹ Vgl. Mitchell et al. 1983

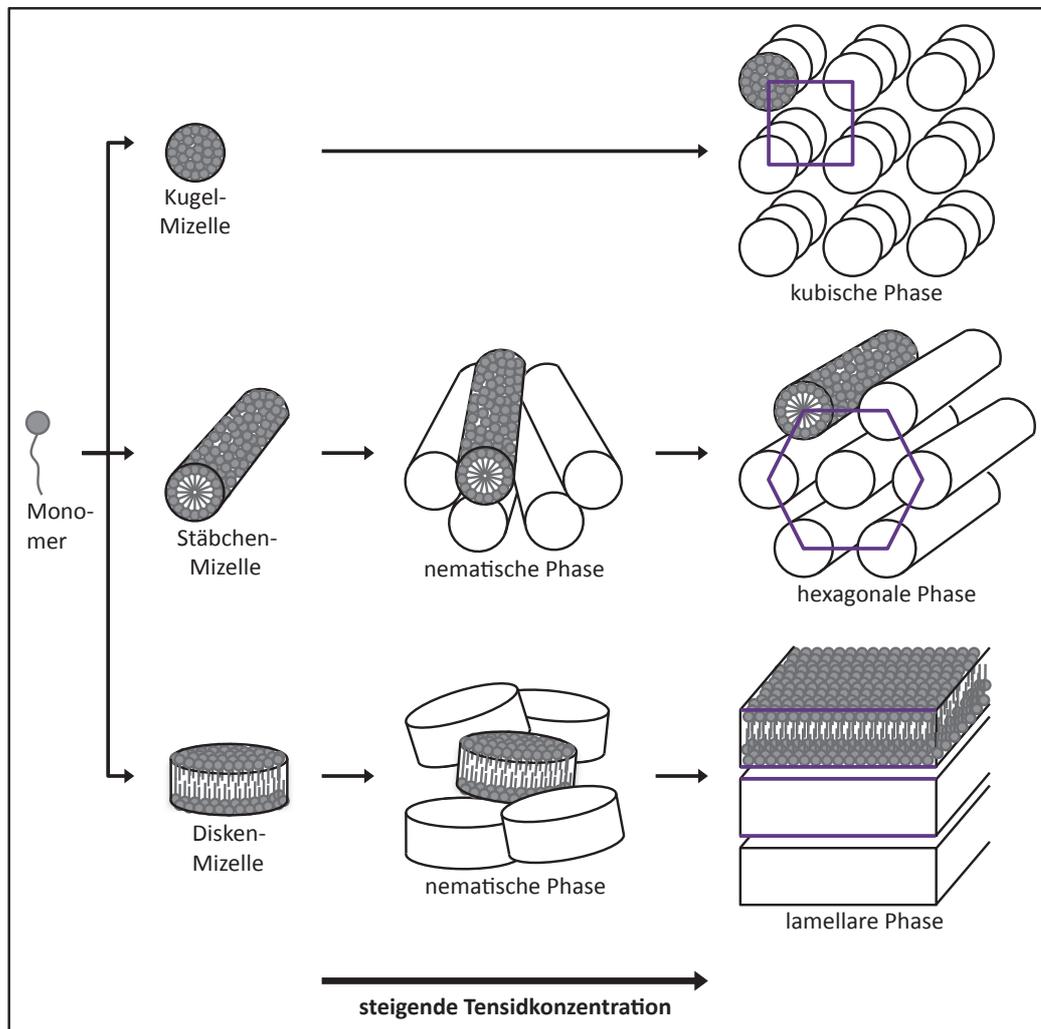


Abbildung 4.12 Ausbilden lyotroper Flüssigkristalle

(nach Dörfler 2002, S. 475)

Mit steigender Tensidkonzentration bilden sich aus Tensidmonomeren erst Mizellen unterschiedlicher Geometrie und anschließend entsprechende Überstrukturen, die lyotropen Flüssigkristalle.

Temperaturabhängigkeit

Die Abhängigkeit der flüssigkristallinen Phasen von der Temperatur ergibt sich aus den Wechselwirkungen zwischen den EO-Gruppen und ihren umgebenden Wasser-Molekülen. Steigt die Temperatur, so wird die Hydrathülle um eine EO-Gruppe kleiner. Das führt zu einer geringeren Krümmung in Richtung Mizellinneres. Die sich ausbildenden Mizellen sind also bevorzugt

diskenförmig und bilden bei höheren Tensidkonzentrationen lamellare Phasen aus²⁰.

Einfluss der Tensidstruktur

Der Zusammenhang zwischen flüssigkristalliner Struktur und EO-Kettenlänge wird hervorgerufen durch repulsive Wechselwirkungen der EO-Gruppen innerhalb der Mizellen. Je länger eine EO-Kette ist, desto größer ist die Abstoßung der hydrophilen Gruppen, was wiederum eine stärkere Krümmung in Richtung Mizellinneres hervorruft. Es werden also eher Mizellen mit einem hohen Krümmungsgrad ausgebildet. Aus den kugelförmigen und stäbchenförmigen Mizellen resultieren bei höheren Tensidkonzentrationen kubische beziehungsweise hexagonale Phasen. Im Fall von kurzen EO-Ketten ist die Bildung von diskenförmigen Mizellen und lamellaren Phasen begünstigt aufgrund der geringen Krümmung in Richtung Mizellmitte. Längere Alkylketten führen hingegen zu größeren Mizellradien und somit zu geringeren Krümmungen in Richtung Mizellinneres. Es werden also eher diskenförmige Mizellen erwartet und bei höheren Tensidkonzentrationen lamellare Phasen²¹.

C₁₂-Phasen-Diagramme

In den von Mitchell et al. veröffentlichten Phasen-Diagrammen reiner Alkoholethoxylate wurde bestätigt, dass lange EO-Ketten und niedrige Temperaturen hauptsächlich zur Bildung von kubischen Phasen (V_1 und I_1) und hexagonalen Phasen (H_1) führen, wohingegen AEO mit kurzen EO-Ketten und bei hohen Temperaturen bevorzugt lamellare Phasen (L_α) ausbilden²². (Abbildung 4.13)

²⁰ Vgl. Mackay 1987

²¹ Vgl. Mitchell et al. 1983, Mackay 1987

²² Vgl. Mitchell et al. 1983

Catastrophic Phase Inversion

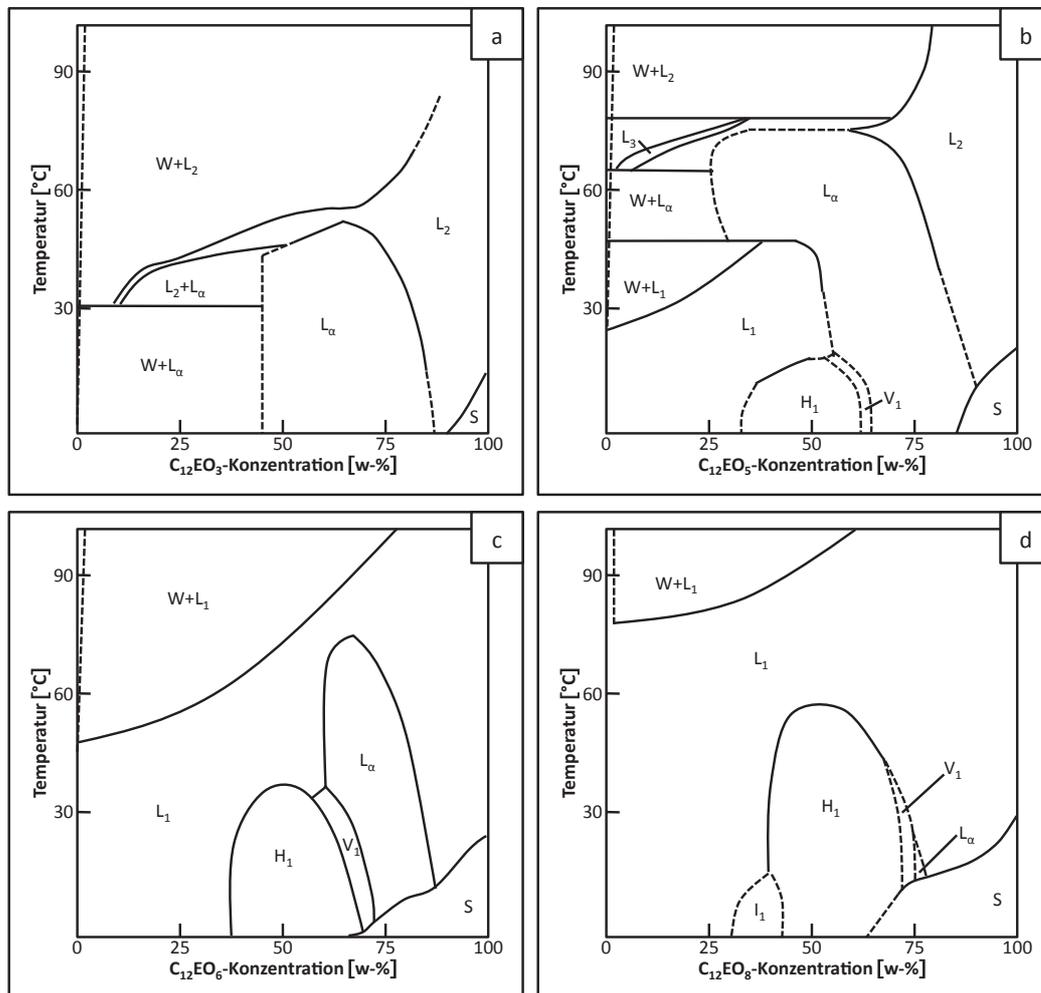


Abbildung 4.13 Phasen-Diagramm binärer $C_{12}EO_n$ /Wasser-Mischungen

(nach Mitchell et al., 1983)

a) $C_{12}EO_3$ b) $C_{12}EO_5$ c) $C_{12}EO_6$ d) $C_{12}EO_8$

W : stark verdünnte Tensid-Lösung

L_1 : wässrige Tensid-Lösung

L_2 : flüssiges Tensid mit gelöstem Wasser

L_3 : isotrope Lösung, nicht vollständig löslich in Wasser oder Tensid

L_α : lamellare Phase

H_1 : hexagonale Phase

V_1 : normale kubische Phase

I_1 : dicht-gepackte sphärische mizellare kubische Phase

S : festes Tensid

Die gestrichelten Linien in den Diagrammen zeigen Phasengrenzen an, die nicht akkurat bestimmt wurden.

Für die reinen C_{12} -AEO ergeben sich folgende Mesophasen im Zustandsdiagramm bei Raumtemperatur:

- $C_{12}EO_3$ bildet keine Mizellen aus, die eine Krümmung in Richtung Mizellinneres aufweisen. Die L_α -Phase ist dominant. Bei sehr hohen Tensidkonzentrationen ist die Krümmung sogar negativ und es bilden sich sogenannte inverse Mizellen (L_2) aus.
- $C_{12}EO_5$ bildet zwar in einem relativ großen Bereich normale Mizellen (L_1) aus, es bildet sich jedoch bei einer Konzentrationserhöhung direkt eine L_α -Phase. Bei sehr hohen Konzentrationen treten hier ebenfalls inverse Mizellen (L_2) auf.
- $C_{12}EO_6$ zeigt eine deutlich gesteigerte Krümmung in Richtung Mizellmitte. An den Bereich der mizellaren Phase (L_1) schließt sich eine H_1 -Phase an. Bei höheren Tensidkonzentrationen tritt jedoch immer noch eine relativ ausgeprägte L_α -Phase auf. Intermediär zwischen H_1 und L_α tritt eine normal kubische V_1 -Phase auf.
- $C_{12}EO_8$ zeigt in wässriger Lösung im Anschluss an die L_1 -Phase eine ausgeprägte H_1 -Phase. Die L_α -Phase hingegen ist nur noch als dünnes Band am Rande der V_1 -Phase erkennbar.
- $C_{12}EO_{12}$ besitzt keine L_α -Phase mehr. Neben der H_1 -Phase ist nun eine I_1 -Phase erkennbar.

Mesophasen der eingesetzten Tenside

Das Phasen-Verhalten bei Raumtemperatur (298 K) der eingesetzten Tenside bei unterschiedlichen Konzentrationen wurde mittels Polarisationsmikroskopie (Abbildung 4.14) und mittels Rheologie bestimmt.

Ein Schnitt durch die Phasen-Diagramme bei Raumtemperatur (298 K) ist in (Abbildung 4.15) dargestellt.

Die unverdünnten Tenside sind bei Raumtemperatur mit Ausnahme des $C_{11}EO_{11}$ flüssig, zeigen unter dem Polarisationsmikroskop jedoch kristalline Anteile.

Das $C_{11}EO_{11}$ weist lediglich eine flüssigkristalline Struktur auf, nämlich eine hexagonale Phase ungefähr im Bereich von ca. 55 w-% bis ca. 60 w-%. Das $C_{11}EO_8$ -Tensid besitzt im gleichen Konzentrationsbereich eine hexagonale Phase. Das $C_{13}EO_8$ zeigt bei ca. 45 w-% eine hexagonale Phase, die jedoch wenig ausgeprägt ist.

Neben der hexagonalen Phase tritt im Fall des $C_{11}EO_8$ von ca. 65 w-% bis ca. 75 w-% eine lamellare Phase auf. Die lamellare Phase ist für die Tenside $C_{13}EO_8$, $C_{11}EO_5$, $C_{13}EO_5$ noch wesentlich ausgeprägter. Für diese drei Tenside erstreckt sie sich im Bereich von ca. 50 w-% bis 75 w-%.

Die Tenside mit den EO-Graden von 5 zeigen neben der lamellaren Phase noch weitere Überstrukturen im Bereich von ca. 40 w-% bis ca. 45 w%. Das $C_{11}EO_5$ besitzt hier eine nematische, das $C_{13}EO_5$ eine kubische Phase.

Die C_{11} -Tenside mit geringen EO-Graden sind nicht so gut wasserlöslich wie die restlichen Tenside. Das $C_{11}EO_5$ zeigt für Konzentrationen kleiner 35 w-% ein zweiphasiges Verhalten mit einer wässrigen und einer tensidreichen Phase. Das $C_{11}EO_3$ zeigt dieses Verhalten im gesamten Konzentrationsbereich.

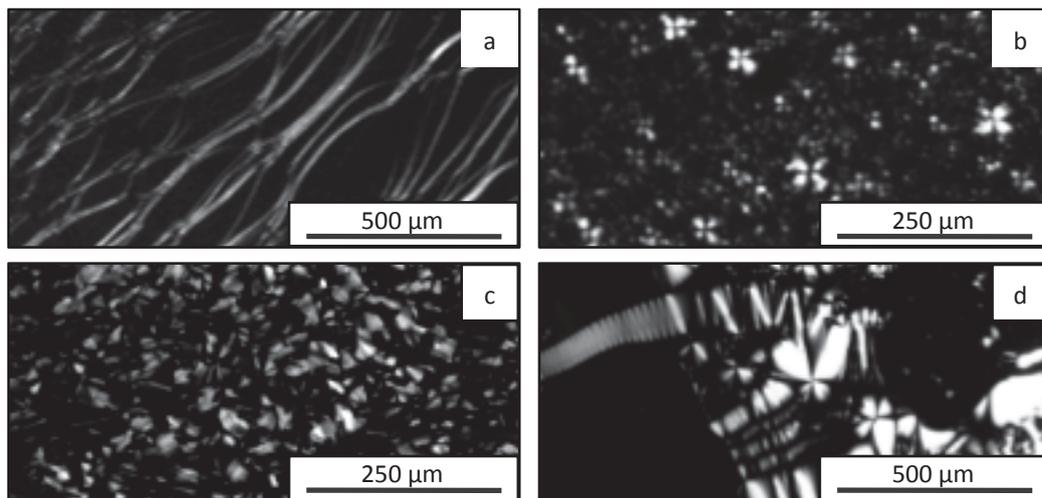


Abbildung 4.14 Polarisationsmikroskopische Texturen verschiedener Phasentypen

a) Netzwerkstruktur einer lamellaren L_α -Phase

Dargestellt sind die „öligen Streifen“ einer wässrigen $C_{13}EO_8$ -Lösung mit einer Konzentration von 70 w-% unter dem Polarisationsmikroskop.

b) Mosaikstruktur einer lamellaren L_α -Phase

Dargestellt sind die „Malteser-Kreuze“ einer wässrigen $C_{13}EO_8$ -Lösung mit einer Konzentration von 75 w-% unter dem Polarisationsmikroskop.

c) Fächertextur einer hexagonalen H_1 -Phase

Dargestellt ist das Bild einer wässrigen $C_{11}EO_{11}$ -Lösung mit einer Konzentration von 55 w-% unter dem Polarisationsmikroskop.

d) Textur einer nematischen Phase

Dargestellt ist das Bild einer wässrigen $C_{11}EO_5$ -Lösung mit einer Konzentration von 40 w-% unter dem Polarisationsmikroskop.

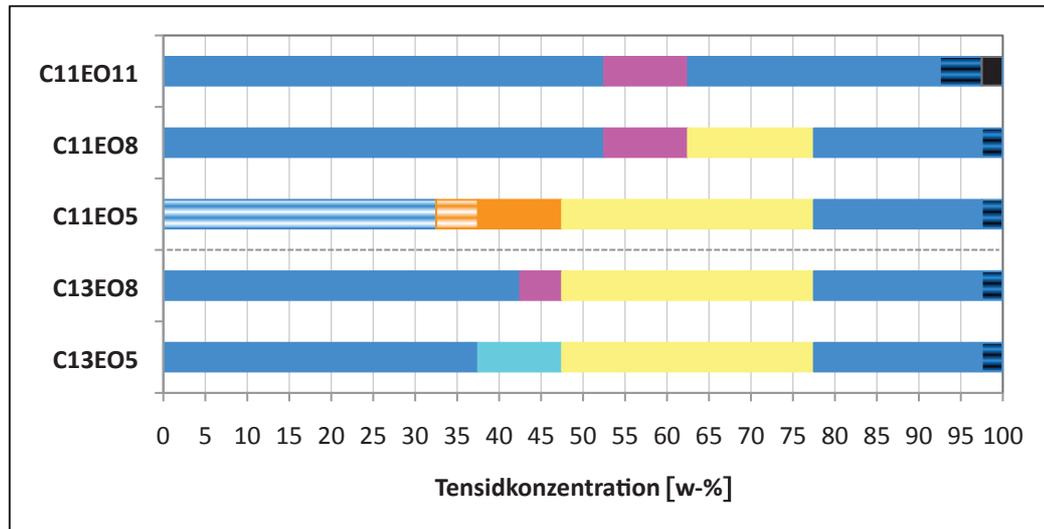


Abbildung 4.15 Phasen-Verhalten verschiedener Alkoholethoxylate

Das Phasenverhalten ist für verschiedene Alkoholethoxylate bei Raumtemperatur (298 K) in Abhängigkeit der Tensidkonzentration in wässriger Lösung dargestellt.

■ mizellar ■ lamellar ■ hexagonal ■ nematisch ■ kubisch
 ■ kristallin □ wässrig Streifen: 2-Phasen-Gebiet

Die EO-Verteilung, bedingt durch technische Herstellung, sollte theoretisch dazu führen, dass die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den EO-Gruppen geringer sind im Vergleich zu reinen Tensiden, da sich AEO mit kürzeren EO-Gruppen in den Raum zwischen AEO mit längeren EO-Gruppen einlagern können. Das Phasen-Verhalten eines industriell hergestellten Tensids sollte also dem eines reinen Tensids mit kürzerer EO-Kette ähneln²³.

Werden die Mesophasen der eingesetzten C₁₁- und C₁₃-Tenside mit denen der reinen C₁₂-Tenside bei Raumtemperatur (298 K) verglichen, so sind gute Übereinstimmungen zwischen den C₁₁-Tensiden und den C₁₂-Tensiden festzustellen. (Tabelle 4.6)

C₁₁EO₁₁ und C₁₂EO₈ bilden in wässriger Lösung im mittleren Konzentrationsbereich eine hexagonale Phase aus und liegen bei sehr hohen Konzentrationen als kristalliner Feststoff vor.

C₁₁EO₈ und C₁₂EO₆ zeigen in wässriger Lösung im mittleren Konzentrationsbereich beide eine hexagonale und eine lamellare Phase. Die kubische

²³ Vgl. Mitchell et al. 1983

Catastrophic Phase Inversion

Übergangsphase, die das $C_{12}EO_6$ ausbildet, wurde jedoch für das $C_{11}EO_8$ nicht beobachtet.

$C_{11}EO_5$ und $C_{12}EO_3$ zeigen im Bereich niedriger Konzentrationen eine Phase-separation in eine tensidreiche und eine tensidarme Phase, die vermutlich durch intermizellare Attraktionen hervorgerufen wird. Im mittleren Konzentrationsbereich tritt eine ausgeprägte lamellare Phase auf. Das $C_{11}EO_5$ bildet jedoch noch eine nematische Übergangsphase aus, die im Fall von $C_{12}EO_3$ nicht beschrieben wurde.

Tabelle 4.6 Auftreten flüssigkristalliner Phasen für verschiedene Alkoholethoxylate bei Raumtemperatur

Tensid	nematisch	hexagonal	kubisch	lamellar	kristallin
$C_{11}EO_{11}$	---	52,5-62,5	---	---	97,5-100,0
$C_{12}EO_8$	---	40,0-70,0	70,0-75,0	---	95,0-100,0
$C_{11}EO_8$	---	52,5-62,5	---	62,5-77,5	---
$C_{12}EO_6$	---	37,5-65,0	65,0-70,0	70,0-85,0	97,5-100,0
$C_{11}EO_5$	37,5-47,5	---	---	47,5-77,5	---
$C_{12}EO_3$	---	---	---	45,0-85,0	---

Angaben in w-% Tensid in wässriger Lösung

Offensichtlich bilden sich wie erwartet im Fall der eingesetzten Tenside mit niedrigem EO-Grad Mizellen mit geringerer Krümmung in Richtung Mizellinneres (Disken) aus, was bei höheren Konzentrationen dazu führt, dass sich bevorzugt lamellare Phasen bilden.

Der erwartete Trend für die Alkylkettenlänge ist nur im Fall der AEO mit einem EO-Grad von 8 erkennbar. Für die kürzere Alkylkette (C_{11}) ergibt sich im Vergleich zur längeren Alkylkette (C_{13}) eine ausgeprägtere hexagonale Phase und eine kleinere lamellare Phase in wässriger Lösung. Für die AEO mit einer EO-Kettenlänge von 5 wurde kein Unterschied zwischen dem C_{11} - und dem C_{13} -Tensid beobachtet.

4.2.2 Binäre Tensid-Öl-Systeme

Es zeigte sich, dass die Alkoholethoxylate nur zu einem geringen Teil in der Silikonöl-Mischung löslich waren. Selbst bei geringer Zugabe von Alkoholethoxylat zum Silikonöl (0,1 w-%) und anschließendem Rühren war mit dem bloßen Auge eine Trübung des Öls erkennbar. Bei höheren Tensidkonzentrationen ($> 0,5$ w-%) waren unter dem Mikroskop Tensidtropfen beziehungsweise -kristalle erkennbar, deren Anzahl und Größe mit steigender Tensidkonzentration zunahm. (Kapitel 4.3.2.3, Abbildung 4.22, Abbildung 4.23, Abbildung 4.31)

Ein Vergleich der Oberflächenspannungs- und der Grenzflächenspannungswerte zeigt, dass die Öllöslichkeit erwartungsgemäß mit steigender Hydrophobie zunimmt. (Kapitel 4.4.4.1, Abbildung 4.47)

4.2.3 Ternäre Tensid-Öl-Wasser-Systeme Öl-Wasser-Grenzflächenspannung

In einem ternären System bestehend aus Tensid, Öl und Wasser existiert bei niedrigen Tensidkonzentrationen ein Gleichgewicht zwischen Tensidmonomeren, gelöst in der wässrigen Phase und den Tensiden, die in der Grenzfläche adsorbiert sind. Ganz ähnlich wie im Fall von Oberflächen (Kapitel 4.2.1.1) wird für eine konstant große Grenzfläche bei steigender Tensidkonzentration ein Punkt erreicht, an dem die Grenzfläche an Tensidmolekülen gesättigt ist. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration bilden sich in der wässrigen Phase Mizellen aus.

Wie auch im Fall der Oberflächenspannung ist die Grenzflächenspannung abhängig vom Alter der Grenzfläche. (Kapitel 4.2.1.1, Abbildung 4.8)

Besonders wenn aus einem ternären nSOW-System eine Emulsion hervorgehen soll, ist eine zügige Ausbildung des dynamischen Gleichgewichtes und somit eine schnelle Stabilisierung der neu gebildeten Grenzflächen von entscheidender Bedeutung. Die Tropfen, die sich während des Emulgierens bilden, müssen zum Beispiel stabilisiert werden, bevor sie die Möglichkeit haben, wieder zu koaleszieren.

4.2.3.1 Tropfen-Volumen-Tensiometrie

Mittels Tropfen-Volumen-Tensiometrie wurde die Grenzflächenspannung in Abhängigkeit des Grenzflächenalters für wässrige Tensidlösungen bei unterschiedlichen Konzentrationen gegen Silikonöl gemessen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur (298 K). Die Kurvenverläufe der Auftragung Grenzflächenspannung gegen Zeit sollten analog zu den Oberflächenspannungsmessungen sein. (Kapitel 4.2.1.1.3) Die Zeitspanne, in der die anfänglich starke Abnahme der Grenzflächenspannung statt findet, war jedoch zu kurz (< 15 s), um mit dieser Methode bestimmt zu werden; messbar war nur der sich daran anschließende linear verlaufende Bereich. Lediglich die Grenzflächenspannungskurven von $C_{13}EO_5$ lässt eine anfängliche starke Abnahme erahnen. $C_{13}EO_5$ hat also eine geringere Adsorptionsgeschwindigkeit in der Silikonöl-Wasser-Grenzfläche.

Abbildung 4.16 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der Messungen mit 1,0 w-%-igen wässrigen Tensidlösungen.

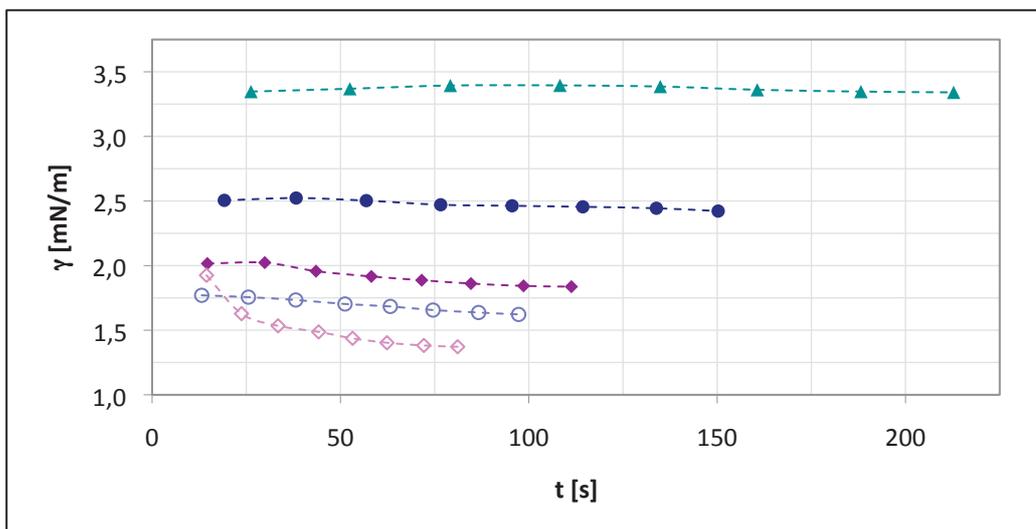


Abbildung 4.16 Grenzflächenspannung verschiedener Alkoholethoxylate in Abhängigkeit der Grenzflächenlebensdauer

(erweitert nach Schneider et al. 2008)

Die Grenzflächenspannung γ [mN/m] zwischen wässrigen Tensidlösungen und dem Silikonöl des Modellsystems (Tabelle 4.1) in Abhängigkeit der Grenzflächenlebensdauer t [s] wurde bei einer Konzentrationen von 1,0 w-%, gemessen. Bei dieser Konzentration befinden sich alle Systeme oberhalb der cmc_{II} .

▲ $C_{11}EO_{11}$ ● $C_{11}EO_8$ ◆ $C_{11}EO_5$ ○ $C_{13}EO_8$ ◇ $C_{13}EO_5$

Die Grenzflächenspannung zwischen der Silikonöl-Mischung und Wasser ist mit dieser Methode nicht zugänglich. Sie liegt jedoch oberhalb von 9 mN/m, der höchsten gemessenen Grenzflächenspannung zwischen Öl und verdünnter wässriger Tensidlösung.

Zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration im ternären SOW-System (cmc_{II}) wurde die Grenzflächenspannung im Gleichgewicht gegen die jeweilige Tensidkonzentration aufgetragen. Der Gleichgewichtswert wurde aus den Grenzflächenspannungs-Kurven ermittelt. Dafür wurden die Kurven bis auf $t = 500$ s extrapoliert. (Abbildung 4.17)

Die cmc_{II} und die minimale Grenzflächenspannung der Systeme sind in Tabelle 4.7 und Abbildung 4.18 dargestellt.

Tabelle 4.7 cmc_{II} und minimale Grenzflächenspannung der verwendeten Tenside

Tensid	cmc_{II} [w-%]	cmc_{II} [mol/L]	$\gamma_{II,min}$ [mN/m]
C ₁₁ EO ₁₁	0,05	$0,76 \cdot 10^{-3}$	3,4
C ₁₁ EO ₈	0,07	$1,33 \cdot 10^{-3}$	2,4
C ₁₁ EO ₅	0,10	$2,55 \cdot 10^{-3}$	1,6
C ₁₃ EO ₈	0,10	$1,81 \cdot 10^{-3}$	1,7
C ₁₃ EO ₅	0,20	$4,75 \cdot 10^{-3}$	1,1

Auch die Fähigkeit der Tenside, die Grenzflächenspannung zwischen Silikonöl und Wasser zu erniedrigen, ist von deren chemischer Struktur abhängig. Mit zunehmender Alkylkettenlänge beziehungsweise abnehmendem Ethoxylierungs-Grad verschieben sich die Werte der kritischen Mizellbildungskonzentration cmc_{II} zu höheren Tensidkonzentrationen. Die einzige Ausnahme bildet, wie auch schon im Fall der Oberflächenspannung, das C₁₁EO₅, welches eine höhere cmc zeigte als das hydrophobere C₁₃EO₅.

Die niedrigsten Grenzflächenspannungswerte oberhalb der cmc zeigten den erwarteten Trend, dass mit sinkender Hydrophilie auch niedrigere Grenzflächenspannungen erreicht werden. Der Effekt ist jedoch ausgeprägter als im Fall der Oberflächenspannungswerte.

Catastrophic Phase Inversion

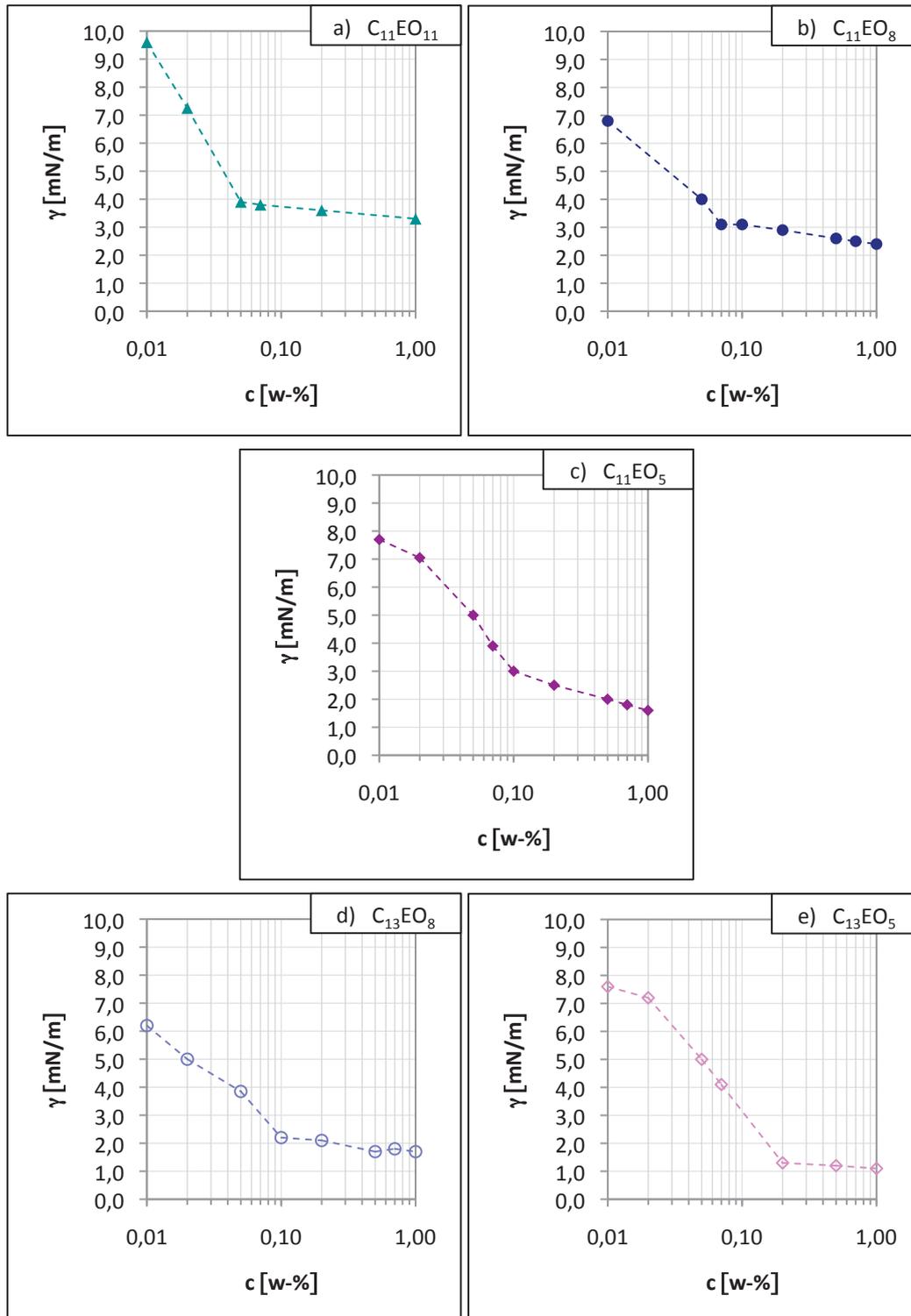


Abbildung 4.17 cmc_{II} -Kurven verschiedener Alkoholethoxylate

Die Grenzflächenspannung wässriger Tensidlösungen γ [mN/m] gegen das Silikonöl des Modellsystems (Kapitel 4.1.1.1, Tabelle 4.1) im Gleichgewicht wurde bei unterschiedlichen Konzentrationen c [w-%] bestimmt.

a) \blacktriangle $C_{11}EO_{11}$ b) \bullet $C_{11}EO_8$ c) \blacklozenge $C_{11}EO_5$ d) \circ $C_{13}EO_8$ e) \blacklozenge $C_{13}EO_5$

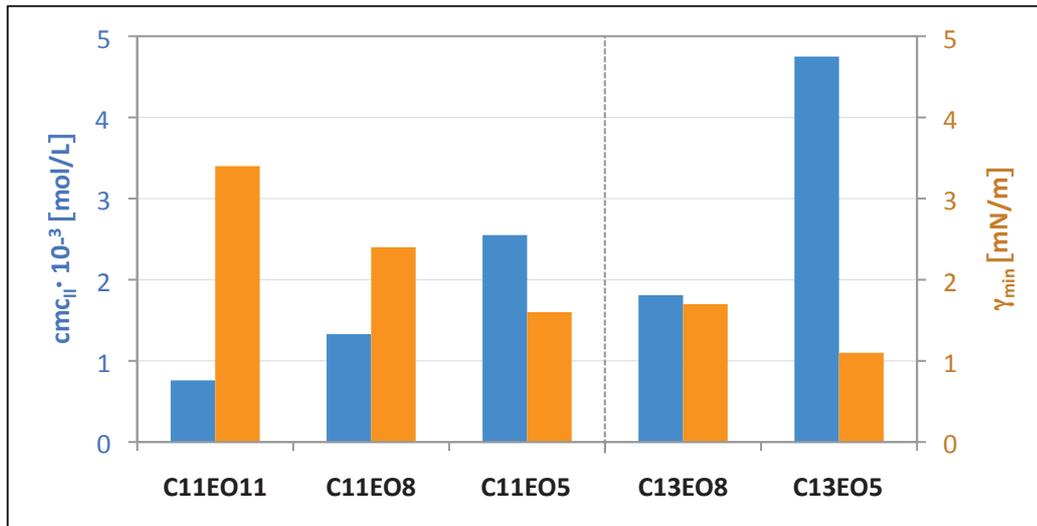


Abbildung 4.18 cmc_{II} und minimale Grenzflächenspannungen

Die kritischen Mizellbildungskonzentrationen cmc_{II} ■ und die minimalen Grenzflächenspannungen γ_{min} ■ zwischen wässriger Tensidlösung und dem Silikonöl des Modellsystems (Kapitel 4.1.1.1, Tabelle 4.1) wurden für verschiedene Alkoholethoxylate des Typs C_mEO_n aufgetragen.

4.3 Catastrophic Phase Inversion

4.3.1 Phaseninversion im Öl-Wasser-System

Zu Silikonöl wurde unter Rühren bei Raumtemperatur kontinuierlich Wasser zugegeben. Es bildete sich eine W/O-Emulsion, die bei einem bestimmten Wassergehalt zu einer O/W-Emulsion invertierte. (Kapitel 4.1.3)

Die Morphologie der Emulsion musste in situ bestimmt werden, da es in der ungeschützten Emulsion unmittelbar nach Beendigung des Rührens zur Phasen-Trennung kam. Die äußere Phase wurde deshalb mittels Leitfähigkeitsmessungen festgestellt. Da mit den vorhandenen experimentellen Gegebenheiten keine rheologischen und mikroskopischen in situ Untersuchungen möglich waren, konnte die genaue Struktur der Emulsionen nicht ermittelt werden. Ob, und in welchem Maße multiple Emulsionen auftraten, ist daher unklar.

Die Lage der Phasenumkehr konnte hingegen durch die Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden. Zu Beginn der Wasser-Zugabe besaß die Emulsion keine Leitfähigkeit, bedingt durch die äußere Öl-Phase. Bei einer Wasserkonzentration von 45 - 50 w-% stieg die spezifische Leitfähigkeit auf ca. 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, was annäherungsweise der Leitfähigkeit des eingesetzten destillierten Wassers entsprach. Der Emulsions-Inversions-Punkt (EIP, Kapitel 2.5.2, Gleichung 2.10) der ungeschützten binären Silikonöl-Wasser-Emulsion lag folglich bei 0,90 ($\pm 0,10$).

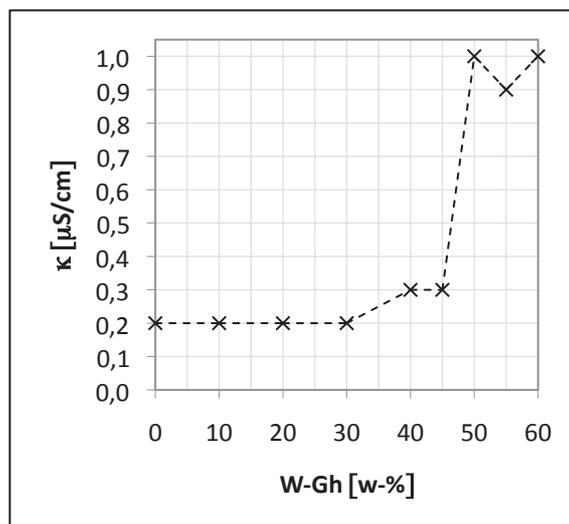


Abbildung 4.19 Leitfähigkeitskurve zur Demonstration der Phaseninversion im binären Öl-Wasser-System

Die elektrische Leitfähigkeit κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$] wurde während der Zugabe von Wasser zum Silikonöl des Modellsystems (Tabelle 4.1) bestimmt und gegen den Wasser-Gehalt der Emulsion W-Gh [w-%] aufgetragen. Der sprunghafte Anstieg der Leitfähigkeit zwischen 45,0 w-% und 50,0 w-% Wasser-Gehalt zeigt die Phaseninversion. Bis 45,0 w-% Wasser-Gehalt lag eine W/O-Emulsion vor, danach bildete sich eine O/W-Emulsion.

Die Catastrophic Inversion im binären Öl-Wasser-System wurde nicht eingehender untersucht, zum einen, weil die ungeschützte Emulsion extrem instabil war, zum anderen, weil der Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Phasen-Inversion in verschiedenen Öl-Wasser-Systemen ohne Tensid in der Literatur relativ gut beschrieben ist.

Eine höhere Viskosität der Öl-Phase führt beispielsweise dazu, dass diese eher die Tendenz hat, die kontinuierliche Phase zu bilden. Eine Phaseninversion von W/O nach O/W würde also im Fall einer hochviskosen Öl-Phase früher statt finden als im Fall einer niedrigviskosen²⁴.

Eine erhöhte Rührgeschwindigkeit führt im allgemeinen dazu, dass die Phasenumkehr zu einem späteren Zeitpunkt statt findet als in Öl-Wasser-Systemen, die langsam gerührt werden. Auch die Platzierung des Rührers zeigt einen Einfluss auf die Lage der Phaseninversion. Es wird angenommen, dass die unterschiedlichen Koaleszenzgeschwindigkeiten der Öl- und Wassertropfen die Phasenumkehr steuern²⁵.

4.3.2 Phaseninversion in Tensid-Öl-Wasser-Systemen

Zu Vormischungen aus Silikonöl und Tensid wurde bei Raumtemperatur unter Rühren kontinuierlich Wasser zugegeben. (Kapitel 4.1.3) Es bildeten sich W/O-Emulsionen, die bei einer charakteristischen Zusammensetzung zu O/W-Emulsionen invertierten. Der Emulsionszustand wurde regelmäßig durch Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen, Durchlicht- und Polarisationsmikroskopie ermittelt. Zum einen konnten so strukturelle Veränderungen festgestellt werden, zum anderen konnte die Lage der Phasenumkehr, also die Wasserkonzentration in der Emulsion, bei der die Inversion statt findet, bestimmt werden. Die Tropfengrößenverteilung, der durch die Phaseninversion entstandenen O/W-Emulsionen, wurde mittels Laserbeugung bestimmt.

Die Untersuchungen erfolgten bei drei verschiedenen Tensidkonzentrationen. Im Folgenden wird, soweit nicht anders vermerkt, die Tensidanfangskonzentration angegeben, also die Konzentration des Tensids in der Vormischung aus Tensid und Silikonöl vor Beginn der Wasserzugabe. (Gleichung 4.3) Die Tensidanfangskonzentrationen lagen bei 7,0 w-%, 17,5 w-% und 35,0 w-%.

²⁴ Vgl. Selker, Sleicher, 1965

²⁵ Vgl. Brooks, Richmond, Zerfa 1998

$$c_{T.Anf} = \frac{m_{Tensid}}{m_{Tensid} + m_{Silikonöl}} \cdot 100\%$$

$c_{T.Anf}$ = Tensidanfangskonzentration
 m = Masse

Gleichung 4.2

4.3.2.1 Elektrische Leitfähigkeit

Durch Messen der elektrischen Leitfähigkeit von Emulsionen wird klassischerweise deren äußere Phase bestimmt. Wenn es sich bei der äußeren Phase um Öl handelt, so ist die Emulsion nicht leitend. Ist die äußere Phase wässrig, so leitet die Emulsion elektrischen Strom, vorausgesetzt, die Wasser-Phase enthält genügend Elektrolyt²⁶.

Im Fall der hier untersuchten Emulsionen wurde diese Bedingung erfüllt. Die wässrige Phase bestand zwar aus destilliertem Wasser, durch die Zugabe von Tensid wurden den Emulsionen jedoch Elektrolyte zugesetzt. (Kapitel 4.1.1.2.2)

Die Leitfähigkeitskurven der Emulsionen mit einer Tensidanfangskonzentration von 7,0 w-% und 17,5 w-% (Abbildung 4.20a-b) zeigen bei niedrigen Wasserkonzentrationen, also zu Beginn der Wasserzugabe, keine Leitfähigkeit. Die äußere Phase war wie erwartet ölig. Bei einer gewissen Wasserkonzentration, die offensichtlich für jedes Tensid und jede Tensidanfangskonzentration charakteristisch ist, stieg die Leitfähigkeit sprunghaft an. Die Phasenumkehr hatte statt gefunden und die äußere Phase war nun wässrig. Die Lage der Phaseninversion wird im Folgenden durch Viskositätsmessungen und mikroskopische Untersuchungen verifiziert. (Kapitel 4.3.2.2, Kapitel 4.3.2.3)

Die Leitfähigkeitskurven der Emulsionen mit einer Tensidanfangskonzentration von 35 w-% (Abbildung 4.20c) zeigen nicht so einen charakteristischen Verlauf für den Vorgang einer Catastrophic Phase Inversion. Die Leitfähigkeit stieg in den meisten Fällen kontinuierlich an, sobald die Emulsionen Wasser enthielten. Die Phasenumkehr konnte in diesen Systemen nur

²⁶ Vgl. Pizzino et al. 2007

unter Zuhilfenahme von Viskositätswerten und Mikroskopiebildern festgestellt werden. (Kapitel 4.3.2.2, Kapitel 4.3.2.3)

Die Tatsache, dass die elektrische Leitfähigkeit in Emulsionen mit höheren Tensidkonzentrationen stieg, ist damit zu begründen, dass auch der Elektrolytgehalt mit steigender Tensidkonzentration in einer Emulsion und somit der wässrigen Phase zunahm.

4.3.2.2 Viskosität

Die Viskositätsmessung im Verlauf der Wasserzugabe während einer Phasenumkehr wird als Komplementärmethode zu den Leitfähigkeitsmessungen angesehen, obwohl die Emulsionsviskosität nicht ausschließlich vom Emulsionstyp abhängig ist²⁷.

Es zeigte sich, dass im Fall der Emulsions-Systeme mit Tensidanfangskonzentrationen von 7,0 w-% und 17,5 w-% Viskositätsanstiege unter anderem parallel zu den Leitfähigkeitsanstiegen statt fanden. (Abbildung 4.25a-b) Offensichtlich stieg durch die veränderte Morphologie nach der Phasenumkehr die Viskosität sprunghaft an²⁸. Die einzige Ausnahme war das System mit dem C₁₁EO₁₁-Tensid. Als mögliche Erklärung wird hierfür eine zu hohe Verdünnung der O/W-Emulsion bereits unmittelbar nach der Phaseninversion vermutet.

Für die Emulsions-Systeme mit einer Tensidanfangskonzentration von 35,0 w-% sind im Gegensatz zu den Leitfähigkeitsmessungen sprunghafte Änderungen in der Viskosität erkennbar, wobei ohne Zuhilfenahme der mikroskopischen Analysen keine Aussage bezüglich der Strukturänderungen gemacht werden können. (Abbildung 4.25c)

Auffällig in einigen Systemen sind Viskositätspeaks oder -anstiege bei Wasserkonzentrationen unterhalb der Phasenumkehr. Auch für die Erklärung dieses Phänomens müssen die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen hinzugezogen werden. Denn es wurde erwartet, dass eine Viskositätsänderung immer zeitgleich mit einem Leitfähigkeitsanstieg statt findet, und somit die Phaseninversion kennzeichnet²⁹.

²⁷ Vgl. Pizzino et al. 2007

²⁸ Schneider et al. 2007; Schneider et al. 2008

²⁹ Vgl. u.a. Salager 2006

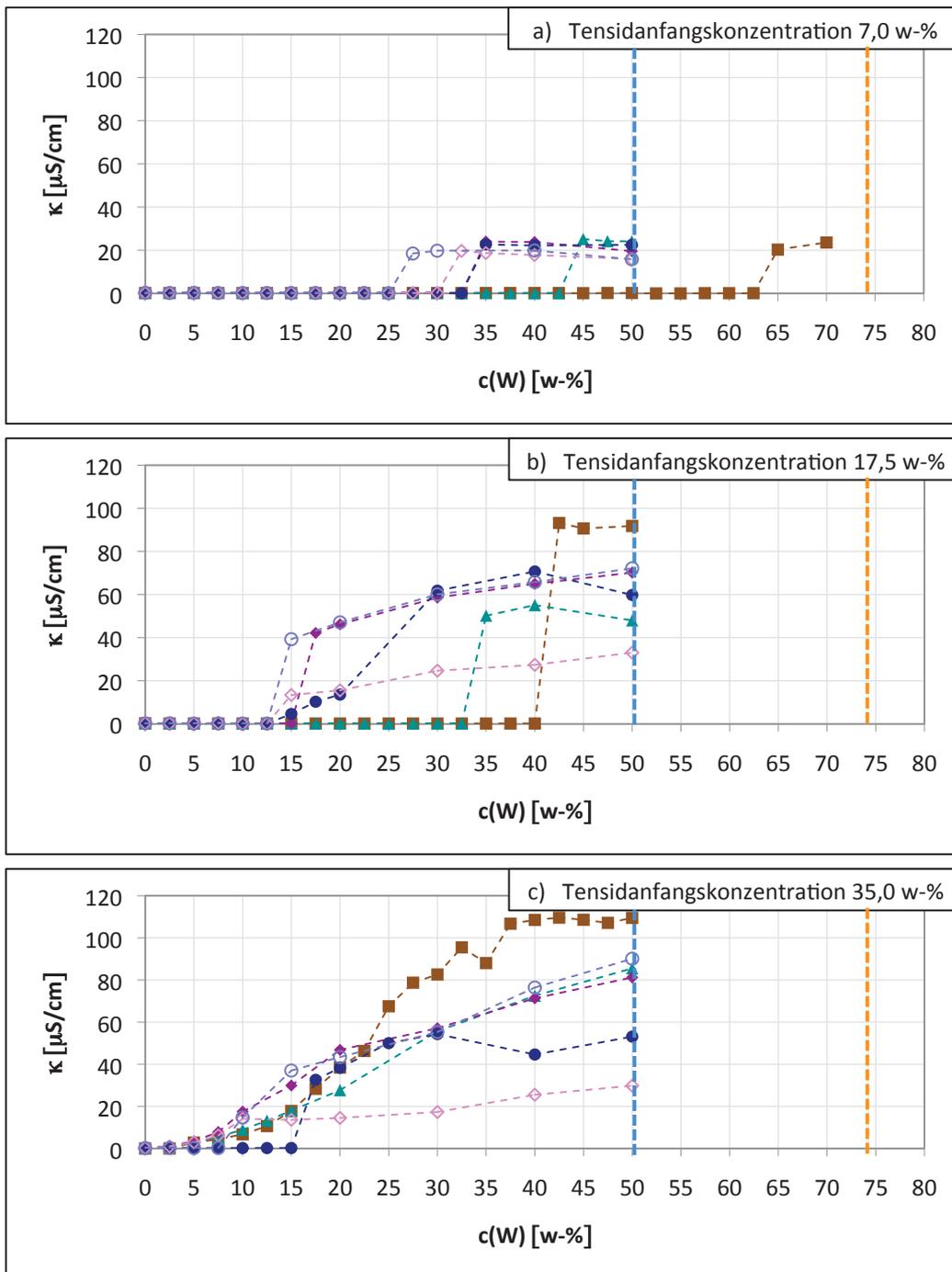


Abbildung 4.20 Leitfähigkeitsverlauf der Emulsionen während der Catastrophic Inversion (erweitert nach Schneider et al. 2007; Schneider et al. 2008)
 Zu einer T/O-Emulsion wurde kontinuierlich Wasser zugegeben. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$] wurde in Abhängigkeit der Wasserkonzentration in der Emulsion $c(W)$ [w-%] aufgezeichnet. Die Tensidanfangskonzentrationen lagen bei a) 7,0 w-%, b) 17,5 w-% und c) 35,0 w-%.
 ▲ C₁₁EO₁₁ ● C₁₁EO₈ ◆ C₁₁EO₅ ■ C₁₁EO₃ ○ C₁₃EO₈ ◇ C₁₃EO₅
 --- Lage der Phaseninversion im binären Öl-Wasser-System (Abbildung 4.19)
 --- Theoretische Lage der Phaseninversion nach Ostwald (Kapitel 2.5.2)

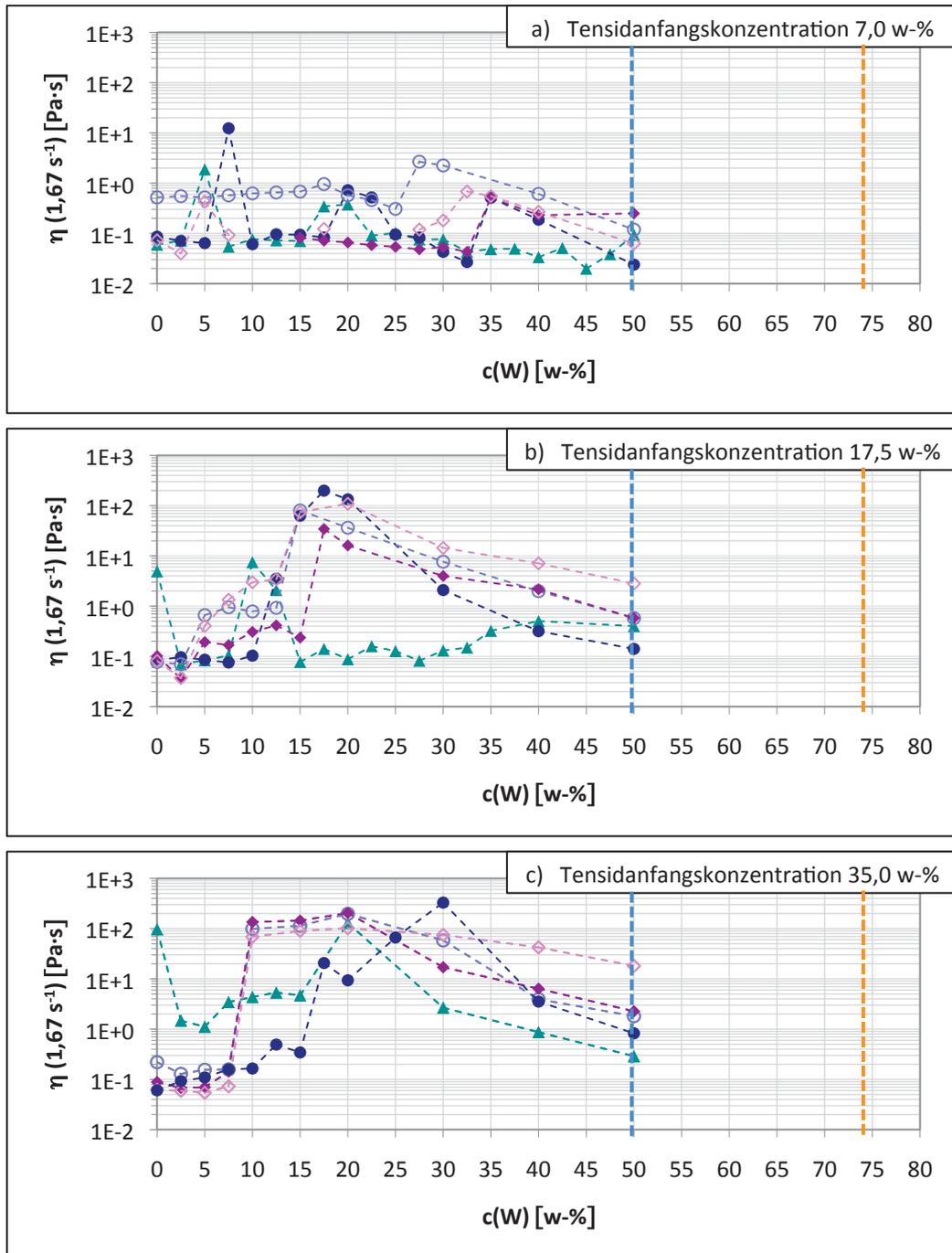


Abbildung 4.21 Viskositätsverlauf der Emulsionen während der Catastrophic Inversion (erweitert nach Schneider et al. 2007; Schneider et al. 2008)
 Zu einer T/O-Emulsion wurde kontinuierlich Wasser zugegeben. Die Viskosität η [Pa·s] bei einer Scherrate von $1,67 \text{ s}^{-1}$ wurde in Abhängigkeit der Wasserkonzentration in der Emulsion $c(W)$ [w-%] aufgezeichnet. Die Tensidanfangskonzentrationen lagen bei a) 7,0 w-%, b) 17,5 w-% und c) 35,0 w-%.

▲ $C_{11}EO_{11}$ ● $C_{11}EO_8$ ◆ $C_{11}EO_5$ ○ $C_{13}EO_8$ ◇ $C_{13}EO_5$
--- Lage der Phaseninversion im binären Öl-Wasser-System (Abbildung 4.19)
--- Theoretische Lage der Phaseninversion nach Ostwald (Kapitel 2.5.2)

4.3.2.3 Struktur

Der strukturelle Ablauf während der Catastrophic Inversion ist für verschiedene Tenside und für verschiedene Tensidkonzentrationen ähnlich. Erste Informationen zur Morphologie der Emulsionen in Abhängigkeit der Wasserkonzentration ergaben sich bereits aus den Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen. Durch Verknüpfung dieser Daten mit den Beobachtungen während der Durchlicht- und Polarisationsmikroskopie konnte die genaue Morphologie und Struktur der Emulsionen aufgeklärt werden.

Im Folgenden wird der strukturelle Ablauf der Catastrophic Phase Inversion anhand ausgewählter Mikroskopiebilder dargestellt. Die Abweichungen der Leitfähigkeits- und Viskositätswerte vom erwarteten Verlauf sind nun ebenfalls erklärbar und werden an entsprechender Stelle im Verlauf erläutert. (Kapitel 4.3.2.1, Kapitel 4.3.2.2, Abbildung 4.20, Abbildung 4.21)

Unterschieden wird zwischen zwei Arten von Catastrophic Phase Inversion, bei denen eine W/O- zu einer O/W-Emulsion invertiert, in Abhängigkeit der Morphologie, die das eingesetzte Tensid bevorzugt ausbildet³⁰.

1. Für Tenside, die bevorzugt O/W-Emulsionen ausbilden, findet die Phasenumkehr von nicht-bevorzugter zu bevorzugter Morphologie statt.
2. Für Tenside, die bevorzugt W/O-Emulsionen ausbilden, findet die Phasenumkehr von bevorzugter zu nicht-bevorzugter Morphologie statt.

Zur Vereinfachung werden im Folgenden die Tenside, die bevorzugt O/W-Emulsionen ausbilden, als wasserlöslich bezeichnet und solche, die bevorzugt W/O-Emulsionen ausbilden, als nicht-wasserlöslich.

³⁰ Vgl. Salager 2006

4.3.2.3.1 Wasserlösliche Tenside

Der strukturelle Ablauf einer Catastrophic Inversion lässt sich für Tenside, die bevorzugt O/W-Emulsionen ausbilden, in sechs Haupt-Schritte unterteilen:

1. Bildung einer Tensid-in-Öl-Emulsion oder -dispersion – T/O

Tenside, die bei Raumtemperatur flüssig waren, zeigten im ersten Schritt, also bei Zugabe des Tensids zur Öl-Phase und anschließendem Rühren, eine Tensid-in-Öl-Emulsion (T/O-Emulsion). (Abbildung 4.22) Die Leitfähigkeit ist für die T/O-Emulsionen aufgrund der äußeren Öl-Phase nicht gegeben. Die Viskosität ist niedrig.

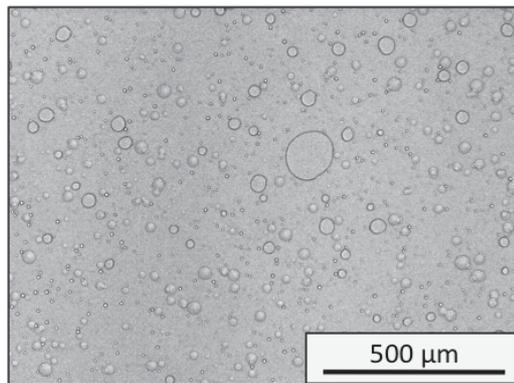


Abbildung 4.22 Mikroskopische T/O-Emulsion (0,0 % W-Gh.)
 hergestellt durch Zugabe von $C_{13}EO_8$ -Tensid zu einem Silikon-Öl-Gemisch und anschließendem Rühren
 Leitfähigkeit $0,3 \mu S/cm$; Viskosität $0,52 mN/m$
 Zusammensetzung [w-%]: $C_{13}EO_8$ -Tensid 7,0; Silikon-Öl 93,0; Wasser 0,0

Nach Einrühren des bei Raumtemperatur kristallinen $C_{11}EO_{11}$ -Tensids in das Silikon-Öl war auffällig, dass sich eine Dispersion aus Tensid-Kristallen in Öl gebildet hatte. (Abbildung 4.23)

Die erhöhte Viskosität im Fall der Emulsions-Systeme mit $C_{11}EO_{11}$ -Tensid und einer Tensidanfangskonzentration von 17,5 w-% oder 35,0 w-% wird offensichtlich durch das Auftreten der Kristalle in der Öl-Phase hervorgerufen.

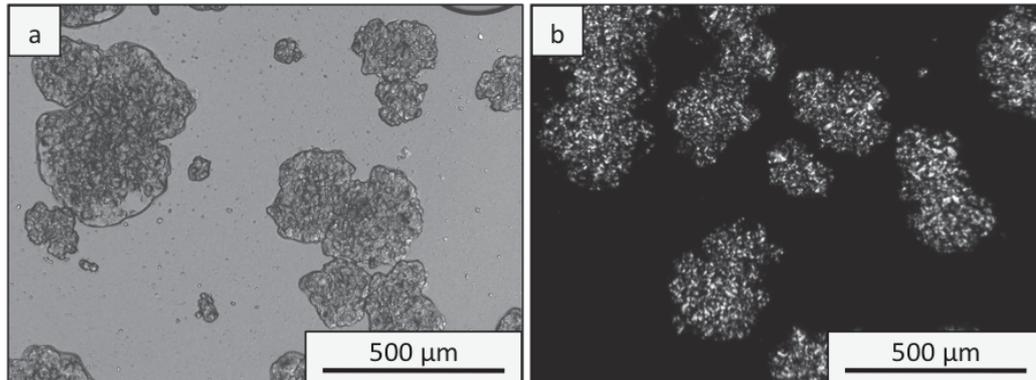


Abbildung 4.23 Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) T/O-Kristalldispersion

hergestellt durch Zugabe von $C_{11}EO_{11}$ -Tensid zu einem Silikon-Öl-Gemisch und anschließendem Rühren
Leitfähigkeit $0,2 \mu S/cm$; Viskosität $0,06 mN/m$
Zusammensetzung [w-%]: $C_{11}EO_{11}$ -Tensid 7,0; Silikon-Öl 93,0; Wasser 0,0

2. Bildung einer Wasser-in-Öl-Emulsion – W/O

Durch die erste Wasserzugabe zu den T/O-Emulsionen resultierten erwartungsgemäß aufgrund der Mengenverhältnisse W/O-Emulsionen, was jedoch nicht der bevorzugten Morphologie entsprach, da die Tenside generell die Bildung einer O/W-Emulsion fördert. Die gebildeten Wasser-Tropfen sind somit instabil. Bei Kontakt werden diese koaleszieren³¹. (Abbildung 4.24)

3. Durchlaufen des flüssigkristallinen Bereichs

Bei weiterer Wasser-Zugabe bilden sich in den Wasser-Tropfen flüssigkristalline Phasen aus. In Abhängigkeit des Tensids und der Konzentration kann die flüssigkristalline Phase, die sich in den Wasser-Domänen ausbildet, variieren. Welche flüssigkristalline Phase sich genau bildet, kann aus dem Tensid-Wasser-Phasen-Diagramm abgeleitet werden. (Kapitel 4.2.1.2.2, Abbildung 4.15)

³¹ Schneider et al. 2007; Schneider et al. 2008

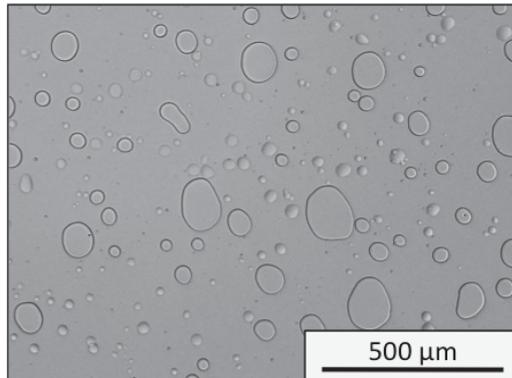


Abbildung 4.24 Mikroskopische W/O-Emulsion (2,5 % W-Gh.)
 hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion mit
 7,0 w-% $C_{11}EO_{11}$ -Tensid unter Rühren
 Leitfähigkeit 0,3 $\mu S/cm$; Viskosität 0,07 mN/m
 Zusammensetzung [w-%]: $C_{11}EO_{11}$ -Tensid 6,8; Silikon-Öl 90,7; Wasser 2,5

Das Stadium, in dem sich das Emulsions-System befindet, während eine flüssigkristalline Phase auftritt, kann ebenfalls variieren und ist abhängig von dessen Struktur und Konzentration.

Im Fall von $C_{11}EO_{11}$ tritt eine hexagonale Phase auf. (Abbildung 4.25) Ausgehend von einer T/O-Emulsion mit $C_{13}EO_8$ -Tensid bildet sich eine lamellare Phase in den dispergierten Wasser-Tropfen. (Abbildung 4.26)

Ein Vergleich mit den Leitfähigkeits- und Viskositäts-Werten zeigt, dass die Emulsionen in diesem Stadium immer noch nicht leitend sind und die Viskositätspeaks beziehungsweise -anstiege offensichtlich auf flüssigkristalline Domänen in der Emulsion zurückzuführen sind. Eine Tendenz, in welchen Fällen, also für welche Tenside und bei welchen Konzentrationen die Viskosität erhöht wird, ist jedoch nicht erkennbar.

Catastrophic Phase Inversion

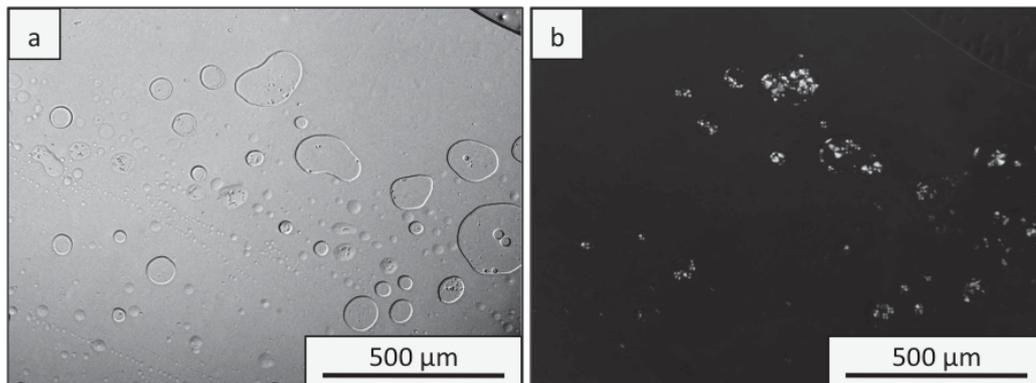


Abbildung 4.25 Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) W/O-Emulsion (5,0 % W.-Gh.) hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% $C_{11}EO_{11}$ -Tensid unter Rühren
Leitfähigkeit 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$; Viskosität 1,88 mN/m
Zusammensetzung [w-%]: $C_{11}EO_{11}$ -Tensid 6,7; Silikon-Öl 88,3; Wasser 5,0

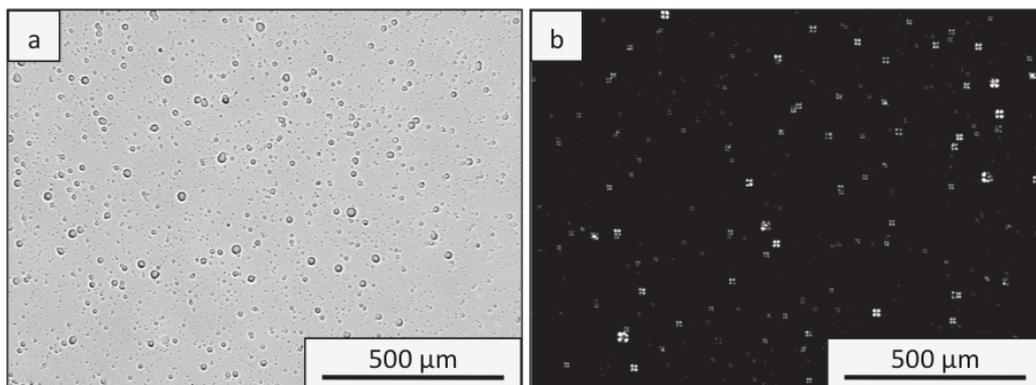


Abbildung 4.26 Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) W/O-Emulsion (2,5 % W.-Gh.) hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% $C_{13}EO_8$ -Tensid unter Rühren
Leitfähigkeit 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$; Viskosität 0,55 mN/m
Zusammensetzung [w-%]: $C_{13}EO_8$ -Tensid 6,8; Silikon-Öl 90,7; Wasser 2,5

4. Bildung einer multiplen Öl-in-Wasser-in-Öl-Emulsion – o/W/O

Weitere Wasser-Zugabe bewirkt, dass der flüssigkristalline Bereich verlassen wird, und in den Wassertropfen das Tensid wieder in mizellarer Form vorliegt.

Wie bereits oben erwähnt, neigen die Wasser-Tropfen dazu, zu koaleszieren. Im Koaleszenz-Bereich der Wasser-Tropfen bilden sich Öl-Tröpfchen, die in dem Wasser-Tropfen eingeschlossen werden aus zwei Gründen: zum einen begünstigt die natürliche Krümmung der tensidhaltigen Grenzschicht diese Anordnung, zum anderen ist die Öl-Phase zu viskos, um schnell genug aus dem wässrigen Bereich weg zu fließen. Das Resultat dieses Vorgangs ist eine multiple Emulsion. (Abbildung 4.27)

Die Öl-Tröpfchen innerhalb der Wasser-Tropfen werden durch das Tensid gut stabilisiert; der Prozess des Öl-Tröpfchen-Einschlusses in die Wasser-Tropfen wird weiter fortgesetzt. Die Wasser-Tropfen schwellen daraufhin schnell an³². (Abbildung 4.28, Abbildung 4.29)

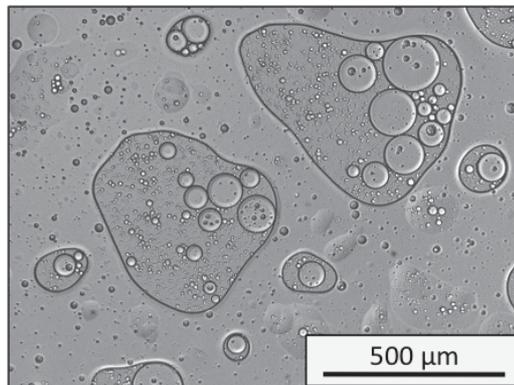


Abbildung 4.27 Mikroskopische O/W/O-Emulsion (15,0 % W-Gh.)
 hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion mit
 7,0 w-% C₁₁EO₁₁-Tensid unter Rühren
 Leitfähigkeit 0,2 μS/cm; Viskosität 0,07 mN/m
 Zusammensetzung [w-%]: C₁₁EO₁₁-Tensid 6,0; Silikon-Öl 79,0; Wasser 15,0

³² Schneider et al. 2007; Schneider et al. 2008

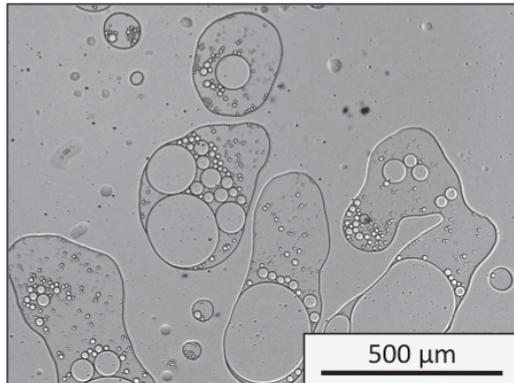


Abbildung 4.28 Mikroskopische O/W/O-Emulsion (25,0 % W-Gh.)
hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% $C_{11}EO_{11}$ -Tensid unter Rühren
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$; Viskosität 0,10 mN/m
Zusammensetzung [w-%]: $C_{11}EO_{11}$ -Tensid 5,3; Silikon-Öl 69,7; Wasser 25,0

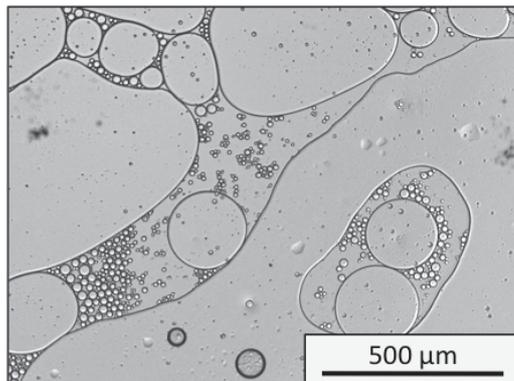


Abbildung 4.29 Mikroskopische O/W/O-Emulsion (35,0 % W-Gh.)
hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% $C_{11}EO_{11}$ -Tensid unter Rühren
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$; Viskosität 0,05 mN/m
Zusammensetzung [w-%]: $C_{11}EO_{11}$ -Tensid 4,6; Silikon-Öl 60,4; Wasser 35,0

Die flüssigkristalline Phase kann sich vor dem Auftreten der multiplen Strukturen bilden, wie zum Beispiel bei der Phaseninversion, die von einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% $C_{13}EO_8$ ausgeht. In den Systemen mit den anderen untersuchten Tensiden in gleicher Konzentration tritt sie parallel zu den multiplen Strukturen auf.

Bei Systemen, die von einer T/O-Emulsion mit 35,0 w-% Tensid ausgehen, tritt die flüssigkristalline Phase nach der Phaseninversion in der kontinuierlichen Wasser-Phase auf. Einzige Ausnahme ist hier das $C_{11}EO_8$ -Tensid.

5. Phaseninversion und Bildung einer Öl-in-Wasser-Emulsion – O/W

Bei Erreichen einer kritischen Wasser-Menge, die für jedes Tensid charakteristisch ist, findet spontan die Catastrophic Phase-Inversion statt. Während dieses Vorgangs werden die inneren Öl-Tröpfchen aus der multiplen Emulsion freigesetzt. Die kleineren bleiben erhalten, die größeren werden teilweise weiter emulgiert. Die äußere Öl-Phase wird ebenfalls emulgiert³³. (Abbildung 4.30)

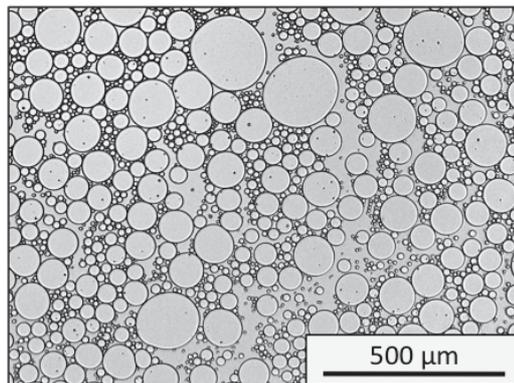


Abbildung 4.30 Mikroskopische O/W-Emulsion (45,0 % W-Gh.)
hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% $C_{11}EO_{11}$ -Tensid unter Rühren
Leitfähigkeit 25,2 $\mu S/cm$; Viskosität 0,02 mN/m
Zusammensetzung [w-%]: $C_{11}EO_{11}$ -Tensid 3,9; Silikon-Öl 51,1; Wasser 45,0

6. Verdünnen der Öl-in-Wasser-Emulsion durch weitere Wasser-Zugabe

Die gebildeten Öl-Tropfen sind stabil. Eine weitere Wasser-Zugabe führt lediglich zu einer Verdünnung der Emulsion, nicht jedoch zu einer Veränderung der Tropfengröße.

³³ Schneider et al. 2007; Schneider et al. 2008

4.3.2.3.2 Nicht-wasserlösliches Tensid

Der strukturelle Ablauf der Catastrophic Inversion lässt sich für das $C_{11}EO_3$ -Tensid, das nicht in Wasser löslich ist, sondern eine wässrige und eine tensidreiche Phase bildet (Kapitel 4.2.1.1), in vier Haupt-Schritte unterteilen.

1. Bildung einer Tensid-in-Öl-Emulsion – T/O

Analog zu den wasserlöslichen Tensiden bildet auch das $C_{11}EO_3$, wenn es in der Öl-Phase dispergiert wird, eine Tensid-in-Öl-Emulsion. Im Vergleich zu den wasserlöslichen Tensiden ist diese Emulsion jedoch sehr fein dispergiert. (Abbildung 4.31)

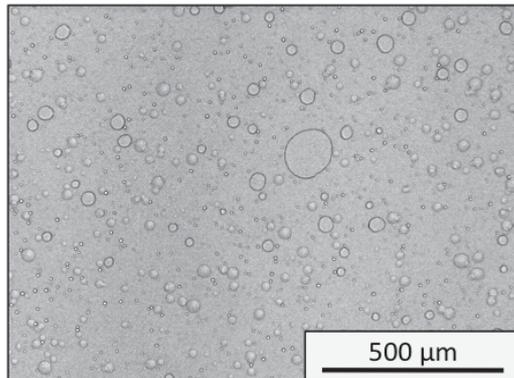


Abbildung 4.31 Mikroskopische T/O-Emulsion (0,0 % W-Gh.)
hergestellt durch Zugabe von $C_{11}EO_3$ -Tensid zu einem Silikon-Öl-Gemisch und anschließendem Rühren. Leitfähigkeit $0,2 \mu S/cm$
Zusammensetzung [w-%]: $C_{11}EO_3$ -Tensid 7,0; Silikon-Öl 93,0; Wasser 0,0

2. Bildung einer Wasser-in-Öl-Emulsion – W/O

Auch der zweite Schritt erfolgt für das $C_{11}EO_3$ -Tensid entsprechend dem der wasserlöslichen Tenside. Bei Wasserzugabe bildet sich eine Wasser-in-Öl-Emulsion.

3. Durchlaufen des flüssigkristallinen Bereichs

Entgegen der Erwartung bildeten sich auch in den wässrigen Phasen der Emulsionen mit $C_{11}EO_3$ -Tensid bei niedriger Tensidkonzentration lamellare Flüssigkristalle aus, obwohl diese bei der Analyse des binären Tensid-Wasser-Phasenverhaltens bei Raumtemperatur nicht auftraten. Die Tensid-

anteile mit unterschiedlichen EO-Kettenlängen verteilen sich offenbar nicht gleichmäßig in der Öl- und in Wasser-Phase. Vielmehr entspricht die Zusammensetzung des in der wässrigen Phase gelösten Tensids der eines Tensids mit höherem EO-Grad.

Wormuth und Geissler fanden, dass sich Tensid-Mischungen in pseudobinären Gemischen mit Wasser hydrophober als das entsprechende reine Tensid verhalten. In pseudoternären Gemischen, also mit Wasser und Öl, verhalten sich die Mischungen jedoch hydrophiler. Diese Unterschiede werden auf den Anteil an unreaktiertem Alkohol und AEO-Anteile mit niedrigem EO-Grad zurück geführt. In Mikroemulsionen zeigten die Tensid-Mischungen ein komplexes Verteilungsverhalten zwischen der Öl- und Wasser-Phase. Es kann also nicht davon ausgegangen werden, dass sich eine Mischung aus verschiedenen Tensiden wie ein einzelnes reines Tensid verhält³⁴.

4. Phasen-Inversion und Bildung einer Wasser-in-Öl-in-Wasser-Emulsion – W/O/W

Mit $C_{11}EO_3$ -Tensid in der Emulsion bilden sich vor der Phasenumkehr keine multiplen Strukturen aus. Dafür bildet sich jedoch eine multiple Wasser-in-Öl-in-Wasser-Emulsion nach der Phaseninversion. (Abbildung 4.32)

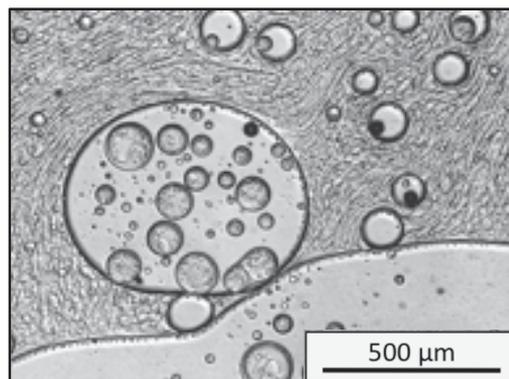


Abbildung 4.32 Mikroskopische W/O/W-Emulsion (37,5 % W-Gh.)
 hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion mit 35,0 w-% $C_{11}EO_3$ -Tensid unter Rühren. Leitfähigkeit 106,7 $\mu S/cm$
 Zusammensetzung [w-%]: $C_{11}EO_3$ -Tensid 21,9; Silikon-Öl 40,6; Wasser 37,5

³⁴ Vgl. Wormuth, Geissler 1991

4.3.2.4 Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit, Viskosität und Emulsionsstruktur während der Phaseninversion

Die Abbildungen 4.33 und 4.34 zeigen den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit, Viskosität und Emulsionsstruktur am Beispiel des $C_{11}EO_5$ -Tensids während der Wasserzugabe. Zu einer Vormischung aus dem Silikonöl des Modellsystems (Kapitel 4.1.1.1, Tabelle 4.1) und 17,5 w-% $C_{11}EO_5$ wurde unter Rühren bei Raumtemperatur kontinuierlich Wasser gegeben.

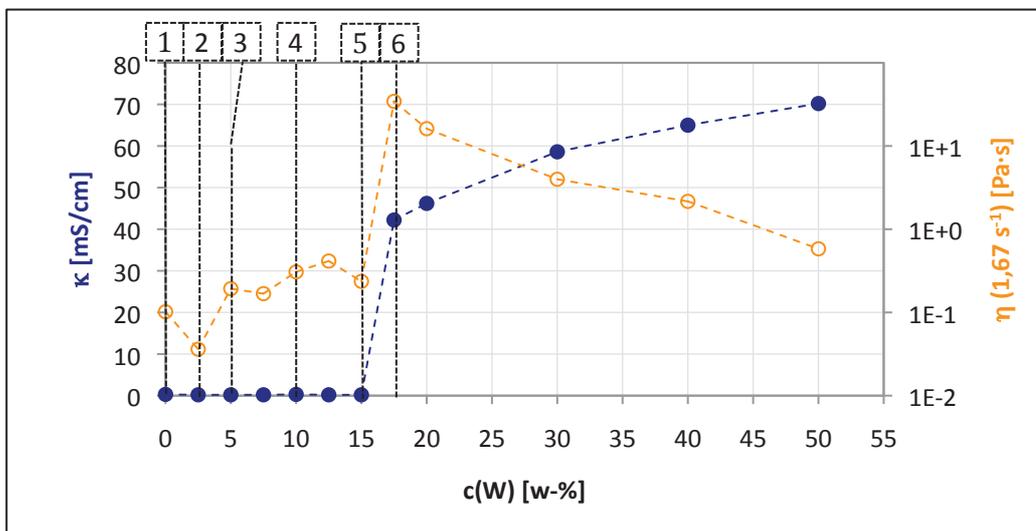


Abbildung 4.33 Leitfähigkeits- und Viskositätsverlauf einer Emulsion während der Catastrophic Inversion

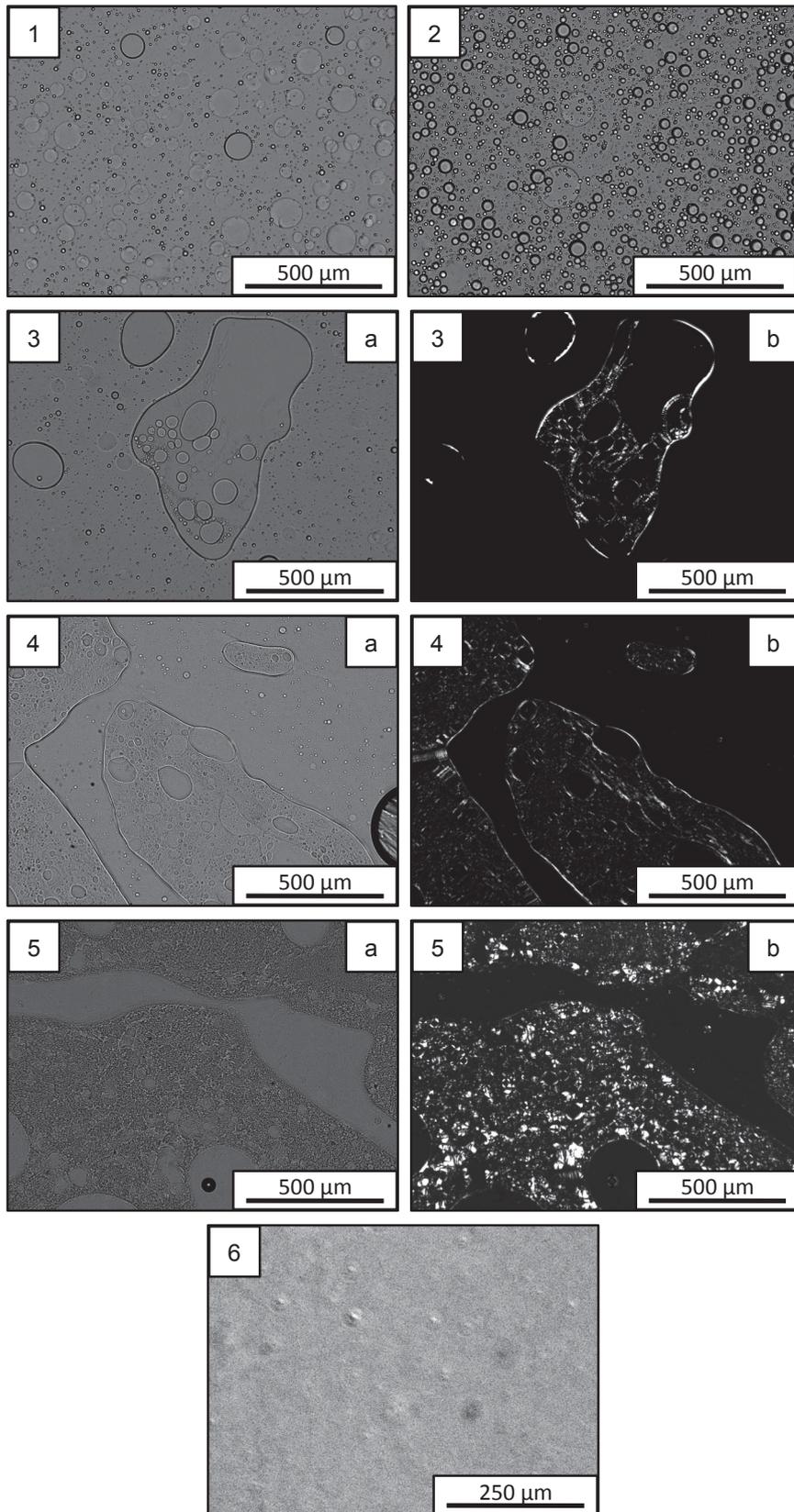
(verändert nach Schneider et al. 2007; Schneider et al. 2008)

Zu einer T/O-Emulsion bestehend aus dem Silikonöl des Modellsystems (Kapitel 4.1.1.1, Tabelle 4.1) und 17,5 w-% $C_{11}EO_5$ -Tensid wurde kontinuierlich Wasser zugegeben. Die Leitfähigkeit ● κ [mS/cm] und die Viskosität ○ η [Pa·s] bei einer Scherrate von $1,67 \text{ s}^{-1}$ wurde in Abhängigkeit der Wasserkonzentration in der Emulsion $c(W)$ [w-%] aufgezeichnet.

Abbildung 4.34 Strukturelle Entwicklung einer Emulsion während der Catastrophic Inversion (rechte Seite; Nummerierung in Anlehnung an Abbildung 4.33)

Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) Emulsionen

- 1) T/O-Emulsion aus Silikonöl und 17,5 w-% $C_{11}EO_5$ -Tensid
- 2) W/O-Emulsion mit 2,5 w-% Wassergehalt
- 3) O/W/O-Emulsion mit 5,0 w-% Wassergehalt und lamellarer Phase in W
- 4) O/W/O-Emulsion mit 10,0 w-% Wassergehalt und lamellarer Phase in W
- 5) O/W/O-Emulsion mit 15,0 w-% Wassergehalt und nematischer Phase in W
- 6) feinteilige O/W-Emulsion mit 17,5 w-% Wassergehalt



4.3.2.5 Phaseninversionspunkt

Die Lage der Phaseninversion wurde hauptsächlich aus den Auftragungen der Leitfähigkeit und der Viskosität gegen die Wasserkonzentration der Emulsionen ermittelt, wo sie sich als steiler Anstieg zeigte. (Abbildung 4.20, Abbildung 4.21)

In einigen Fällen war die Phaseninversion mittels Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen nicht scharf erkennbar, besonders wenn die Tensid-Gehalte in den Emulsionen hoch waren. Die Lage der Phaseninversion wurde dann von den strukturellen Veränderungen, die sich unter dem Mikroskop zeigten abgeleitet. Hier war zum Beispiel im Fall der wasserlöslichen Tenside der Übergang von multiplen Strukturen vor der Inversion zu einfachen Emulsionstropfen nach der Inversion klar erkennbar. Der Leitfähigkeits-Anstieg bereits vor der Inversion, der in einigen Fällen auftrat, insbesondere dann, wenn die Tensidkonzentration im System hoch war, ist offensichtlich auf große wässrige Domänen in der Öl-Phase zurückführbar.

Ähnliche Beobachtungen in Bezug auf die unscharfen Leitfähigkeitsanstiege machten auch Brooks und Richmond. Sie beschreiben ebenfalls das Auftreten von multiplen Strukturen und das Ausbilden von komplexen Gemischen, die eine „porridge-artige“ Konsistenz aufweisen. Eine klare Zuordnung der Phaseninversion anhand von detaillierten mikroskopischen Beobachtungen wurde allerdings von Brooks und Richmond nicht durchgeführt³⁵.

Der Emulsions-Inversions-Punkt (EIP, Kapitel 2.5.2, Gleichung 2.10), also der Quotient aus den Volumina der wässrigen und der öligen Phase, wurde berechnet und für die verschiedenen Tenside gegen die jeweilige Tensidanzfangskonzentration aufgetragen. (Abbildung 4.35)

Es zeigte sich, dass in der Regel bei höheren Tensidkonzentrationen die Phaseninversion bei niedrigeren Wasserkonzentrationen statt fand.

Die eingesetzten Tenside bewirkten, dass die Lage der Phaseninversion sich verschob, sobald die Alkylkette oder der EO-Grad verändert werden. Ein klarer Gang, also eine systematische Abhängigkeit zwischen EIP und zum Beispiel HLB-Wert (Hydrophilic-Lipophilic-Balance, Kapitel 2.4, Gleichung 2.8), ist in den Ergebnissen jedoch nicht erkennbar.

³⁵ Vgl. Brooks, Richmond 1991

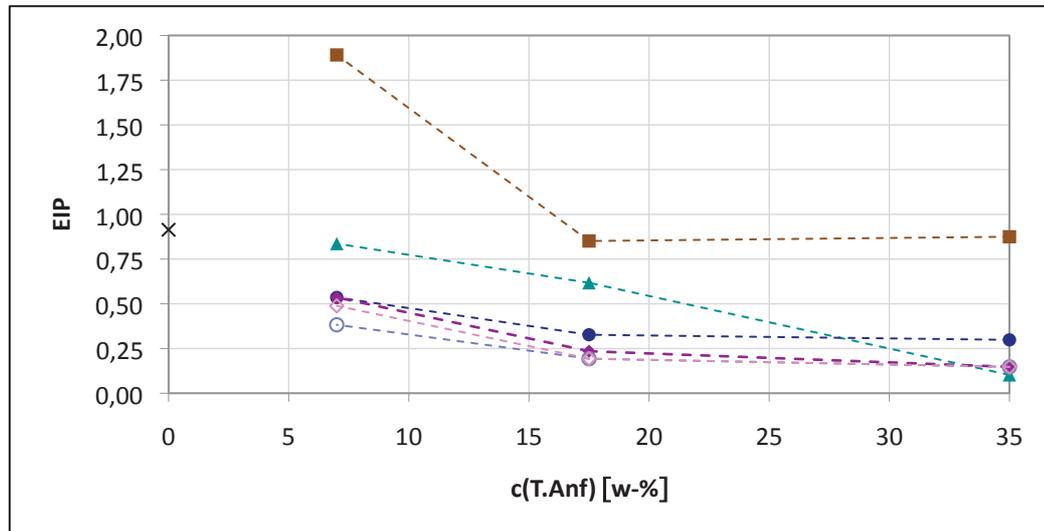


Abbildung 4.35 Emulsions-Inversions-Punkt (EIP) der Catastrophic Phase Inversion

Der EIP ist dargestellt in Abhängigkeit der Tensidanfangskonzentration $c(T.Anf)$ [w-%] für verschiedene Tenside.

▲ C₁₁EO₁₁ ● C₁₁EO₈ ◆ C₁₁EO₅ ■ C₁₁EO₃ ○ C₁₃EO₈ ◇ C₁₃EO₅
 × tensidfreies System

Die Lage der Phaseninversion wird durch zu viele Faktoren beeinflusst, die offensichtlich auf unterschiedlichste Art und Weise miteinander wechselwirken, so dass die genaue Lage der Phaseninversion für jedes Tensid und jede Tensidkonzentration nach dem derzeitigen Erkenntnisstand in einem Öl-Wasser-System nicht prognostiziert werden kann, sondern experimentell bestimmt werden muss.

Ein Vergleich der EIP der wasserlöslichen und des wasserunlöslichen C₁₁EO₃-Tensids lässt jedoch die Vermutung zu, dass die Phaseninversion von nicht-bevorzugter zu bevorzugter Morphologie (Kapitel 4.3.2.3) im Fall der wasserlöslichen Tenside insgesamt bei niedrigeren Wassergehalten statt findet, da das System das Bestreben hat, eine O/W-Emulsion zu bilden. Das System mit dem wasserunlöslichen C₁₁EO₃-Tensid invertierte über den gesamten untersuchten Tensidkonzentrationsbereich bei wesentlich höheren Wassergehalten, denn das System ist bestrebt, die W/O-Emulsion zu erhalten. Das zeigt sich auch darin, dass nach der Phaseninversion keine einfache O/W- sondern eine multiple W/O/W-Emulsion gebildet wurde, in der zumindest ein Teil der morphologisch favorisierten Öl-Tröpfchen erhalten bleibt.

4.3.2.6 Ternäre Phasendiagramme

Zur Verdeutlichung der Lage der Phaseninversion sind die Phasenübergänge, die während der Catastrophic Phase Inversion in den verschiedenen ternären Tensid-Öl-Wasser-Systemen beobachtet wurden, schematisch in Phasendiagrammen dargestellt. (Abbildung 4.36)

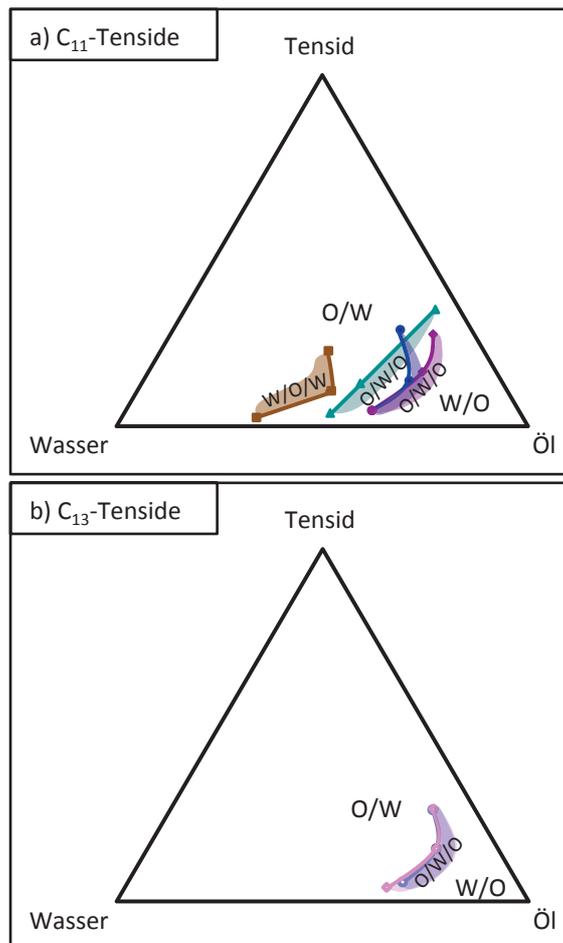


Abbildung 4.36 Ternäre Phasendiagramme

a) C₁₁-Alkoholethoxylate b) C₁₃-Alkoholethoxylate

Die während der Catastrophic Phase Inversion statt findenden Phasenübergänge sind im ternären Phasendiagramm schematisch dargestellt. Das Auftreten von multiplen Emulsionen ist durch die schattierten Bereiche angedeutet. Die Phasendiagramme sind nur partiell dargestellt. Außerdem sind die Phasengrenzen nicht akkurat dargestellt. Exakt bestimmt sind lediglich die Phasenübergänge an den eingezeichneten Punkten.

▲ C₁₁EO₁₁ ● C₁₁EO₈ ◆ C₁₁EO₅ ■ C₁₁EO₃ ○ C₁₃EO₈ ◇ C₁₃EO₅

Ziel dieser Arbeit war es nicht, Phasendiagramme zu erstellen, daher sind diese auch nicht vollständig, und die Phasengrenzen sind nicht akkurat bestimmt worden. Die Veranschaulichung im Phasendiagramm soll lediglich die Ergebnisse aus den Phaseninversionsversuchen darstellen.

Auch aus den Phasendiagrammen geht deutlich hervor, dass die wasserlöslichen Tenside bestrebt sind, O/W-Emulsionen auszubilden, denn der Bereich, in dem W/O-Emulsionen vorliegen ist sehr klein. Im Fall des wasserunlöslichen $C_{11}EO_3$ -Tensids ist dieser Bereich wesentlich ausgeprägter, da das emulgierte System eine W/O-Morphologie bevorzugt.

Desweiteren zeigt sich, dass sich die Tenside mit 5 und 8 Ethoxylierungsgruppen wenn überhaupt nur bei hohen Tensidgehalten in ihrem Phasenverhalten unterscheiden. Im Fall der C_{13} -Tenside zeigt sich im untersuchten Bereich nur ein marginaler Unterschied, für die Systeme mit C_{11} -Alkoholethoxylaten ist dieser ausgeprägter.

4.3.2.7 Teilchengrößen der O/W-Emulsionen nach der Phaseninversion

Die Tropfengrößen der O/W-Emulsionen, die durch Catastrophic Phase Inversion hergestellt sind, wurden mittels Laserbeugung bestimmt. (Kapitel 3.2.2.2)

4.3.2.7.1 Tropfengrößenverteilungen

Es zeigte sich, dass die Teilchengrößenverteilungen der hergestellten O/W-Emulsionen nicht monomodal waren, wie meist im Fall von konventionell hergestellten Emulsionen. Je nach Struktur und Konzentration des eingesetzten Tensids weisen die Größenverteilungskurven eine unterschiedliche Anzahl von Peaks auf. Die O/W-Emulsionen, die aus T/O-Emulsionen hervorgehen mit einer Tensidanfangskonzentration von 7,0 w-% zeigen eher eine bimodale Verteilungskurve. Für Emulsionen, die mit einer Tensidanfangskonzentration von 35,0 w-% hergestellt wurden, ergeben sich sogar Verteilungskurven mit bis zu fünf Peaks. Eine ausführliche Diskussion der Verteilungskurven erfolgt in Kapitel 4.4.2 in Zusammenhang mit dem Entstehungsmechanismus der Teilchen.

4.3.2.7.2 Mittlere Tropfengröße der O/W-Emulsionen nach der Phaseninversion

Die mittlere Tropfengröße der O/W-Emulsionen nach der Phasenumkehr wurde ermittelt und für die verschiedenen Tenside und die jeweilige Tensidanfangskonzentration aufgetragen. (Abbildung 4.37) Es zeigte sich, dass sich in der Regel bei höheren Tensidkonzentrationen größere Tropfen bildeten.

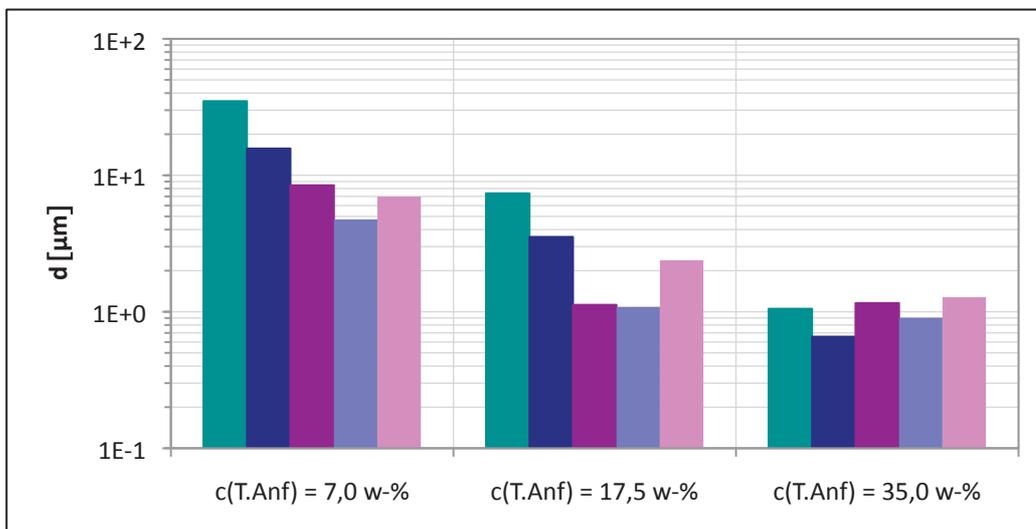


Abbildung 4.37 Tropfengrößen der O/W-Emulsionen nach der Phaseninversion
Die mittleren Tropfengrößen der produzierten O/W-Emulsionen d [μm] sind für die verschiedenen Tensidanfangskonzentrationen $c(\text{T.Anf})$ dargestellt.

▲ C₁₁EO₁₁ ● C₁₁EO₈ ◆ C₁₁EO₅ ● C₁₃EO₈ ◆ C₁₃EO₅

4.3.2.8 Vergleich: Lage der Phaseninversion und mittlere Teilchengröße

Eine Auftragung der Phaseninversionslage und der mittleren Teilchengröße der hergestellten O/W-Emulsionen zeigt ganz deutlich, dass ein Zusammenhang zwischen den beiden Größen besteht. (Abbildung 4.38)

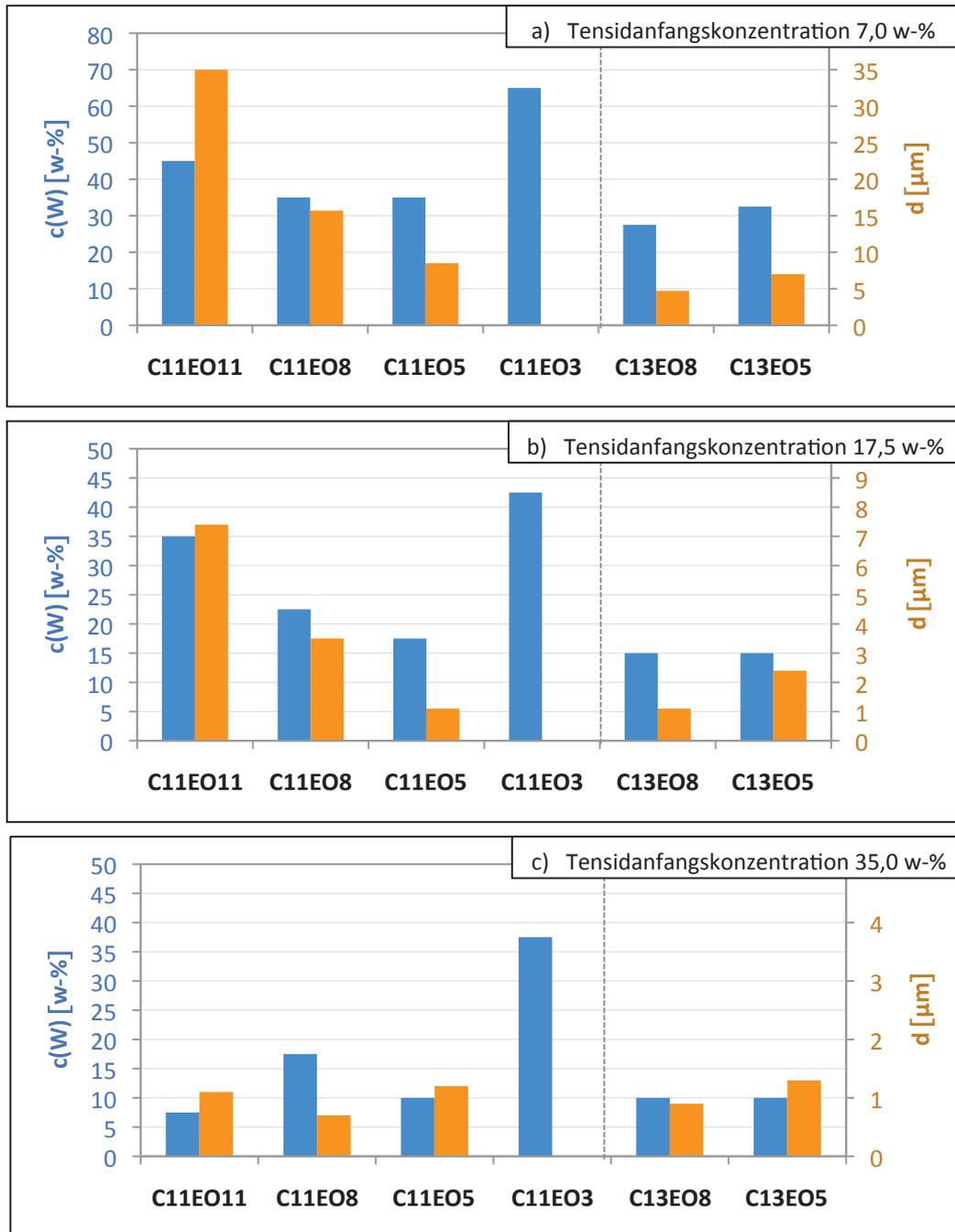


Abbildung 4.38 Vergleich der Lage der Phaseninversion mit der Tropfengröße der O/W-Emulsionen

Die Wasserkonzentrationen zum Zeitpunkt der Phaseninversion $c(W)$ [w-%] ■ und die mittleren Tropfengrößen der produzierten O/W-Emulsionen d [μm] ■ sind für die verschiedenen Tenside dargestellt. Die Tensidanfangskonzentrationen der hergestellten Emulsionen waren a) 7,0 w-%, b) 17,5 w-% und c) 35,0 w-%.

Je höher die Wasserkonzentration ist, bei der die Phasenumkehr im Emulsions-System statt findet, desto größer sind auch die Tropfen in der O/W-Emulsion. Lediglich im Fall der Emulsionen, die mit einer Tensidanfangskonzentration von 35,0 w-% hergestellt wurden, ist dieser Trend nicht erkennbar. Bei einer so hohen Tensidkonzentration sind die Tropfen zu klein, um Größenunterschiede festzustellen, die nicht innerhalb des Messfehlerbereichs liegen.

Nun ist auch erklärbar, warum die Tropfen der O/W-Emulsionen des Modellsystems wesentlich größer waren, als die Tropfen der O/W-Emulsionen des Praxis-Systems (Kapitel 4.1.3). In den Praxissystemen wurde ein hochviskoses Silikonöl eingesetzt, was dazu führte, dass die Phaseninversion bei niedrigeren Wassergehalten statt fand als in den Modellsystemen mit dem niedrigviskosen Silikonöl³⁶. Entsprechend der Korrelation zwischen der Lage der Phaseninversion und der mittleren Teilchengröße zeigten die Praxissysteme kleinere mittlere Tropfen als die Modellsysteme.

4.3.3 Stabilität der hergestellten O/W-Emulsionen

4.3.3.1 Verdünnen mit Wasser

Angesichts der Tatsache, dass Emulsionen, die durch Temperaturerniedrigung aus dem Mikroemulsionsbereich hergestellt werden (PIT-Methode), die Feinteiligkeit der Mikroemulsionsphase weitgehend behalten, auch nach Verdünnung mit Wasser³⁷, sollte überprüft werden, ob auch die durch Catastrophic Inversion hergestellten Emulsionen ihre Struktur behalten.

Hierfür wurden die Emulsionen, die durch Phasen-Inversion hergestellt wurden, unmittelbar nach der Phaseninversion und nach weiterer Verdünnung mit Wasser unter dem Mikroskop betrachtet. Es zeigte sich, dass die Tropfengrößen erhalten blieben, und die Emulsion lediglich verdünnt wurde.

³⁶ Vgl. Selker, Sleicher, 1965

³⁷ Vgl. von Rybinski 2003

Offensichtlich sind Emulsionen, die durch Catastrophic Inversion hergestellt werden, gegenüber Verdünnung ähnlich stabil wie Emulsionen, die mittels Transitional Inversion hergestellt werden.

4.3.3.2 Zugabe von Tensid und Öl

Die bisherigen Untersuchungen haben sich ausschließlich mit der Phaseninversion durch Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion beschäftigt. Eine W/O-Emulsion wurde also umgekehrt in eine O/W-Emulsion. Von Interesse war jedoch auch, ob es möglich ist, durch eine Zugabe von Öl und Tensid in entsprechender Menge zu einer O/W-Emulsion, eine Phaseninversion zu induzieren. Sollte das der Fall sein, so wäre noch fraglich, ob eine Hysterese statt findet. Das würde bedeuten, dass die Phaseninversionen in beiden Richtungen bei gleichem Wasser-Gehalt statt findet.

Im Anschluss an die Phaseninversion durch Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% C₁₁EO₈-Tensid wurde zu der O/W-Emulsion Öl und Tensid zugegeben in entsprechender Menge, so dass die Zusammensetzungen der Emulsionen auf dem „Hin-“ und „Rückweg“ identisch waren. Da die Zugabe von Öl und Tensid aus Viskositätsgründen nicht kontinuierlich durchgeführt werden konnte, erfolgte auch die Wasser-Zugabe diskontinuierlich. Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, dass die strukturellen Abläufe während der Phaseninversion und deren Lage, mit denen aus den Versuchen mit kontinuierlicher Wasserzugabe übereinstimmten. Die Charakterisierung der Emulsionen erfolgte analog zu den bisher beschriebenen Versuchen.

Die Leitfähigkeitskurve (Abbildung 4.39) zeigt, dass die äußere Phase bei der Zugabe von Öl und Tensid zur O/W-Emulsion wässrig bleibt bis der Wassergehalt auf 10,0 w-% gesunken ist. Eine weitere Zugabe von Öl und Tensid war dann nicht mehr möglich, da die Emulsion zu viskos war, um weitere Komponenten mittels Dispergierscheibe einzurühren. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen.

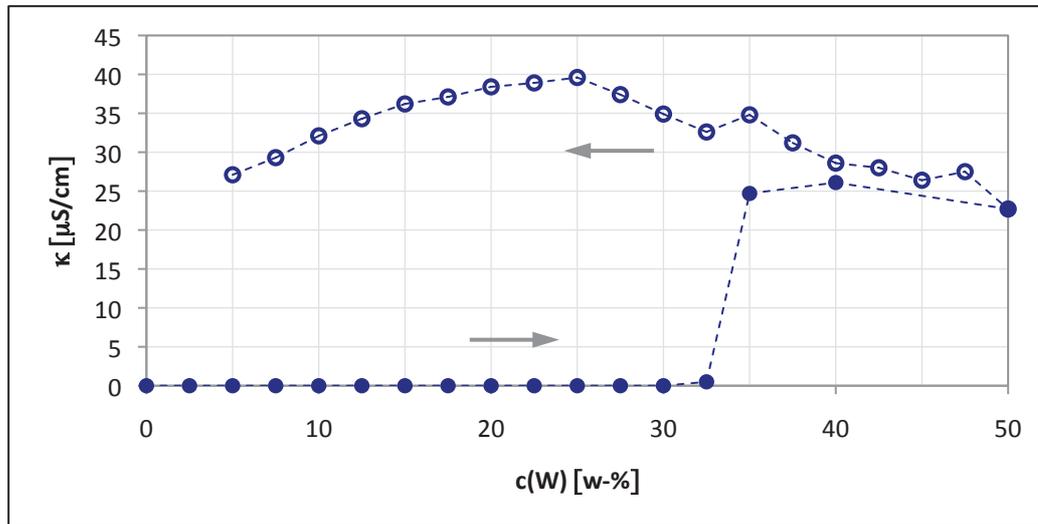


Abbildung 4.39 Hysterese-Kurve der Catastrophic Inversion

Nach der Phaseninversion hergestellt durch eine diskontinuierliche Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% $C_{11}EO_8$ -Tensid unter Rühren wurde der O/W-Emulsion diskontinuierlich eine Mischung aus Tensid und Öl zugesetzt, so dass die gleichen Emulsionszusammensetzung in entgegengesetzter Richtung durchlaufen wurden. Bei einem Wasser-Gehalt von 5,0 w-% wurde der Versuch beendet, da die Emulsion zu viskos war. Die Leitfähigkeitskurve zeigt, dass durch Öl und Tensid-Zugabe keine Phaseninversion induziert werden konnte.

● Wasser-Zugabe zur T/O-Emulsion ○ Zugabe von Tensid und Öl

Unter dem Mikroskop zeigte sich, dass nach den ersten Zugaben von Öl und Tensid zur O/W-Emulsion sich das Öl in die bereits bestehenden Öl-Tropfen einlagert, denn diese werden größer. (Abbildung 4.40, Abbildung 4.41)

Bei weiterer Zugabe von Öl und Tensid und somit höherem Anteil an innerer Phase werden die Öl-Tropfen jedoch aufgebrochen und es entsteht eine feindispersere Emulsion. Bei entsprechend niedriger Wasser-Konzentration und somit hoher Tensidkonzentration in der äußeren wässrigen Phase bilden sich lamellare flüssigkristalline Strukturen, welche aufgrund der hohen Viskosität einen weiteren Tropfenaufruch ermöglichen. Desweiteren werden die kleinen Öl-Tröpfchen durch die umgebende lamellare Phase gut stabilisiert. (Abbildung 4.42)

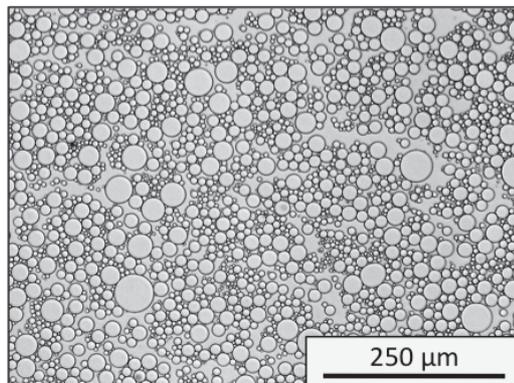


Abbildung 4.40 Mikroskopische O/W-Emulsion (50,0 % W-Gh.)
hergestellt durch schrittweise Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% $C_{11}EO_8$ -Tensid unter Rühren. Leitfähigkeit $22,7 \mu S/cm$
Zusammensetzung [w-%]: $C_{11}EO_8$ -Tensid 3,5; Silikon-Öl 46,5; Wasser 50,0

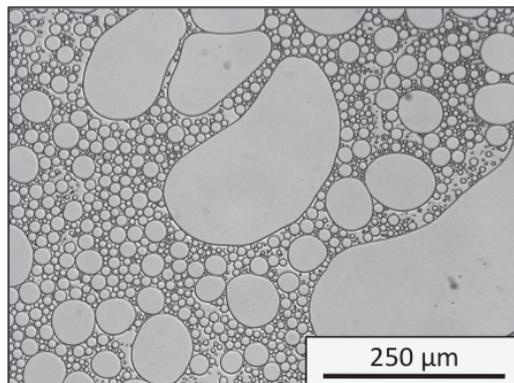


Abbildung 4.41 Mikroskopische O/W-Emulsion (35,0 % W-Gh.)
hergestellt durch schrittweise Öl- und Tensid-Zugabe zu einer O/W-Emulsion (50 w-% Wasser, 3,5 w-% $C_{11}EO_8$), die zuvor durch Phaseninversion hergestellt wurde. (Abbildung 4.40) Leitfähigkeit $34,8 \mu S/cm$
Zusammensetzung [w-%]: $C_{11}EO_8$ -Tensid 4,6; Silikon-Öl 60,4; Wasser 35,0

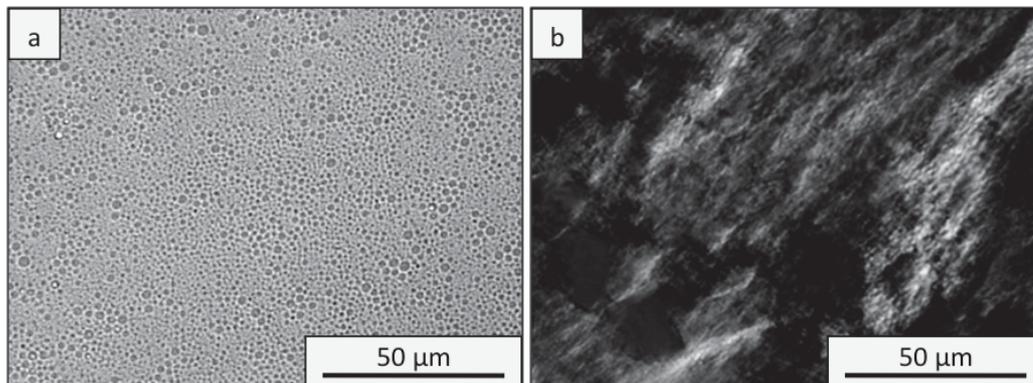


Abbildung 4.42 Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) W/O-Emulsion (10,0 % W.-Gh.) hergestellt durch schrittweise Öl- und Tensid-Zugabe zu einer O/W-Emulsion (50 w-% Wasser, 3,5 w-% C₁₁EO₈), die zuvor durch Phaseninversion hergestellt wurde. Leitfähigkeit 32,1 µS/cm
Zusammensetzung [w-%]: C₁₁EO₈-Tensid 6,3; Silikon-Öl 83,7; Wasser 10,0

Insgesamt zeigte sich, dass eine Hysterese in Bezug auf die Catastrophic Phase Inversion unter den gegebenen Bedingungen nicht statt fand. Das lag zum einen daran, dass das System nicht bestrebt war, eine Phaseninversion von bevorzugter (O/W) zu nicht-bevorzugter (W/O) Morphologie (Kapitel 4.2.3.2) zu durchlaufen, zum anderen wurden die Öl-Tropfen in der wässrigen Phase gut stabilisiert durch den umgebenden lyotropen Flüssigkristall.

Brooks und Richmond begründeten die Tatsache, dass in SOW-Systemen keine Hysterese möglich ist, damit, dass eine stabile Emulsion dann ausgebildet wird, wenn die Mizellen enthaltende Phase kontinuierlich ist³⁸.

Folglich ist in einem System eine O/W-Emulsion stabil, wenn sich Tensid-Mizellen in der wässrigen Phase bilden. Eine aus dem gleichen System gebildete W/O-Emulsion hingegen ist instabil. In einem solchen System, welches dem Winsor-Typ 1 (Kapitel 2.4) entspricht, ist demnach eine Catastrophic Inversion von W/O nach O/W möglich. Eine Catastrophic Inversion von O/W nach W/O würde jedoch zu einer multiplen O/W/O-Emulsion führen, da das System bestrebt ist, die O/W-Emulsion zumindest partiell zu erhalten.

³⁸ Vgl. Brooks, Richmond 1991

4.3.3.3 Scherbelastung

Zur Bestimmung der Stabilität gegen Phasen-Separation der durch Phaseninversion hergestellten Emulsionen wurden die Emulsionen, die mit einer Tensidanfangskonzentration von 7,0 w-% hergestellt wurden, einem Zentrifugalkraftfeld ausgesetzt. Dafür wurden Proben von Emulsionen mit unterschiedlichen Wasser-Gehalten für 24 Stunden bei 4.000 U/min zentrifugiert.

Der Zustand der zentrifugierten Proben wurde zum einen visuell beurteilt, zum anderen wurden die Volumenanteile der nach der Zentrifugation vorhandenen Phasen bestimmt und diese unter dem Mikroskop analysiert.

Im Folgenden werden als repräsentative Beispiele einige Emulsionen mit $C_{13}EO_8$ -Tensid angeführt. Die Resultate mit den anderen eingesetzten wasserlöslichen Tensiden fielen in derselben Weise mit entsprechend veränderten Volumenverhältnissen aus.

Die W/O-Emulsionen vor der Phaseninversion trennten sich in zwei Phasen auf. Wasser und Öl wurden vollständig voneinander separiert. Die W/O-Emulsionen vor der Phasenumkehr sind also sehr instabil. Die O/W-Emulsionen, die durch Phaseninversion hergestellt wurden, trennten sich hingegen nicht auf. Es fand lediglich ein Aufrahmen statt. (Kapitel 2.2) Die Emulsions-Phase wurde aufkonzentriert, darunter lag die überschüssige wässrige Phase. (Abbildung 4.43)

Im Anschluss an die volumetrische Bestimmung der Phasenanteile nach der Zentrifugation wurde die Wasserkonzentration der aufkonzentrierten Emulsionen berechnet unter der Annahme, dass die gesamte Tensid-Menge in der wässrigen Phase gelöst war. Der minimale Wasser-Gehalt der durch Phasenumkehr hergestellten Emulsionen mit $C_{13}EO_8$ ($c(T.Anf) = 7,0$ w-%) lag bei 23 w-%, was annähernd der Wasserkonzentration im Moment der Phasen-Inversion entspricht, welche bei $26,25 \pm 1,25$ w-% lag. (Tabelle 4.8)

Auch unter dem Mikroskop war deutlich erkennbar, dass durch die Zentrifugation die O/W-Emulsionen nicht zerstört wurden, sondern lediglich aufkonzentriert. Die Tröpfchen wurden so dicht aneinander gepresst, dass sich teilweise „schaumartige“ Strukturen ausgebildet hatten. Selbst dann blieben die Tröpfchen jedoch stabil. (Abbildung 4.44)

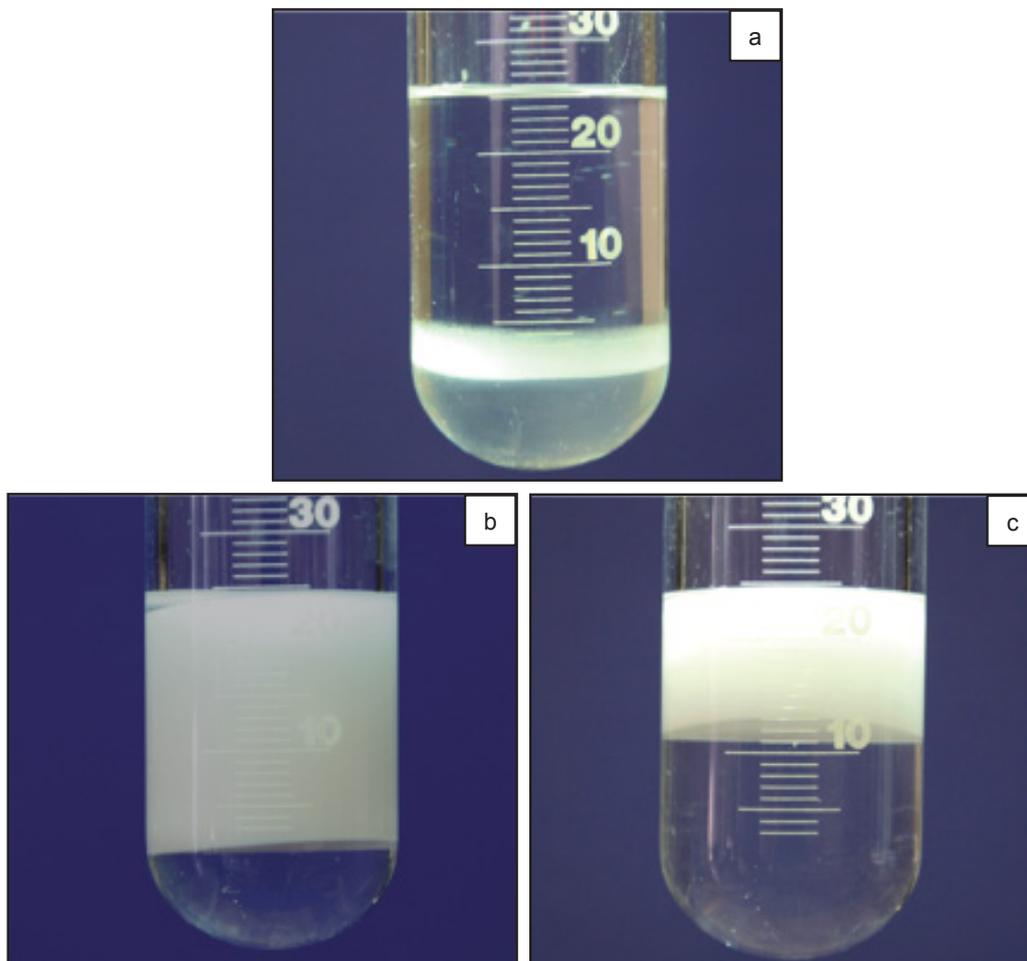


Abbildung 4.43 Emulsionen mit unterschiedlichen Wasser-Gehalten nach der Zentrifugation

Emulsionen mit $C_{13}EO_8$ -Tensid wurden durch Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion ($c(T.Anf) = 7,0$ w-%) hergestellt.

a) Wasserkonzentration der W/O-Emulsion vor der Zentrifugation: 25,0 w-%, Emulsion kurz vor der Phaseninversion

b) Wasserkonzentration der O/W-Emulsion vor der Zentrifugation: 27,5 w-%, Emulsion kurz nach der Phaseninversion

c) Wasserkonzentration der O/W-Emulsion vor der Zentrifugation: 60,0 w-%, Emulsion nach der Phaseninversion und Verdünnung

Tabelle 4.8 Verteilung der Phasen in den Emulsionen vor und nach Zentrifugation

Zusammensetzung Emulsion [w-%]			Phasen-Verteilung nach Zentrifugation [vol-%]			c(W) konz. Emulsion [w-%]
O	S	W	O	Em	W	
74,4	5,6	20,0	76	--	24	--
65,1	4,9	30,0	--	88	12	23
37,2	2,8	60,0	--	48	52	23

O: Öl; S: Tensid; W: Wasser; Em: Emulsion

c(W) konz. Emulsion: Theoretische Wasserkonzentration der durch Zentrifugation aufkonzentrierten Emulsions-Phase

vol-% und w-% werden gleichgesetzt, da die Dichte der Siliconöl-Mischung mit $\rho = 0,967 \text{ g/cm}^3$ ungefähr bei 1 g/cm^3 lag.

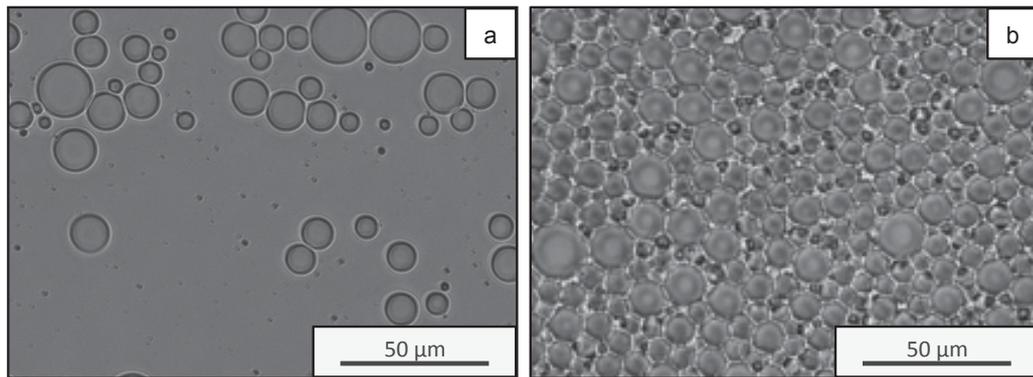


Abbildung 4.44 Mikroskopische O/W-Emulsion (a) vor und (b) nach der Zentrifugation

Die Emulsion mit $C_{13}EO_8$ -Tensid ($c(T.Anf) = 7,0 \text{ w-%}$) wurde durch Phaseninversion hergestellt, verdünnt und zentrifugiert. Die Wasserkonzentration der O/W-Emulsion vor der Zentrifugation betrug 60 w-% .

Diese Ergebnisse sind ein weiterer Hinweis darauf, dass durch die Phaseninversion Emulsionen gebildet werden, die sehr stabil sind, erstens gegen das Einwirken von Scherkräften und zweitens gegen Verdünnung mit Wasser.

4.3.4 Einfluss der Temperatur

Alle bisher beschriebenen Versuche fanden bei Raumtemperatur (298 K) statt. Der Einfluss der Temperatur auf die Systeme spielte also keine Rolle. Im Folgenden soll die Bedeutung der Temperatur im Zusammenhang mit Phaseninversionen in den eingesetzten Tensid-Öl-Wasser-Systemen exemplarisch für ein System mit $C_{11}EO_{11}$ -Tensid herausgestellt werden.

4.3.4.1 PIT-Methode

Es wurde vermutet, dass für ein ternäres Tensid-Öl-Wasser-System aus 17,50 w-% $C_{11}EO_{11}$ -Tensid, 41,25 w-% Silikonöl-Mischung und 41,25 w-% Wasser die PIT-Methode angewandt werden kann, um feinteilige Emulsionen herzustellen.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde das ternäre System bei Raumtemperatur (298 K) voremulgiert durch Rühren (500 U/min), so dass sich eine O/W-Emulsion bildete. Im Anschluss daran wurde unter weiterem Rühren die Temperatur des Systems erhöht bis 368 K, also bis knapp unter den Siedepunkt des Wassers.

Die erwartete Phasenumkehr blieb jedoch aus. Vermutlich besitzt das Silikonöl eine zu hohe Polarität, so dass unter diesen Bedingungen keine Phaseninversion induziert wird.

4.3.4.2 Catastrophic Inversion bei erhöhter Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Catastrophic Inversion zu analysieren wurde unter Rühren zu einer Vormischung aus 17,5 w-% $C_{11}EO_{11}$ -Tensid und 82,5 w-% Silikonöl bei 318 K (45 °C) Wasser kontinuierlich Wasser zugegeben. Wie auch im Fall der ungeschützten Emulsion musste die Morphologie der Emulsion in situ bestimmt werden. Die äußere Phase wurde also mittels Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. (Abbildung 4.45)

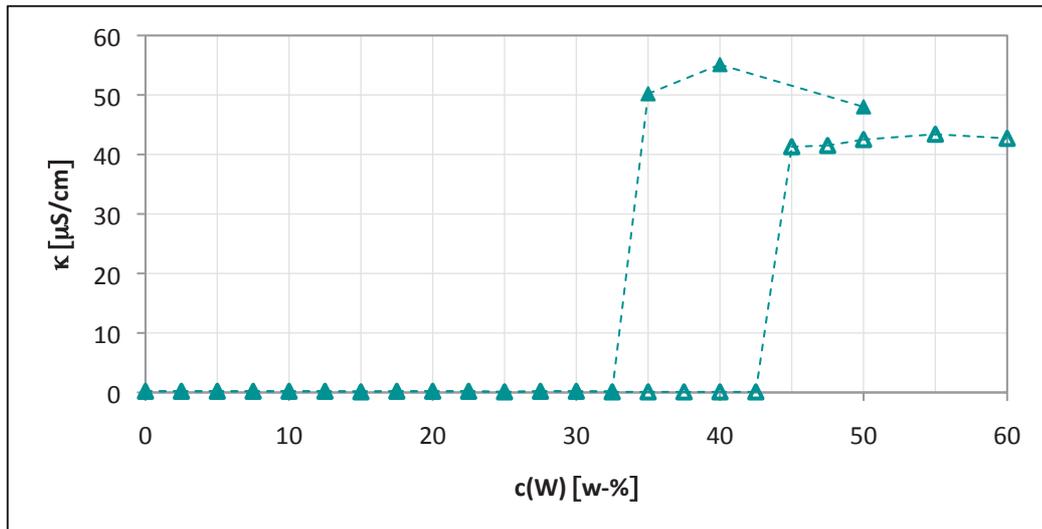


Abbildung 4.45 Leitfähigkeitskurve zur Bestimmung der Lage der Phaseninversion bei erhöhter Temperatur

Die elektrische Leitfähigkeit κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$] wurde während der Wasserzugabe bei unterschiedlichen Temperaturen zu T/O-Emulsionen mit 17,5 w-% $\text{C}_{11}\text{EO}_{11}$ -Tensid bestimmt und gegen den Wasser-Gehalt der Emulsion W-Gh [w-%] aufgetragen. Die sprunghaften Anstiege der Leitfähigkeit zeigen die Phaseninversionen von einer W/O-Emulsion zu einer O/W-Emulsion.

▲ Raumtemperatur (298 K) △ erhöhte Temperatur (318 K, 45 °C)

Die Lage der Phasenumkehr bei erhöhter Temperatur ergab sich aus dem sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit bei einer Wasserkonzentration von 42,5-45,0 w-%. Der Emulsions-Inversions-Punkt (EIP, Kapitel 2.5.2, Gleichung 2.10) der ternären $\text{C}_{11}\text{EO}_{11}$ -Tensid-Silikonöl-Wasser-Emulsion mit einer Tensidanfangskonzentration von 17,5 w-% lag folglich bei 1,1 und somit wesentlich höher als der EIP während der Phasenumkehr bei Raumtemperatur im gleichen System. Vergleichbar ist der EIP des $\text{C}_{11}\text{EO}_{11}$ -Systems bei 318 K mit dem EIP des C_{11}EO_3 -Systems bei Raumtemperatur. Dieser lag bei 1,0.

Bedingt durch die erhöhte Temperatur war das $\text{C}_{11}\text{EO}_{11}$ -Tensid schlechter wasserlöslich, denn mit steigender Temperatur sinkt die Hydratisierung der EO-Gruppen. Das führt dazu, dass sich das $\text{C}_{11}\text{EO}_{11}$ -Tensid bei 318 K hydrophober verhält als bei 298 K.

4.3.5 Vergleich: Phaseninversion und konventionelles Emulgieren

In der Literatur wird mehrfach postuliert, dass durch Catastrophic Inversion auch dann Emulsionen hergestellt werden können, wenn das konventionelle Emulgieren nicht möglich ist. Für das Praxissystem mit einem $C_{13}EO_8$ -Tensid hatte sich bereits in der Vergangenheit gezeigt, dass eine Emulsionsbildung durch Dispergieren von Tensid, Öl und Wasser nicht möglich ist.

Um zu überprüfen, welche Unterschiede zwischen der konventionellen Emulsionsbildung und der durch Catastrophic Inversion bestehen, wurden auch konventionelle Emulsionen hergestellt und charakterisiert. Für das konventionelle Emulgieren wurden Wasser, Tensid und Öl übereinander geschichtet und für 24 Stunden zum Equilibrieren belassen. Danach wurden die Substanzen dispergiert (1000 U/min; 15 min).

4.3.5.1 Morphologie der Emulsionen

Es wurden Emulsionen konventionell hergestellt mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen, die in ihren Zusammensetzungen den Emulsionen entsprachen, die sich im Verlauf der Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion mit einer Tensidanfangskonzentration von 17,5 w-% bildeten. Danach wurde deren Morphologie untersucht. Unter dem Mikroskop wurde sichtbar, dass sich einfache Emulsionen gebildet hatten. Die äußere Phase wurde mittels Leitfähigkeitsmessungen bestimmt.

Mittels Leitfähigkeitsmessungen zeigte sich, dass konventionell hergestellte Emulsionen bereits bei niedrigeren Wasserkonzentrationen O/W-Emulsionen ausbilden. Die Fähigkeit von W/O-Emulsionen, Wasser zu emulgieren, ist für die Emulsionen, die durch kontinuierliche Wasserzugabe hergestellt werden, größer. (Abbildung 4.46)

Die einzige Ausnahme bildeten die Emulsionen mit $C_{13}EO_5$ -Tensid. In dem Fall liegen die konventionell hergestellten Emulsionen auch bei höheren Wassergehalten noch als W/O-Emulsionen vor als die durch Phaseninversion hergestellten. Mögliche Gründe für diese Abweichung könnten die langsamere Stabilisierung von Ober- und Grenzflächen durch das $C_{13}EO_5$ sein, die höhere kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) oder auch das Auf-

treten einer kubischen Phase im binären Tensid-Öl-System, was für keines der anderen untersuchten Tensid zutrifft.

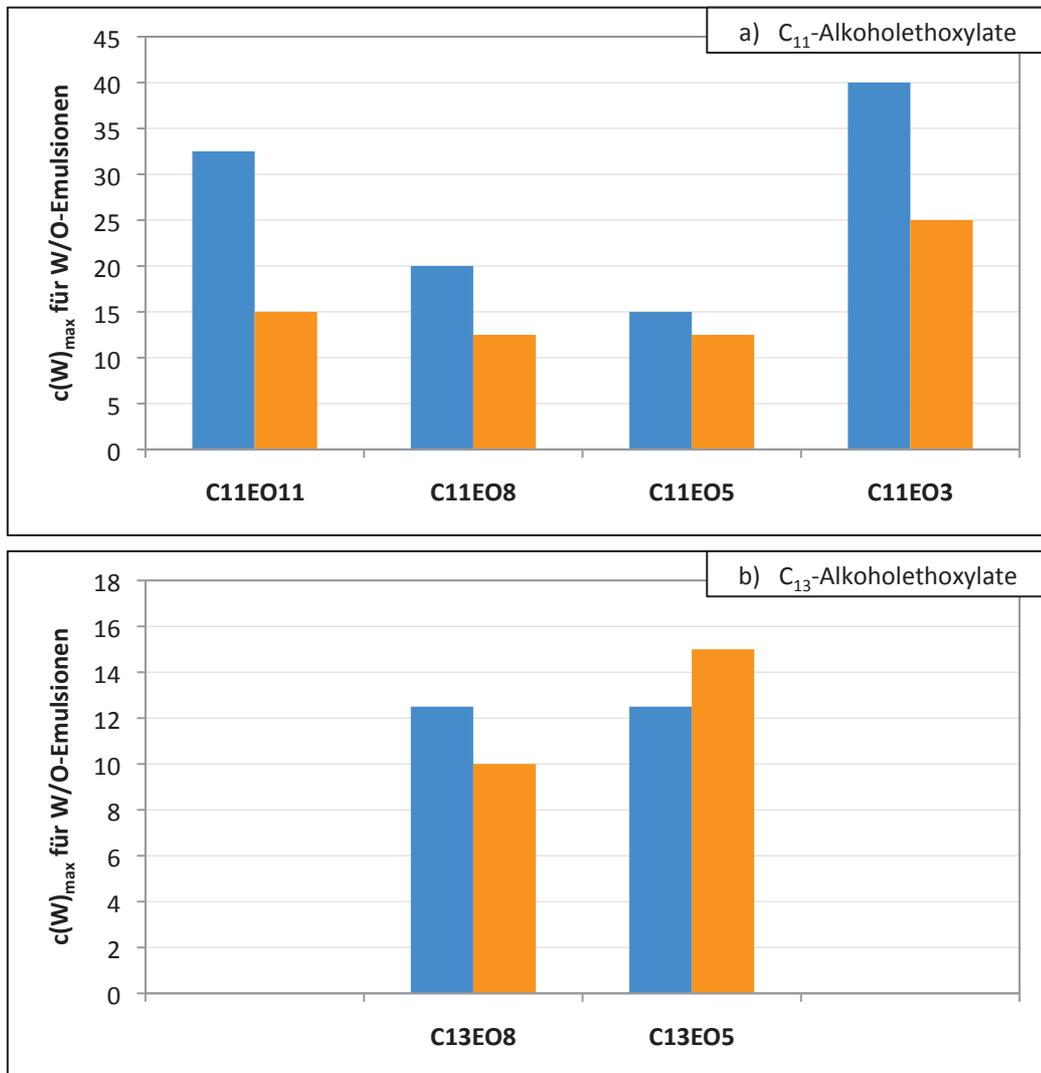


Abbildung 4.46 Wasseraufnahmekapazität der Öl-Phase an emulgiertem Wasser

Die Emulsionen wurden durch Phaseninversion ■ beziehungsweise konventionell also durch mechanisches Emulgieren ■ hergestellt. Die maximale Wasserkonzentration bei der noch eine W/O-Emulsion entsteht $c(W)_{\max}$ wurde für die verschieden hergestellten Emulsionen bestimmt.

4.3.5.2 Teilchengrößen

Es wurden O/W-Emulsionen hergestellt, die die gleiche Zusammensetzung hatten wie die Emulsionen mit einer Tensidanfangskonzentration von 17,5 w-% und 50,0 w-% Wasser, die durch Catastrophic Inversion hergestellt wurden.

Die Teilchengrößenkurven der konventionell hergestellten Emulsionen waren im Gegensatz zu den durch Catastrophic Inversion hergestellten monomodal.

Mit C₁₁EO₁₁-Alkoholethoxylat war eine Teilchengrößenbestimmung nicht möglich. Unter dem Mikroskop zeigte sich, dass das Öl nicht vollständig emulgiert wurde. Neben einigen Öl-Tropfen mit einer Größe von wenigen µm, also in der gleichen Größenordnung wie die Tropfen in der durch Catastrophic Inversion hergestellten Emulsion, waren große Öl-Areale von einigen 100 µm sichtbar.

Die O/W-Emulsionen mit den anderen wasserlöslichen Tensiden waren in der gleichen Größenordnung wie die Tropfen der durch Catastrophic Inversion hergestellten Emulsionen. Insgesamt waren die konventionell hergestellten Emulsionen erwartungsgemäß etwas größer als die durch Phaseninversion hergestellten. (Tabelle 4.9)

Tabelle 4.9 **Tropfengrößen von O/W-Emulsionen gleicher Zusammensetzung nach unterschiedlicher Herstellung**

Tensid	nach Phaseninversion	konventionell
C ₁₁ EO ₁₁	7,377	n.b.
C ₁₁ EO ₈	3,537	4,193
C ₁₁ EO ₅	1,124	2,072
C ₁₃ EO ₈	1,087	2,750
C ₁₃ EO ₅	2,383	2,981

Angaben der mittleren Tropfengröße in µm

n.b.: nicht bestimmbar

4.4 Fazit

4.4.1 Vorschlag für den Mechanismus der Catastrophic Phase Inversion

Aus den vorliegenden Ergebnissen wurde ein Vorschlag für den Mechanismus der Phaseninversion abgeleitet.

4.4.1.1 Wasserlösliche Tenside

1. Tensid-in-Öl-Emulsion oder -Dispersion – T/O

Das Tensid wird in der Öl-Phase emulgiert, dabei bildet sich je nach Aggregatzustand des Tensids eine Tensid-in-Öl-Emulsion oder -Dispersion aus.

2. Wasser-in-Öl-Emulsion – W/O

In die Tensid-Tropfen wird Wasser integriert. Es bilden sich also inverse Tensid-Mizellen, in die sich das Wasser weiter eingelagert. Dadurch quellen diese auf. Es handelt sich nun um eine Wasser-in-Öl-Emulsion.

3. Flüssigkristalle-in-Öl – L_{α}/O , H/O, N/O

Weiteres Aufquellen der inversen Tensid-Mizellen bewirkt, dass diese in lyotrope Flüssigkristalle übergehen. Gemäß des jeweiligen Phasen-Verhaltens des Tensids in Wasser bilden sich lamellare, hexagonale und/oder nematische Domänen im Öl aus.

4. Multiple Emulsion – O/W/O

In die Tensid-Wasser-Phase werden Öl-Tröpfchen eingelagert, die sich aus der kontinuierlichen Öl-Phase abspalten. Je nach Tensid-Struktur und Konzentration können sich die multiplen Strukturen entweder vor, während oder nach dem Auftreten der flüssigkristallinen Phase anfangen zu bilden.

Weitere Wasser-Zugabe bewirkt, dass die flüssigkristalline Phase in eine mizellare Phase übergeht. Die Mizellen quellen auf, und es werden weitere Öl-Tröpfchen darin eingeschlossen. Es bilden sich multiple Öl-in-Wasser-in-Öl-Emulsionen.

5. Phaseninversion – Öl-in-Wasser-Emulsion – O/W

Die Wasser-Tensid-Strukturen brechen auf, und die inneren Öl-Tröpfchen werden freigesetzt und teilweise feiner emulgiert. Gleichzeitig wird die äußere Öl-Phase emulgiert.

Aus der Phaseninversion resultiert eine simple Öl-in-Wasser-Emulsion.

4.4.1.2 Wasserunlösliches Tensid

1. Tensid-in-Öl-Emulsion oder -Dispersion – T/O

Das Tensid wird in der Öl-Phase emulgiert, dabei bildet sich eine relativ feinteilige Tensid-in-Öl-Emulsion aus.

2. Wasser-in-Öl-Emulsion – W/O

In die Tensid-Tropfen wird Wasser integriert. Es bilden sich also inverse Tensid-Mizellen, in die sich das Wasser weiter einlagert. Dadurch quellen diese auf. Es handelt sich nun um eine Wasser-in-Öl-Emulsion.

3. Flüssigkristalle-in-Öl – L_{α} /O

Weiteres Aufquellen der inversen Tensid-Mizellen bewirkt, dass diese in lyotrope Flüssigkristalle übergehen. Im Fall des in dieser Arbeit untersuchten Tensids bildeten sich lamellare Strukturen aus.

4. Phaseninversion – Multiple Emulsion – W/O/W

Der Wassergehalt ist zu groß um vollständig in der Öl-Phase emulgiert zu werden. Die Öl-Phase wird daher in der wässrigen Phase emulgiert. Die ursprüngliche W/O-Emulsion bleibt zumindest partiell erhalten und es bildet sich durch die Phaseninversion eine multiple Wasser-in-Öl-in-Wasser-Emulsion.

4.4.1.3 Vergleich mit der Literatur

Salager beschrieb in seinen Arbeiten ähnliche Mechanismen wie die hier vorgestellten. Die sich anfänglich ausbildenden T/O-Emulsionen erwähnte

er jedoch nicht³⁹. Das Ausbilden von flüssigkristallinen Strukturen in den Wasser-Tropfen der W/O- oder O/W/O-Emulsionen wurde bisher noch nicht nachgewiesen. Rouviere et al. untersuchten ternäre SOW-Systeme (Tensid-Öl-Wasser), deren binäre SW-Randsysteme (Tensid-Wasser) flüssigkristalline Phasen bildeten. Dazu gaben sie verschiedene Öle zu vordispersierten flüssigkristallinen SW-Systemen. Bestand die Öl-Phase aus Alkanen, so wurde das Öl in den Flüssigkristall eingelagert. Silikonöl-Zugabe zum Flüssigkristall hingegen bewirkte, dass die flüssigkristalline Phase im Öl dispergiert wurde⁴⁰.

Forigiarini et al. untersuchten die Herstellung von Nanoemulsionen mittels Phaseninversion an SOW-Systemen mit Dekan als Öl-Phase. Zwar vermuteten sie, dass flüssigkristalline Phasen einen Einfluss auf die Tropfengröße der Emulsionen ausüben, sie folgerten allerdings lediglich aus dem Verhalten von sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen konventionell hergestellten Emulsionen, dass flüssigkristalline Strukturen bei gewissen Emulsionszusammensetzungen auftreten müssten⁴¹. Die Strukturen von Emulsionen, deren Phasen zum Equilibrieren belassen wurden, entsprechen jedoch nicht unbedingt den Strukturen von Emulsionen, welche durch Veränderung der Volumenverhältnisse hergestellt wurden. (Kapitel 4.3.5)

Die Bildung multipler Emulsionen findet bei der Herstellung von Emulsionen mittels Phaseninversion immer dann statt, wenn die Systeme sich aus volumetrischen Gründen in ihrer nicht-bevorzugten Morphologie (Kapitel 4.3.2.3) befinden müssten, was letztlich auf die spontane Krümmung (Kapitel 4.4.4.4.2) der Öl-Wasser-Grenzfläche zurückführbar ist. Ein Tensid-Öl-Wasser-System mit einem wasserlöslichen Tensid bildet bevorzugt O/W-Emulsionen aus, weil die spontane Krümmung in Richtung O-Phase (ölige) statt findet. Das bedeutet, dass sich vor der Phaseninversion, wenn sich eine W/O-Emulsion ausbilden muss, weil die W-Phase (wässrige) ein zu geringes Volumen besitzt, um das Öl zu emulgieren, zumindest ein Teil des Öls gemäß der bevorzugten Morphologie eine innere O/W-Emulsion entwickelt. Für wasserunlösliche Tenside ist dieser Fall nach der Phaseninversion gegeben⁴².

³⁹ Vgl. u.a. Salager 2006

⁴⁰ Vgl. Rouviere et al. 1989

⁴¹ Vgl. Forigiarini et al. 2001

⁴² Vgl. Salager 2006

4.4.2 Mechanismen der Tropfenbildung

4.4.2.1 Generelle Erläuterungen

Aus dem Mechanismus der Catastrophic Phase Inversion (Kapitel 4.4.1) geht bereits hervor, dass in der hergestellten O/W-Emulsion Tropfen mit unterschiedlicher Historie existieren. Je nach Entstehung können die Tropfen unterschiedliche Größen annehmen, so dass sich für die meisten Emulsionen eine mehrmodale Partikelgrößenverteilung ergibt. (Anhang)

Die Strukturuntersuchungen zum Mechanismus der Phaseninversion haben gezeigt, dass die Öl-Tröpfchen in der O/W-Emulsion auf unterschiedliche Weise entstehen können.

- Die vor der Phaseninversion gebildeten Öl-Tröpfchen, die in den Wasser-Tropfen eingeschlossen werden, bleiben stabil.
- Die vor der Phaseninversion gebildeten Öl-Tröpfchen, die in den Wasser-Tropfen eingeschlossen werden, werden während der Phaseninversion weiter aufgebrochen.
- Die ursprünglich kontinuierliche Öl-Phase wird in der neuen kontinuierlichen Wasser-Phase dispergiert im Moment der Phaseninversion.

In Hinsicht auf die Größe bestehen die größten Differenzen wohl zwischen den Tropfen, die vor der Phaseninversion gebildet werden und denen, die sich im Moment der Phaseninversion aus der kontinuierlichen Phase bilden.

Desweiteren können die wässrigen Areale, in denen sich Öl-Tröpfchen vor der Phaseninversion bilden durch Einschluss von Öl aus der kontinuierlichen Phase, ein unterschiedliches Phasen-Verhalten aufweisen:

- mizellar bei sehr hohen und niedrigen Tensid-Konzentrationen
- flüssigkristalline Strukturen bei mittleren Tensid-Konzentrationen

Bilden sich die Öl-Tröpfchen vor der Phaseninversion in mizellaren Wasser-Tropfen aus, so wird die Größe der Öl-Tröpfchen davon abhängen, wie hoch das Stabilisierungsvermögen der Tenside für die Öl-Wasser-Grenzfläche ist.

Werden die Öl-Tröpfchen vor der Phaseninversion jedoch in Wasserdomänen eingeschlossen, die eine flüssigkristalline Struktur besitzen, so werden die Tröpfchen besonders stabilisiert und Koaleszenz sowie anderweitiges Tropfenwachstum verhindert. Insbesondere lamellare Emulgatorschichten

sollten eine feine Dispergierung der Öl-Tröpfchen ermöglichen. (Analogie PIT-Methode, Kapitel 2.5.1)

Die Bildung der Öl-Tropfen während der Phaseninversion aus der kontinuierlichen Phase ist ebenfalls abhängig vom Zustand der wässrigen Phase zum Zeitpunkt der Inversion. Findet die Catastrophic Inversion statt, während die wässrige Phase als lamellarer Flüssigkristall vorliegt, so werden die gebildeten Tröpfchen sehr gut stabilisiert und sind von kleiner Größe. Findet die Phaseninversion jedoch statt, während die wässrige Phase in mizellarer Form vorliegt, so sind die gebildeten Öl-Tropfen wesentlich größer. Die Tropfengröße ist dann abhängig von der Tensidkonzentration und dem Grenzflächen-Stabilisierungsvermögen. Es zeigte sich sehr deutlich, dass die Größe der Teilchen in solchen Fällen mit der statischen Grenzflächenspannung korreliert.

Die Bildung von Öl-Tröpfchen durch einen Aufbruch von grobdispersen Öl-Tropfen, die sich vor der Phaseninversion in den Wasser-Tropfen gebildet haben, während der Phaseninversion, verhält sich mehr oder weniger intermediär zu den beiden anderen Mechanismen. Die Partikelgrößen der gebildeten Tropfen sollten also entweder zwischen denen der beiden anderen Mechanismen liegen, oder mit einem der beiden zusammenfallen.

4.4.2.2 Systeme mit niedrigen Tensidkonzentrationen

Konkret bedeutet das nun, dass die O/W-Emulsionen, die mit niedrigeren Tensid-Konzentrationen (Tensidanfangskonzentration = 7,0 w-%) hergestellt wurden, größere Öl-Tropfen beinhalten, zum einen, weil das Auftreten von flüssigkristallinen Strukturen bei wesentlich niedrigeren Wasserkonzentrationen als während der Phaseninversion von eher geringer Bedeutung war, zum anderen, weil die Stabilisierung der neu gebildeten Grenzflächen, insbesondere während der Phaseninversion nicht so effizient möglich war.

Die O/W-Emulsionen, die durch Catastrophic Inversion aus einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% Tensidgehalt hervorgegangen sind, hatten eine bimodale Verteilungskurve, mit Ausnahme der Emulsion, die C₁₁EO₁₁-Tensid enthielt. Hier zeigten sich drei Peaks in der Verteilungskurve. (Anhang)

Der Peak für die O-Tröpfchen, die sich bereits vor der Phaseninversion gebildet hatten, lag jeweils bei ca. 3 µm. Die Größenunterschiede bedingt

durch veränderte Tensid-Strukturen waren in diesem Fall marginal. Deutlich erkennbare Unterschiede zeigte jedoch der Peak für die O-Tropfen, die sich während der Phaseninversion aus der kontinuierlichen Phase gebildet hatten.

Für die hydrophoberen Tenside $C_{11}EO_5$, $C_{13}EO_8$ und $C_{13}EO_5$ waren die Emulsions-Tropfen, die sich aus der kontinuierlichen Phase gebildet hatten, im Schnitt $\leq 10 \mu\text{m}$. Für diese Tenside zeigte sich in den Versuchen zur Stabilisierung von Ober- und Grenzflächen das höchste Stabilsierungsvermögen im Gleichgewicht. Die Unterschiede zwischen den Tensiden waren eher gering.

Das hydrophilere $C_{11}EO_8$ -Tensid stabilisiert im Vergleich dazu sowohl die O-W-Grenzfläche als auch die Wasser-Oberfläche schlechter. Die minimal erreichbare Grenzflächenspannung, zum Beispiel, ist um einen Faktor von ca. 1,5 erhöht. Und auch die Öl-Tropfen, die sich während der Phaseninversion gebildet haben, sind durchschnittlich doppelt so groß, also ca. $20 \mu\text{m}$.

Das Verhalten des $C_{11}EO_{11}$ -Tensids weicht noch deutlicher von dem der anderen Tenside ab. Die minimal erreichbaren Oberflächen- und Grenzflächenspannungen sind wesentlich höher. Für die Tropfen, die sich während der Phaseninversion aus der kontinuierlichen O-Phase bilden, bedeutet das geringere Stabilisierungsvermögen wiederum eine wesentliche Zunahme an Größe auf durchschnittlich ca. $45 \mu\text{m}$.

Die Kinetik der Tensidadsorption scheint überraschenderweise keinen Einfluss auf die Bildung der Öl-Tropfen aus der ursprünglich kontinuierlichen Phase während der Inversion auszuüben, da ansonsten die Emulsionen mit $C_{13}EO_5$ als Tensid größere Teilchen aufweisen müssten als alle anderen Emulsionen.

Für das $C_{11}EO_{11}$ -Tensid existiert ein zusätzlicher Peak bei einer Teilchengröße von ca. $15 \mu\text{m}$, der durch das Weiteremulgieren der grobdispersen Öl-Tropfen, die sich vor der Phaseninversion in den Wasser-Tropfen gebildet haben, hervorgerufen wurde und nicht wie im Fall der anderen Tenside mit dem Peak der Öl-Tröpfchen zusammenfällt, welche von vorneherein sehr kleinteilig waren.

4.4.2.3 Systeme mit mittleren Tensidkonzentrationen

Die O/W-Emulsionen, die mit mittleren Tensid-Konzentrationen (Tensidanzfangskonzentration = 17,5 w-%) hergestellt wurden, wurden teilweise bereits maßgeblich durch das Phasen-Verhalten der eingesetzten Tenside beeinflusst. Während die Partikelgrößenverteilungskurve für das C₁₁EO₁₁- und das C₁₁EO₈-Tensid ein Erscheinungsbild hat, das dem der Emulsionen mit niedrigen Tensid-Konzentrationen (c_{T,Anf} = 7,0 w-%) ähnelt, so weicht das Verteilungsmuster für die Tenside C₁₃EO₈, C₁₁EO₅ und C₁₃EO₅ vollständig davon ab. (Anhang) Die Phaseninversion der Tensid-Öl-Wasser-Systeme, die eines der zuletzt aufgeführten Tenside enthalten, findet in einem Bereich statt, in dem die wässrige Phase in lamellarer Form vorliegt.

Die O/W-Emulsion, die durch Catastrophic Inversion aus einer T/O-Emulsion mit 17,5 w-% C₁₁EO₁₁-Tensid hervorgegangen ist, hatte eine bimodale Verteilungskurve. Die Öl-Tröpfchen, die sich vor der Phaseninversion gebildet hatten, besaßen, wie im Fall der Emulsion mit niedriger Tensid-Konzentration (c_{T,Anf} = 7,0 w-%), eine durchschnittliche Größe von ca. 3 µm. Das C₁₁EO₁₁-Tensid bildet als einziges der eingesetzten Tenside in wässriger Lösung keine lamellaren Strukturen aus, und die Phaseninversion findet in einem Bereich statt, der weit entfernt von der hexagonalen Phase liegt. Der Einfluss durch die flüssigkristalline Phase ist also quasi nicht vorhanden. Die Öl-Tropfen die während der Phaseninversion aus der ursprünglichen kontinuierlichen Phase gebildet wurden, wurden durch die höhere Tensidkonzentration schneller und besser stabilisiert und waren mit einer durchschnittlichen Größe von ca. 10 µm wesentlich kleiner.

Die O/W-Emulsion, die durch Catastrophic Inversion aus einer T/O-Emulsion mit 17,5 w-% C₁₁EO₈-Tensid hervorgegangen ist, hatte ebenfalls eine bimodale Verteilungskurve. Die ausgebildeten Öl-Tropfen waren jedoch wesentlich kleiner. Die Öl-Tröpfchen die sich vor der Phaseninversion in den Wasser-Domänen ausgebildet hatten, wurden offensichtlich durch das Auftreten von flüssigkristallinen Phasen gut stabilisiert. Die Phaseninversion trat zwar auch außerhalb des flüssigkristallinen Bereichs auf, die Öl-Tröpfchen aus den Wasser-Bereichen waren jedoch im Schnitt nur ca. 1 µm groß. Der Peak für die O-Tropfen, die sich aus der ursprünglichen kontinuierlichen Phase gebildet haben, war, wie auch im Fall von C₁₁EO₁₁, zu kleineren Partikelgrößen von durchschnittliche ca. 4 µm verschoben.

Die Phaseninversion von Tensid-Öl-Wasser-Systemen, die aus einer T/O-Emulsion mit 17,5 w-% Tensidgehalt hergestellt wurden und die Tenside $C_{13}EO_8$, $C_{11}EO_5$ oder $C_{13}EO_5$ enthielten, fand in dem Bereich statt, in dem vor und auch noch während der Phaseninversion die wässrige Phase von lamellarer Struktur war. Die O/W-Emulsionen zeigten alle fünf Peaks im Partikelgrößenverteilungsdiagramm bei ca. 0,3 μm , 0,5 μm , 1 μm , 2 μm und 4 μm . Die unterschiedlichen Teilchen sind nicht eindeutig einem Mechanismus zuzuordnen. Offensichtlich ist jedoch, dass ausschließlich das Phasenverhalten, also das Auftreten der lamellaren Struktur in der wässrigen Phase für die Stabilisierung der Teilchen verantwortlich ist.

4.4.2.4 Systeme mit hohen Tensidkonzentrationen

Eine ähnliche Situation ergibt sich für einige der nSOW-Systeme, die aus T/O-Emulsionen mit 35,0 w-% Tensidgehalt hergestellt wurden. Für die O/W-Emulsionen, die mit hohen Tensid-Konzentrationen (Tensidanzfangskonzentration = 35,0 w-%) hergestellt wurden, fand die Catastrophic Inversion während des Übergangs oder des Auftretens zum lamellaren Flüssigkristall in der W-Phase statt. Für die Systeme, die $C_{13}EO_8$, $C_{11}EO_5$ oder $C_{13}EO_5$ als Tensid enthielten, hatte die wässrige Phase zwar vor der Phaseninversion noch eine mizellare Struktur, unmittelbar nach der Phaseninversion jedoch eine lamellare. Das System mit $C_{11}EO_8$, zeigte vor und während der Phaseninversion lamellare Flüssigkristalle in der wässrigen Phase, wie das für die hydrophileren Tenside bereits bei der mittleren Tensidkonzentration ($c_{T,Anf} = 17,5 \text{ w-\%}$) der Fall war. Die O/W-Emulsionen mit den oben aufgeführten Tensiden zeigten das gleiche Partikelgrößenverteilungsmuster mit je fünf Peaks aufgrund der ausschließlichen Stabilisierung durch die lyotropen Flüssigkristalle. (Anhang)

Die einzige Ausnahme stellte das System mit dem $C_{11}EO_5$ -Tensid dar. In dem Fall traten vor der Phaseninversion keine multiplen Strukturen auf. Die Tröpfchen der O/W-Emulsion wurden also vollständig aus der ehemaligen kontinuierlichen O-Phase gebildet. Die Teilchengröße belief sich bei durchschnittlich ca. 1 μm . Vermutlich gilt auch für die anderen Systeme, deren Öltröpfchen durch lamellare Phasen stabilisiert wurden, dass die Gruppe der Teilchen mit einer Größen von 1 μm aus der ursprünglichen kontinuierlichen O-Phase hervorgegangen ist.

4.4.2.5 Vergleich mit der Literatur

Das Phänomen der mehrmodalen Tropfengrößenverteilungen nach einer Catastrophic Phase Inversion wurde bereits von Brooks und Richmond beschrieben⁴³. Ihre Versuche wurden durchgeführt, indem erst das Tensid in Wasser- und Öl-Phase gelöst wurde für eine konstante Tensidkonzentration während des gesamten Versuchs und dann unter Rühren die wässrige Phase stufenweise zur öligen Phase zugegeben wurde. Sie nahmen an, dass es maximal vier Peaks in der Teichengrößen-Verteilungskurve geben kann. Entsprechend gibt es vier Mechanismen, durch die diese Teilchen entstehen können.

i. Tensid Gel-Phasen Mikroemulsions Mechanismus

Bei niedrigen Wasser-Konzentrationen bilden sich „Tensid-Klumpen“ im Öl. In diesen „Klumpen“ wird Öl mikroemulsionsartig gebunden. Mit zunehmender Wasser-Konzentration bilden sich Wassertropfen, in denen sich die mikroemulsionsartige Gel-Phase löst. Dabei wird das Öl im Wasser freigesetzt und bildet sehr kleine Tröpfchen aus.

ii. Emulgierung durch Tropfen Oberflächen Mechanismus

Wenn die Wasser-Tropfen groß und deformierbar sind, können turbulente Wirbel dafür sorgen, dass ein Teil der Grenzfläche konkav in Richtung kontinuierlicher Öl-Phase gekrümmt wird, und die Öl-Phase das Wasser um sich „herum zieht“. Die Tropfengröße der so produzierten Tropfen soll dann der von konventionell hergestellten Emulsionen entsprechen.

iii. Lokaler Katastrophen Mechanismus

Öl-Tröpfchen bilden sich aus der kontinuierlichen Öl-Phase, die zwischen zwei Wasser-Tropfen „gefangen“ wird. Die Tropfen können wachsen, zum einen durch Koaleszenz unmittelbar nach ihrer Bildung zum anderen durch zusätzliche kontinuierliche Öl-Phase am Injektions-Punkt. Die Tropfen, die so produziert wurden, wachsen mit zunehmender Wasser-Menge.

iv. Catastrophic Inversions-Punkt Mechanismus

Öl-Tropfen bilden sich während der Phaseninversion aus der ursprünglichen kontinuierlichen Phase. Diese Tropfen sollen besonders groß sein.

⁴³ Vgl. Brooks, Richmond 1994

Bezugnehmend auf die strukturellen Beobachtungen aus dieser Arbeit, können diese Überlegungen nicht vollständig bestätigt werden. Der Mikroemulsions-Mechanismus (i) zum Beispiel wurde nicht beobachtet, die „Gel-Klumpen“ hingegen haben viele der Systeme gezeigt, es handelte sich dabei jedoch um tensidhaltige Wasser-Domänen mit flüssigkristalliner Struktur. Auch zeigte sich, dass die Öl-Tropfen, die sich während der Phaseninversion aus der kontinuierlichen Phase (iv) bilden, nicht besonders groß sein müssen.

Aus den Untersuchungen dieser Arbeit geht hervor, dass die Teilchengrößenverteilungen der durch Catastrophic Inversion hergestellten O/W-Emulsion je nach Struktur und Konzentration des eingesetzten Tensids eine unterschiedliche Anzahl an Peaks aufweisen kann.

4.4.3 Analogie zur PIT-Methode

Im Verlauf der experimentellen Arbeiten zeigten sich gewisse Parallelen zwischen der PIT-Methode und der Herstellung von Emulsionen durch Catastrophic Inversion. Zwar entstehen durch Catastrophic Inversion nicht unbedingt wesentlich feinteiligere O/W-Emulsionen im Vergleich zu konventionell hergestellten Emulsionen, wie im Fall der PIT-Methode, und die Catastrophic Inversion ist im Gegensatz zur PIT-Methode nicht reversibel, aber in beiden Fällen werden stabile Emulsionen erzeugt, auch dann, wenn konventionelles Emulgieren nicht oder nur bedingt möglich ist.

Die Stabilität von durch Phaseninversion hergestellten O/W-Emulsionen wird allem Anschein nach durch das Auftreten von flüssigkristallinen Phasen im Verlauf der Entstehung der Emulsionen erreicht. Die Vorgänge auf molekularer Basis sind in beiden Fällen noch nicht geklärt.

Vollmer et al. beschrieben in ihren Untersuchungen zur Entmischungsdynamik von Mikroemulsionen Oszillationen, die in Abhängigkeit der Temperatur bei konstanter Heizrate auftreten. Diese kaskadenartige Phasenseparation soll die Wahrscheinlichkeit der Koaleszenz beeinflussen⁴⁴.

Von Rybinski vermutet, dass während des PIT-Übergangs durch solche Strukturen die feine Tröpfchenstruktur erhalten bleibt, und eine weitere

⁴⁴ Vgl. Vollmer, Strey, Vollmer 1997

Zunahme der Tröpfchengröße auch nach dem Passieren des Mikroemulsionsbereichs, also im Zweiphasenbereich, nicht statt findet. Im weiteren Verlauf würden die Tröpfchen dann durch sich ausbildende Tensidschichten stabilisiert⁴⁵.

Für die Catastrophic Inversion ist denkbar, dass sich die von Vollmer et al. beschriebenen Strukturen in den flüssigkristallinen tensidhaltigen Wasserdomänen der multiplen Emulsionen vor der Phaseninversion ausbilden, und die Struktur um die inneren Öl-Tröpfchen auch nach dem Passieren des flüssigkristallinen Bereichs erhalten bleibt.

4.4.4 Molekulare Betrachtung

4.4.4.1 Öllöslichkeit der Tenside

Ein Vergleich der kritischen Mizellbildungskonzentrationen wässriger Tensidlösungen gegen Luft (cmc_{lg}) und gegen Silikonöl (cmc_{ll}) zeigt, dass die cmc_{ll} insgesamt bei höheren Konzentrationswerten lagen. Außerdem war die Abhängigkeit von der chemischen Struktur der Tenside genau gegenläufig. Offensichtlich spielt neben der eigentlichen Grenzflächenaktivität im Fall der ternären Tensid-Öl-Wasser-Systeme (SOW) auch die Löslichkeit der Tenside in der Öl-Phase eine große Rolle. (Tabelle 4.10, Abbildung 4.47)

Erwartungsgemäß sollte das $C_{11}EO_{11}$ -Tensid die geringste Öl-Löslichkeit besitzen. Ein Vergleich der cmc -Werte zeigt, dass diese für das binäre Tensid-Wasser- (SW) und das ternäre SOW-System in der gleichen Größenordnung liegen. Das $C_{11}EO_{11}$ -Tensid ist also nur sehr schwach im Silikonöl löslich. Alle anderen cmc -Werte unterscheiden sich für die jeweiligen Tenside um bis zu einer beziehungsweise zwei Zehnerpotenzen. Die Tenside sind also zu einem gewissen Anteil in dem Silikonöl löslich. Die Öllöslichkeit stieg erwartungsgemäß mit steigender Hydrophobie, also mit sinkendem HLB-Wert (hydrophilic-lipophilic-balance, Kapitel 2.4, Gleichung 2.8).

Dass eine Verschiebung der cmc_{ll} zu höheren Konzentrationen statt findet, wenn das eingesetzte Tensid in Öl löslich ist, zeigten Kutschmann et al. für Alkylpolyglucosid-Öl-Wasser-Systeme⁴⁶.

⁴⁵ Vgl. von Rybinski 2003

⁴⁶ Vgl. Kutschmann et al. 1995

Tabelle 4.10 Öllöslichkeit der verschiedenen Systeme bei Raumtemperatur

Tensid	cmc_{lg} [mol/L]	cmc_{ll} [mol/L]	Faktor	Δ [mol/L]
C ₁₁ EO ₁₁	$4,87 \cdot 10^{-4}$	$0,76 \cdot 10^{-3}$	1,6	$0,27 \cdot 10^{-3}$
C ₁₁ EO ₈	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	7,6	$1,16 \cdot 10^{-3}$
C ₁₁ EO ₅	$2,55 \cdot 10^{-4}$	$2,55 \cdot 10^{-3}$	10,0	$2,30 \cdot 10^{-3}$
C ₁₃ EO ₈	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$	15,2	$1,69 \cdot 10^{-3}$
C ₁₃ EO ₅	$0,71 \cdot 10^{-4}$	$4,75 \cdot 10^{-3}$	66,9	$4,68 \cdot 10^{-3}$

$$\Delta = cmc_{ll} \text{ [mol/L]} - cmc_{lg} \text{ [mol/L]} = \text{Öllöslichkeit}$$

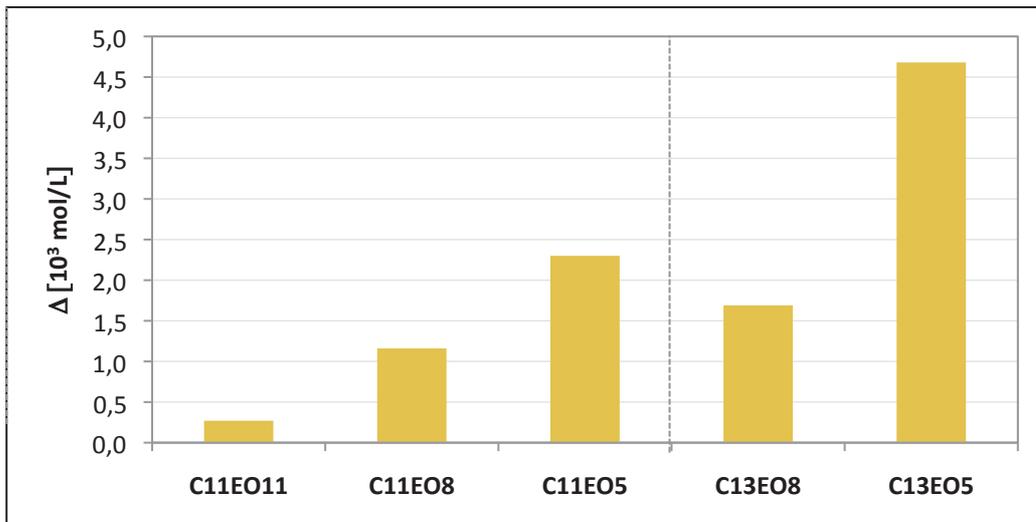


Abbildung 4.47 Öllöslichkeit Δ [10^3 mol/L] der eingesetzten Alkoholethoxylate

Die Öllöslichkeit der Tenside wurde aus der Differenz zwischen der kritischen Mizellbildungskonzentrationen wässriger Tensidlösungen gegen Luft (cmc_{lg}) und gegen Silikonöl (cmc_{ll}) berechnet. (Tabelle 4.11)

$$\Delta = cmc_{ll} \text{ [mol/L]} - cmc_{lg} \text{ [mol/L]} = \text{Öllöslichkeit}$$

4.4.4.2 Struktur und Orientierung der in der Öl-Wasser-Grenzfläche adsorbierten Alkoholethoxylate

Eine Auftragung des Emulsions-Inversions-Punktes (EIP, Kapitel 2.5.2, Gleichung 2.10) gegen den berechneten HLB zeigt für die untersuchten Tenside bei einer C-Kettenlänge von 11 Alkylgruppen, dass der EIP mit steigendem HLB sinkt und ein Minimum durchläuft. Das bedeutet, dass die Phaseninversion in Systemen mit Alkoholethoxylaten mit niedrigen EO-Graden bei hohen Wassergehalten statt findet. In Systemen mit Alkoholethoxylaten mit mittlerem EO-Grad findet die Phaseninversion bei niedrigen Wassergehalten statt, und in Systemen mit Alkoholethoxylaten mit hohen EO-Graden findet die Phaseninversion wiederum bei hohen Wassergehalten statt. (Abbildung 4.48)

Diesen Effekt beobachtete auch Marszall für Nonylphenoethoxylate NPE_x . In seiner Arbeit versuchte er, einen Zusammenhang zwischen dem EIP-Minimum und der Tensid-Orientierung in der Öl-Wasser-Grenzfläche herzustellen. (Abbildung 4.49)

Es können verschiedene Orientierungen für die Tensid-Moleküle angenommen werden in Abhängigkeit der Wechselwirkungen zwischen Tensid und Öl- beziehungsweise Wasser-Phase. Das Krümmungsverhalten der Grenzfläche hängt nicht nur von der EO-Kettenlänge sondern auch ganz maßgeblich von ihrer Konformation ab. Marszall sah einen Wechsel von Zick-Zack-Struktur zur Mäander-Struktur als mögliche Erklärung für das EIP-Minimum bei NPE_8 .

Catastrophic Phase Inversion

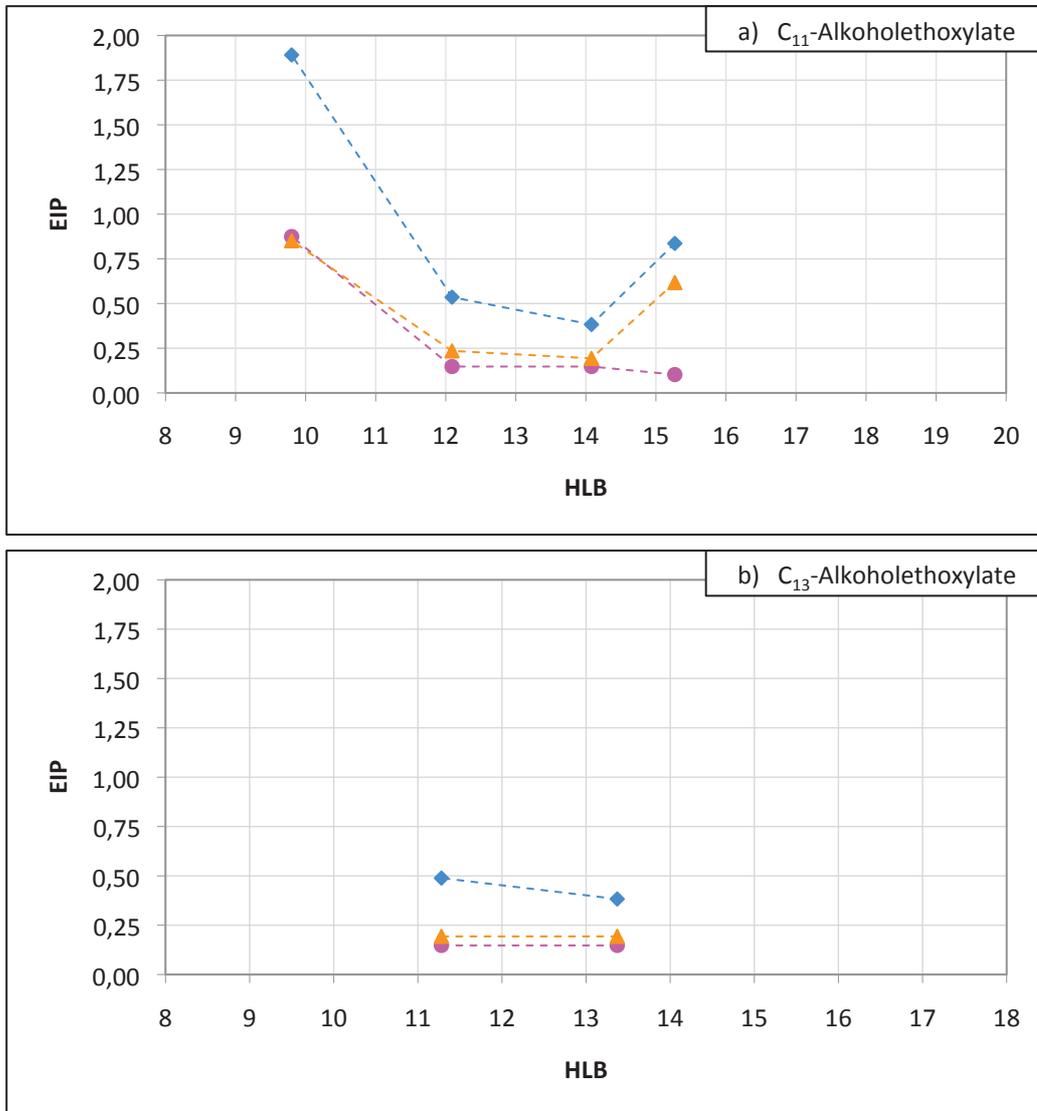


Abbildung 4.48 Emulsions-Inversions-Punkt (EIP) in Abhängigkeit des HLB

◆ c(T.Anf.) = 7,0 w-% ▲ c(T.Anf.) = 17,5 w-% ● c(T.Anf.) = 35,0 w-%

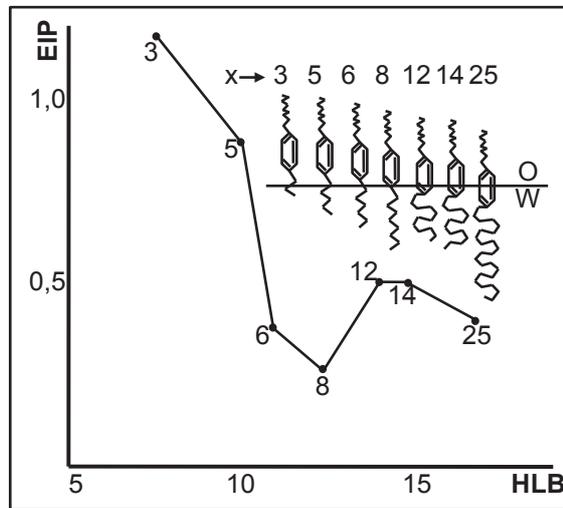


Abbildung 4.49 EIP als Funktion des HLB für Systeme mit Nonylphenoethoxylaten

(nach Marszall 1976)

Gezeigt wird der EIP für einzelne Nonylphenoethoxylate (NPE_x) ursprünglich zur Paraffin Öl-Phase gegeben ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und die Orientierung der NPE_x an der Öl-Wasser-Grenzfläche.

Die EIP-Kurven für die Alkoholethoxylate (Abbildung 4.48) zeigen, dass die minimalen EIP-Werte und somit ein Konformationswechsel für die C_{11} -Alkoholethoxylate zwischen 5 Ethoxylat-Einheiten (HLB von 12,09) und 8 Ethoxylat-Einheiten (HLB von 14,08) statt findet.

Für die C_{13} -Tenside, für die zwischen dem HLB von 11,28 (EO=5) und HLB von 13,37 (EO=8) nur ein leichter Abfall für die Kurve der Systeme mit niedriger Tensidkonzentration zu erkennen ist, liegt dieser vermutlich auch in diesem Bereich, gegebenenfalls auch bei > 8 Ethoxylateinheiten. Diese Ergebnisse stehen auch mit den Aussagen von Rösch in Einklang⁴⁷.

Rösch berichtete, dass der Übergang eines Ethoxylats von der Zick-Zack- zur Mäander-struktur abhängig ist von der chemischen Umgebung des Moleküls, den physikalisch-chemischen Bedingungen und dem Substituenten der Ethoxylatkette. Für Alkoholethoxylate fand er, dass der Übergang für kürzere Kohlenstoffketten bei niedrigeren EO-Graden statt findet⁴⁸.

⁴⁷ Vgl. Rösch 1971, Rösch 1972

⁴⁸ Vgl. Rösch 1971, Rösch 1972

4.4.4.3 Molekularer Flächenbedarf

Fläche pro Molekül in den Grenzflächen

Die Gibbs'sche Adsorptionsisotherme korreliert die Anreicherung bzw. Verarmung an Tensid in der Grenzfläche mit der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung⁴⁹.

$$\Gamma = -\frac{1}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a} \right)_{p,T}$$

Γ	=	Oberflächenkonzentration des Tensids
R	=	molare Gaskonstante
T	=	Temperatur
γ	=	Grenzflächenspannung
a	=	Aktivität des Tensids
	\approx	Konzentration (für niedrige Tensidgehalte)

Gleichung 4.3

Aus der Steigung der Auftragung Grenzflächenspannung gegen Tensidkonzentration kann folglich die Oberflächenkonzentration des Tensids bestimmt werden.

Für die mittlere Fläche, die ein Molekül in der Adsorptionsschicht einnimmt, ergibt sich Gleichung 4.4.

$$A = \frac{1}{\Gamma \cdot N_A}$$

A	=	Fläche pro Tensidmolekül
Γ	=	Oberflächenkonzentration des Tensids
N_A	=	Avogadro Konstante

Gleichung 4.4

⁴⁹ Vgl. u.a. Dörfler 2002, S. 19-38

Aus den jeweiligen cmc-Kurven (Kapitel 4.2.1.1.2, Abbildung 4.9, Anhang, Kapitel 4.2.3.1, Abbildung 4.17) wurden nach Gleichung 4.3 und Gleichung 4.4 die Flächen, die die Alkoholethoxylate in der Wasser-Luft- und der Wasser-Öl-Grenzfläche beanspruchen, berechnet. (Tabelle 4.11, Abbildung 4.50)

Um auszuschließen, dass die Wertdifferenzen für die Molekülflächen in den Grenzflächen der verschiedenen Alkoholethoxylate im Bereich der experimentellen Fehler liegen, wurde eine entsprechende Fehlerfortpflanzung durchgeführt. Dafür wurden folgende Annahmen gemacht:

- Die Fehler für die Konzentrationen der vermessenen Tensidlösungen sind vernachlässigbar klein.
- Für die Messung der Oberflächenspannung mittels Ringtensiometrie kann sich ein maximaler Fehler von $\pm 2,0$ mN/m, für die Messung der Grenzflächenspannung mittels Tropfen-Volumen-Tensiometrie ein Fehler von maximal $\pm 0,20$ mN/m ergeben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.11 und in Abbildung 4.50 dargestellt.

Es zeigt sich deutlich, dass die Unterschiede zwischen den Molekülflächen in den Grenzflächen für Alkoholethoxylate mit unterschiedlichen EO-Kettenlängen definitiv einen unterschiedlichen Flächenbedarf aufweisen.

Tabelle 4.11 Molekülfläche in der Wasser-Luft- (I_g) und der Wasser-Öl-Grenzfläche (II)

Tensid	A _{Ig} [nm ²]	Δ(A _{Ig}) [nm ²]	A _{II} [nm ²]	Δ(A _{II}) [nm ²]
C ₁₁ EO ₁₁	0,62	0,04	1,16	0,13
C ₁₁ EO ₈	0,43	0,03	2,23	0,38
C ₁₁ EO ₅	0,41	0,03	1,57	0,23
C ₁₃ EO ₈	0,53	0,03	2,47	0,39
C ₁₃ EO ₅	0,48	0,03	1,60	0,17

A = Fläche

Δ = Fehler

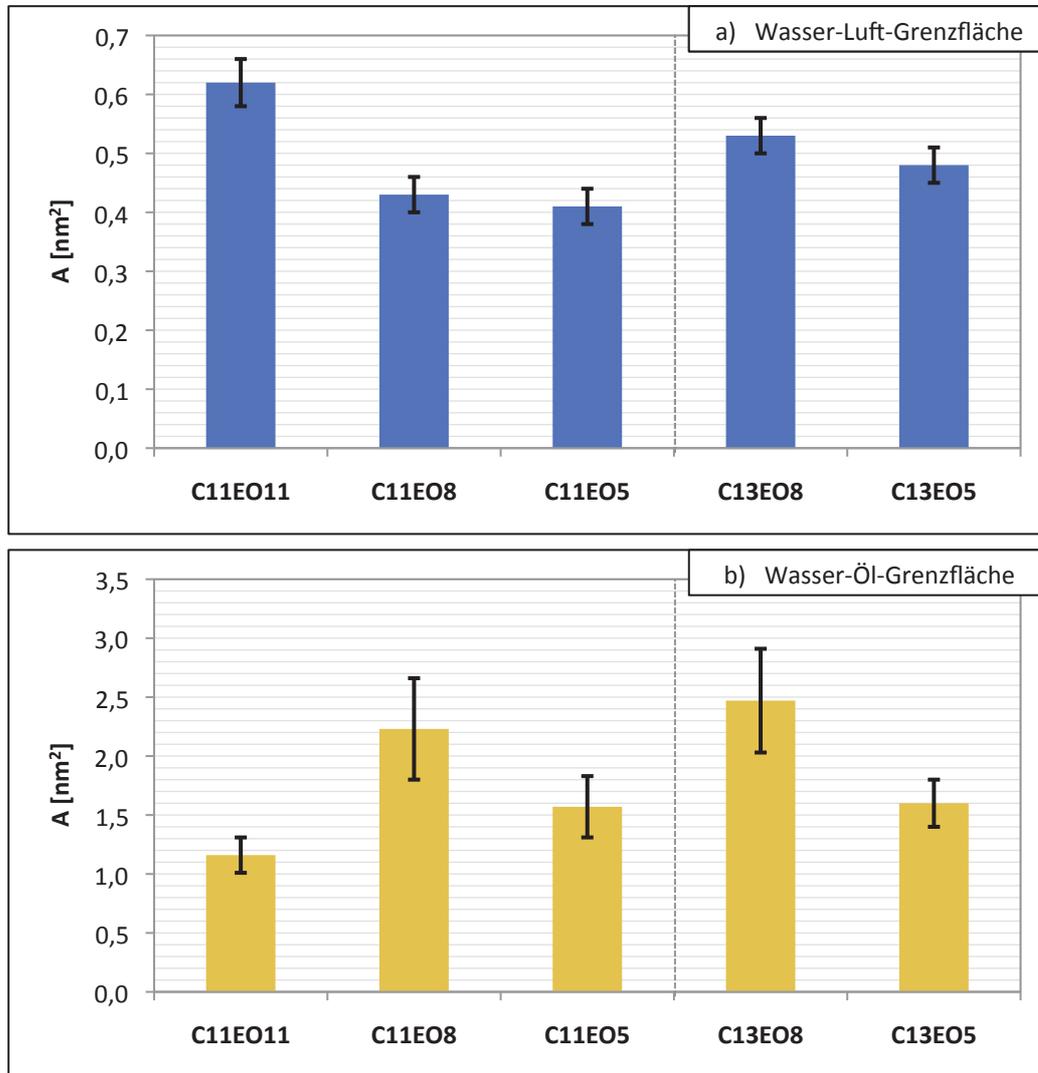


Abbildung 4.50 Fläche pro Molekül A [nm^2] in a) der Luft-Wasser-Grenzfläche und b) der Öl-Wasser-Grenzfläche

Die Werte wurden aus den jeweiligen cmc-Kurven (Kapitel 4.2.1.1.2, Abbildung 4.9, Anhang, Kapitel 4.2.3.1, Abbildung 4.17) nach Gleichung 4.3 und Gleichung 4.4 berechnet. (Tabelle 4.11)

Insgesamt benötigen die Alkoholethoxylate mit längeren Ethoxylat-Ketten größere Flächen pro Molekül, oder anders ausgedrückt, sie besitzen eine niedrigere Packungsdichte. Das ist auf zwei Effekte zurückführbar. Zum einen besitzen längere EO-Ketten eine größere Hydrathülle und es wird weniger Freie Energie gewonnen, wenn das Tensid von der Volumenphase in die Grenzfläche gebracht wird, zum anderen brauchen größere EO-Gruppen mit größerem Volumen auch mehr Platz in der Ebene der Grenzfläche.

Es ist ebenfalls ersichtlich, dass die Unterschiede für Alkoholethoxylate mit unterschiedlichen Kohlenstoffketten größtenteils im Bereich des experimentellen Fehlers liegen und somit auf Messunsicherheiten zurückführbar sein können. Dafür spricht auch die Feststellung von Sottmann und Strey, dass die Fläche pro Tensid in einer Grenzfläche weder vom Öl-Typ noch von der Alkylgruppe des Tensids abhängt sondern lediglich von der Anzahl der EO-Gruppen⁵⁰.

$$A \approx 2,93 + 0,620 \cdot n$$

A = Fläche pro Tensidmolekül [nm²]
n = Anzahl der EO-Gruppen

Gleichung 4.5

Die berechneten Flächen pro Molekül nach Gleichung 4.5 sind in Tabelle 4.12 aufgeführt.

Tabelle 4.12 Theoretisch berechnete Fläche pro Molekül Grenzfläche

Tensid	A [nm ²]
C ₁₁ EO ₁₁	0,975
C ₁₁ EO ₈	0,789
C ₁₁ EO ₅	0,603
C ₁₁ EO ₃	0,479
C ₁₃ EO ₈	0,789
C ₁₃ EO ₅	0,603

A = Fläche

Vorausgesetzt, es handelt sich bei den Wertdifferenzen nicht um experimentelle Fehler, denn es zeigt sich für beide Grenzflächenarten und für die EO-Grade von 5 und 8, dass das C₁₃-Tensid eine größere Fläche pro Molekül in Anspruch nimmt, kann dieser Effekt auf den unterschiedlichen Verzweigungsgrad der Moleküle zurück geführt werden. Nach Johansson und Voets

⁵⁰ Vgl. Sottmann, Strey 1997

sind verzweigte Kohlenstoffketten sperriger und nehmen auch in der Ebene der Grenzfläche mehr Platz in Anspruch⁵¹.

Die C₁₁-Tenside sind hergestellt aus einem Alkohol (Sasol Germany GmbH), der zu etwa 45 % aus geraden und etwa 55 % in 2-Alkyl-Position verzweigten Ketten besteht. Die C₁₃-Tenside sind hergestellt aus einem Alkohol (Sasol Germany GmbH), der aus einer Mischung von Isomeren mit verschiedenen Verzweigungen besteht, wobei die iso-Struktur dominierend ist⁵². (Kapitel 4.1.1.2.2)

Es wird im Folgenden angenommen, dass sich die Flächen pro Molekül für die C₁₁- und die C₁₃-Alkoholethoxylate unterscheiden. Aus diesem Grunde werden die beiden Reihen getrennt voneinander betrachtet.

Vergleich von Experiment und Modellrechnung

In Abbildung 4.51 sind die theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Flächen pro Molekül für die verschiedenen Alkoholethoxylate dargestellt.

Theoretisch gilt ein linear proportionaler Zusammenhang zwischen EO-Grad und Fläche pro Tensidmolekül. Dieser Zusammenhang zeigte sich auch in den Experimenten. Lediglich das C₁₁EO₁₁-Tensid in der O-W-Grenzfläche stellt hierbei eine Ausnahme dar.

Die von den Tensiden in der Luft-Wasser-Grenzfläche beanspruchte Fläche ist etwas kleiner als theoretisch berechnet. Die von den Tensiden in der Öl-Wasser-Grenzfläche beanspruchte Fläche ist hingegen wesentlich größer als theoretisch berechnet.

Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen aus Luft-Wasser- und Öl-Wasser-Grenzfläche sind vermutlich auf Wechselwirkungen zwischen Öl- und Tensid-Molekülen zurückführbar. Durch diese Wechselwirkung kommt es zu einer Anlagerung der Ölmoleküle parallel zu den Alkylketten der Tenside. Das Öl verhält sich als lipophiler Linker⁵³. (Kapitel 4.4.4.2)

⁵¹ Vgl. Johansson, Voets 2006

⁵² Vgl. Sasol Germany GmbH 2008

⁵³ Vgl. Salager et al. 2009

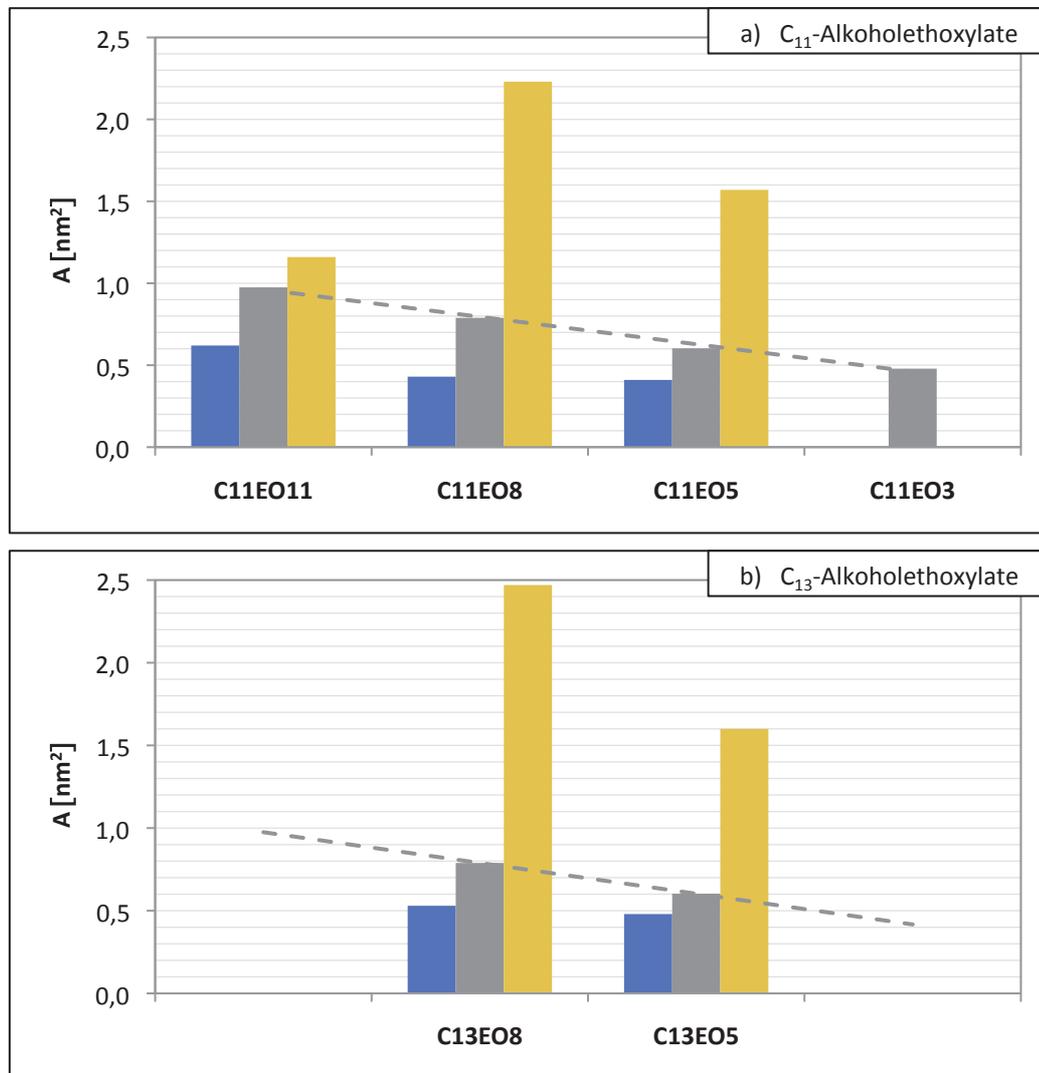


Abbildung 4.51 Theoretisch berechnete und experimentell bestimmte Flächen pro Molekül. Dargestellt sind die Flächen pro Molekül A [nm²] experimentell bestimmt in der Luft-Wasser-Grenzfläche ■, theoretisch berechnet ■ und experimentell bestimmt in der Öl-Wasser-Grenzfläche ■.

4.4.4.4 Krümmung der Grenzflächen

4.4.4.4.1 Bevorzugte Morphologie der Grenzflächen

Der Formparameter s ist eine dimensionslose Größe, die sich als sehr hilfreich erweist bei der Bestimmung der Morphologie und Topologie von Grenzflächen. (Gleichung 4.6) Der Parameter wird bestimmt aus den molekularen Dimensionen der Tenside in der Grenzfläche⁵⁴. (Abbildung 4.52)

$$s = \frac{V_{HC}}{A \cdot D_{HC}}$$

- s = dimensionsloser Formparameter
- V_{HC} = Volumen der Kohlenstoffkette
- A = Fläche pro Tensidmolekül
- D_{HC} = Länge der Kohlenstoffkette

Gleichung 4.6

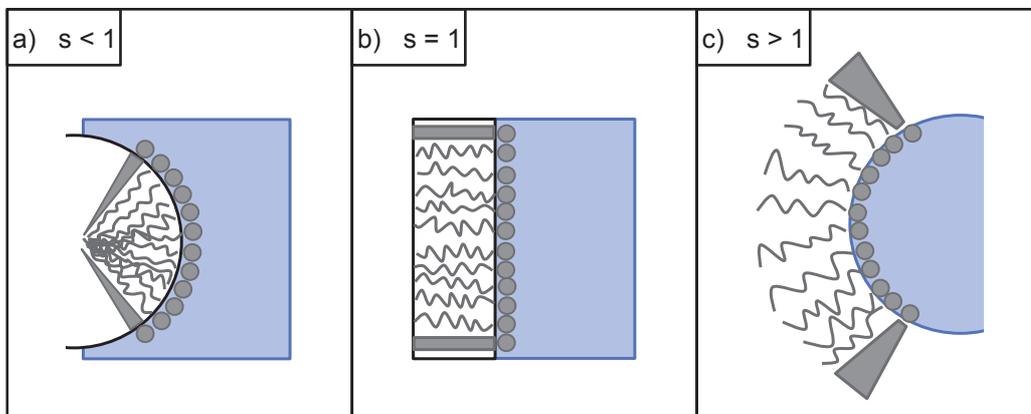


Abbildung 4.52 Molekulare Form und Aggregat Morphologie
 (nach Hyde 2001)
 a) O/W-Tropfen b) lamellare Phase c) W/O-Tropfen
 s: Formparameter (Gleichung 4.6)

⁵⁴ Vgl. Hyde 2001

Für die eingesetzten Tenside wurden die Dimensionen der Kohlenstoffkette nach Kumar und Tilton wie folgt berechnet⁵⁵:

$$V_{\text{HC}} = V_{\text{CH}_3} + (m-1) \cdot V_{\text{CH}_2}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{HC}} &= \text{Volumen der Kohlenstoffkette } [\text{\AA}^3] \\ V_{\text{CH}_3} &= \text{Volumen einer CH}_3\text{-Gruppe} = 56,4 \text{ \AA}^3 \\ m &= \text{Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kohlenstoffkette (C}_m\text{EO}_n) \\ V_{\text{CH}_2} &= \text{Volumen einer CH}_2\text{-Gruppe} = 26,9 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Gleichung 4.7

Für die Länge der Kohlenstoffkette wurde die Schichtdicke der Kohlenstoffkette in einem guten Lösungsmittel eingesetzt unter der Annahme, dass die Kohlenstoffkette gut in der Silikonöl-Mischung löslich ist⁵⁶.

$$D_{\text{HC}} = N_{\text{HC}}^{1/2} \cdot L_{\text{HC}}$$

$$\begin{aligned} D_{\text{HC}} &= \text{Schichtdicke der Kohlenstoffkette} \\ N_{\text{HC}} &= \text{Anzahl der Polymersegmente eines Kohlenwasserstoffs mit m Kohlenstoffatomen} \\ L_{\text{HC}} &= \text{Segmentlänge} = 0,46 \text{ nm} \end{aligned}$$

Gleichung 4.8

$$N_{\text{HC}} = \frac{V_{\text{CH}_2} \cdot m}{L_{\text{HC}}^3}$$

$$\begin{aligned} N_{\text{HC}} &= \text{Anzahl der Polymersegmente eines Kohlenwasserstoffs mit m Kohlenstoffatomen} \\ V_{\text{CH}_2} &= \text{Volumen einer CH}_2\text{-Gruppe} = 26,9 \text{ \AA}^3 \\ m &= \text{Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kohlenstoffkette (C}_m\text{EO}_n) \end{aligned}$$

Gleichung 4.9

⁵⁵ Vgl. Kumar, Tilton 2004

⁵⁶ Vgl. Kumar, Tilton 2004

Für die Fläche pro Molekül wurden die nach Sottmann und Strey (Gleichung 4.5, Tabelle 4.12) berechneten Werte sowie die experimentell ermittelten Werte (Tabelle 4.11) eingesetzt. Es wurde dafür analog zu den Arbeiten von Paunov, Sandler und Kaler angenommen, dass die Fläche pro Molekül unabhängig ist von der Krümmung der Grenzfläche⁵⁷.

Die Formparameter s sind in Tabelle 4.13 und in Abbildung 4.53 dargestellt.

Tabelle 4.13 Formparameter für die verschiedenen Alkoholethoxylate

Tensid	s_{lg}	s_{th}	s_{ll}
$C_{11}EO_{11}$	0,65	0,42	0,35
$C_{11}EO_8$	0,94	0,51	0,18
$C_{11}EO_5$	0,99	0,67	0,26
$C_{11}EO_3$	n.b.	0,85	n.b.
$C_{13}EO_8$	0,82	0,55	0,18
$C_{13}EO_5$	0,91	0,72	0,27

s : Formparameter (Gleichung 4.6)

s_{lg} = Formparameter mit A (Fläche) experimentell bestimmt in der Luft-Wasser-Grenzfläche

s_{th} = Formparameter mit A berechnet nach Sottmann und Strey

s_{ll} = Formparameter mit A experimentell bestimmt in der Öl-Wasser-Grenzfläche

n.b. = nicht bestimmbar

⁵⁷ Vgl. Paunov, Sandler, Kaler 2000

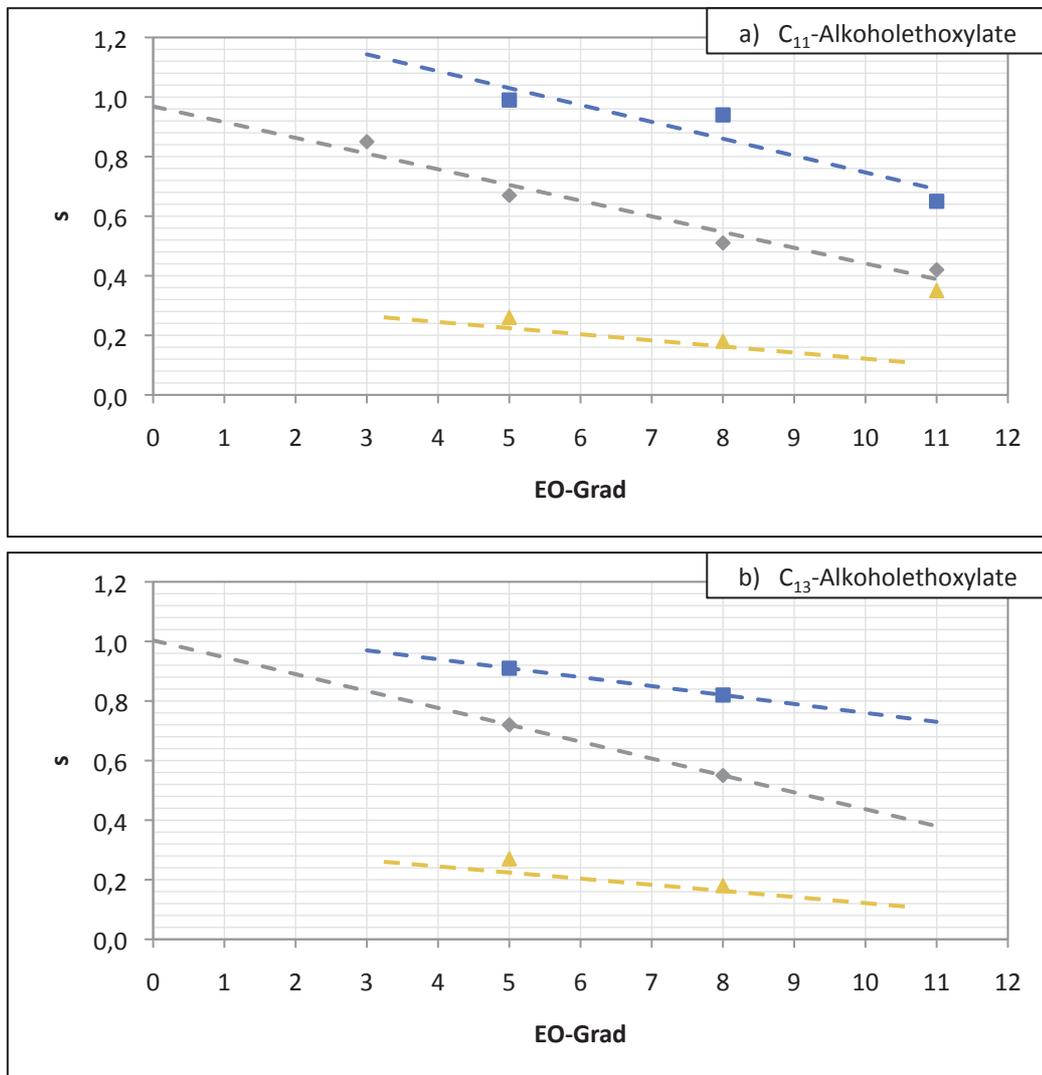


Abbildung 4.53 Formparameter s für die verschiedenen Tenside

Die berechneten Formparameter s (Gleichung 4.6) sind mit den Flächen pro Molekül A [nm^2] experimentell bestimmt in der Luft-Wasser-Grenzfläche ■, theoretisch berechnet ◆ und experimentell bestimmt in der Öl-Wasser-Grenzfläche ▲ dargestellt für die C₁₁- und die C₁₃-Tenside.

4.4.4.4.2 Spontane Krümmung

Zwar wären für die Berechnung der spontanen Krümmung der Grenzflächen weitergehende molekularanalytische Untersuchungen notwendig, aus den Formparametern s geht jedoch hervor, dass die bevorzugte Morphologie der untersuchten ternären Tensid-Öl-Wasser-Systeme einer Öl-in-Wasser-Emulsion entspricht. Die Grenzfläche ist folglich in Richtung Öl gekrümmt und die Krümmung nimmt entsprechend der Grenzflächenaktivität der Tenside mit steigendem EO-Grad zu. Für die theoretisch ermittelten Kurven liegen die Formparameter s für den EO-Grad Null, also den reinen und nicht-grenzflächenaktiven Kohlenwasserstoff bei 1, was einer planaren Grenzfläche entspricht.

Die Situation in der Grenzfläche für die Reihe der C_{11} -Tenside ist schematisch in Abbildung 4.54 dargestellt.

Eine mögliche Erklärung dafür, dass $C_{11}EO_{11}$ laut Experiment eine höhere Packungsdichte in der Öl-Wasser-Grenzfläche besitzt als erwartet, wird in Abbildung 4.54 angedeutet. Vorstellbar ist, dass insbesondere für das $C_{11}EO_{11}$ -Tensid, welches das sperrigste der untersuchten Tenside ist, die Kohlenstoffketten des Alkoholethoxylats am Übergang zwischen Grenzfläche und Volumenphase so weit räumlich separiert sind, dass sich Polydimethylsiloxanketten zwischen den hydrophoben Tensidketten an der Grenzfläche anlagern. Insbesondere für die OH-terminierten Polydimethylsiloxane ist das vorstellbar. Diese würden dort als lipophile Linker agieren und somit eine Erweiterung des Tensids in die Öl-Phase bewirken. Ähnliche Effekte werden von Salager et al. beschrieben⁵⁸.

⁵⁸ Vgl. Salager et al. 2009

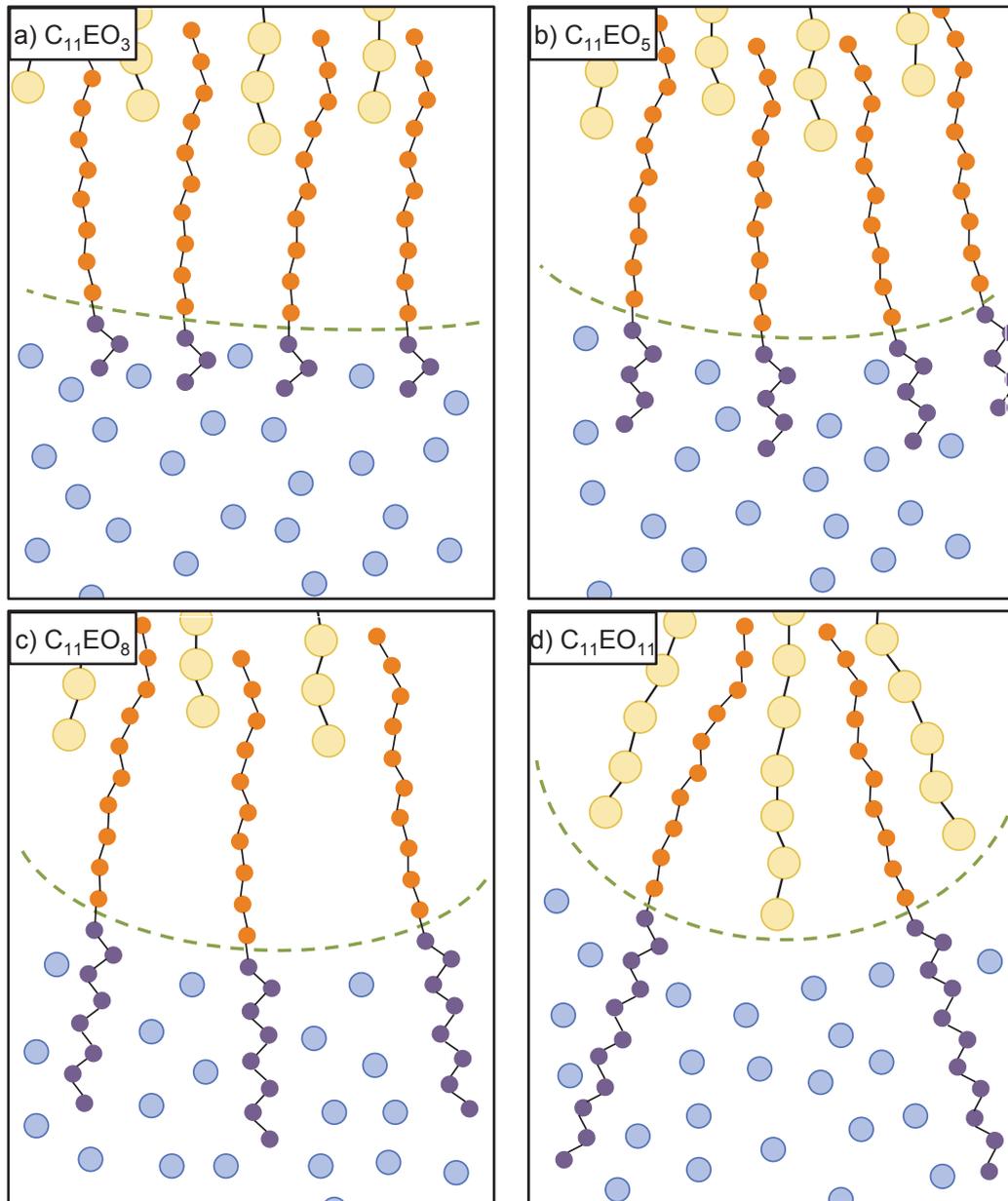


Abbildung 4.54 Schematische Darstellung der in die gekrümmte Grenzfläche eingelagerten C_{11} -Alkoholethoxylate

a) $C_{11}EO_3$ b) $C_{11}EO_5$ c) $C_{11}EO_8$ d) $C_{11}EO_{11}$

● Wasser-Molekül

● Siloxan-Gruppe

● Ethylenoxid-Gruppe

● Methylengruppe

--- hypothetische Grenzfläche nach Gibbs

Molekular-dynamische Berechnungen zu nichtionischen Tensiden in Grenzflächen sind bereits erfolgt. Stoyanov modellierte beispielsweise die spontane Krümmung von Grenzflächen, in die nichtionische Tenside eingelagert sind. Er betrachtete die Tenside als Polymerketten und sah die Stauchung beziehungsweise Ausdehnung der Polymerketten als Folge der Grenzflächenkrümmung an⁵⁹. (Abbildung 4.55)

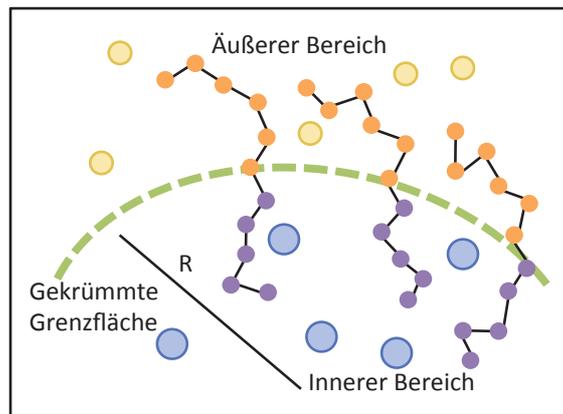


Abbildung 4.55 Polymerketten in der Grenzfläche

(nach Stoyanov 2002)

In Abhängigkeit des Vorzeichens der Krümmung sind die Polymerketten entweder gestaucht oder ausgedehnt.

Stoyanov wendet die SCF-Theorie (self consistent mean field) an auf Grenzflächen mit geringer Krümmung. Er beschreibt also die Freie Energie der Systeme durch die Dichtefunktion der Monomerkonzentration⁶⁰. (Gleichung 4.10, Gleichung 4.11, Gleichung 4.12)

$$F = F_{\text{ent}} + F_{\text{conf}}$$

- F = Freie Energie
- F_{ent} = osmotischer Anteil der Freien Energie
- F_{conf} = Konformative Entropie einer langen Kette

Gleichung 4.10

⁵⁹ Vgl. Stoyanov 2002

⁶⁰ Vgl. Stoyanov 2002

$$F_{\text{ent}} = \frac{kTA}{v_0} \int_0^H Q(\varphi(x)) \left(\frac{R+x}{R} \right)^\alpha dx$$

F_{ent} = osmotischer Anteil der Freien Energie
 x, y = Schichtdicken der Polymerketten
 R = Radius

Gleichung 4.11

$$F_{\text{conf}} = \frac{3kTM}{2l^2} \int_0^H P(y) \int_0^H \varepsilon(x, y) \theta(y-s) dx dy$$

F_{conf} = Konformative Entropie einer langen Kette
 A = Fläche des Gesamtsystems
 β = Normierungsfaktor

Gleichung 4.12

Insgesamt ergibt sich für die normierte Dichtefunktion der Freien Energie von Polymeren in einer gekrümmten Fläche eine eindeutige Abhängigkeit vom Radius der Krümmung im Jacobi-Integral und eine Abhängigkeit vom Molekylvolumen, welches wiederum von der Krümmung abhängig ist⁶¹. (Gleichung 4.13)

$$F/A = \frac{kT}{v_0} \int_0^H \left\{ \frac{\omega}{2} \varphi(x)^2 + K_s \varphi(x) x^2 \right\} \left(\frac{R+x}{R} \right)^\alpha dx$$

F = Freie Energie
 Vgl. Gleichungen 4.10-4.12

Gleichung 4.13

In der vorliegenden Arbeit wurde im Gegensatz zu den Arbeiten von Stoyanov angenommen, dass die Krümmung eine Folge der molekularen Ausdehnung der Tensidmoleküle in der Grenzfläche ist und nicht umgekehrt.

⁶¹ Vgl. Stoyanov 2002

4.4.4.5 Molekulare Dimensionen während der Catastrophic Inversion

In Abbildung 4.56 ist der mikroskopische Ablauf der Catastrophic Inversion und der molekulare Ablauf in der Öl-Wasser-Grenzphase schematisch dargestellt.

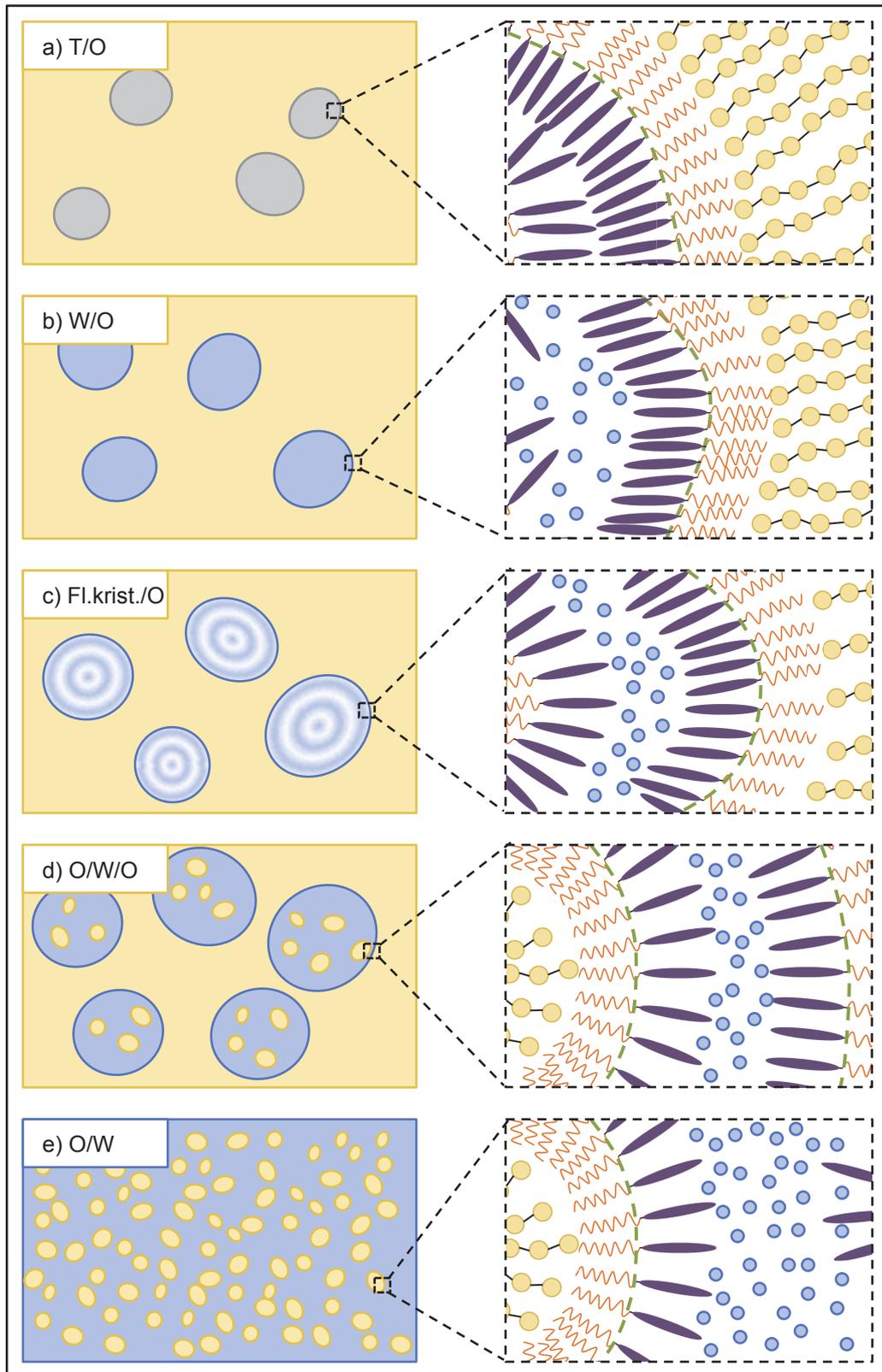
In der anfänglichen T/O-Emulsion (Abbildung 4.56a) sind die Tensidtropfen einige μm bis einige $100 \mu\text{m}$ groß. Auffällige Unterschiede bestanden lediglich zwischen den wasserlöslichen und dem wasserunlöslichen Tensid. Während erstere neben kleinen Tensidtropfen auch größere bildeten, traten im Fall von letzteren lediglich kleine Tensidtröpfchen auf. Die Krümmung der Tensid-Öl-Grenzphase war bedingt durch die Volumenverhältnisse in Richtung Tensid.

Die Wasser-Tröpfchen der W/O-Emulsion, die sich durch die Zugabe von Wasser zur T/O-Emulsion bildeten (Abbildung 4.56b), waren einige $100 \mu\text{m}$ groß. Die Krümmung der Grenzfläche war entgegen der spontanen Krümmung für alle Tenside in Richtung Wasser aufgrund des niedrigen Wasser-zu-Öl-Verhältnis. Der Einfluss der Eigenschaften der Tenside spielte an dieser Stelle eher eine untergeordnete Rolle.

Je größer der Wasser-Anteil der Emulsion war, desto größer wurden die Wasser-Tropfen. Sie schollen bis auf mm-Größe an und waren dann mit bloßem Auge in der Emulsion als Tropfen erkennbar. Beim Anschwellen der Wasser-Tropfen verringerte sich die Krümmung der Grenzfläche. Bei diesen relativ großen Wasser-Domänen ist die Krümmung der Grenzfläche aus molekularer Sicht jedoch eher vernachlässigbar gering.

Abbildung 4.56 Schematische Darstellung der molekularen Abläufe in der Grenzfläche während der Catastrophic Inversion (rechte Seite)

- a) T/O-Emulsion b) W/O-Emulsion c) Flüssigkristall-in-Öl-Emulsion
- d) O/W/O-Emulsion e) O/W-Emulsion
- Wasser-Molekül ● Siloxan-Gruppe
- Ethylenoxid-Gruppe ● Methylengruppe
- hypothetische Grenzfläche nach Gibbs



Der weitere Ablauf der Catastrophic Inversion wurde hingegen weniger durch die Volumenverhältnisse sondern durch die Eigenschaften der Tenside beeinflusst. Daher traten während der folgenden Schritte signifikante Unterschiede für Emulsionen mit Tensiden, deren Struktur sich unterscheidet auf. Die Ausbildung der flüssigkristallinen Phasen in den Wasser-Domänen (Abbildung 4.56c) wurde bedingt durch das Verhalten der Tenside in binären Tensid-Wasser-Systemen. Zwar spielten die Löslichkeiten der Tenside in den Volumenphasen des Öls und Wassers eine gewisse Rolle, diese ist jedoch als eher untergeordnet anzusehen.

Sowohl während der Bildung der inneren Öl-Tröpfchen der O/W/O-Emulsionen, also beim Einschluss von Öl-Tröpfchen in die Wasser-Tropfen (Abbildung 4.56d), als auch während der eigentlichen Phasenumkehr und Ausbildung einer O/W-Emulsion (Abbildung 4.56e), kommt es zu einer Inversion der Grenzflächenkrümmung in Richtung Öl-Phase. Dieser Vorgang ist von einer Vielzahl von Einwirkungen abhängig. Hierbei spielt die spontane Krümmung der Grenzflächen in Abhängigkeit der Tensidstruktur und die Grenzflächeneigenschaften eine große Rolle sowie wiederum die Löslichkeit der Tenside in den jeweiligen Volumenphasen. Diese Effekte bewirken letzten Endes die Unterschiede im Emulsions-Inversions-Punkt und in den Teilchengrößenverteilungen der O/W-Emulsionen.

5 Catastrophic Phase Inversion in der industriellen Anwendung

5.1 Herstellung von Emulsionen in der Industrie

Die Eigenschaften von Emulsionen werden hauptsächlich bestimmt durch ihre Zusammensetzung und durch ihre Tropfengrößenverteilung. Die Variationsmöglichkeiten bezüglich der Zusammensetzung einer Emulsion sind in der Produktentwicklung oftmals begrenzt. Die Auswahl eines geeigneten Emulgiervorgangs und der Herstellungsbedingungen ermöglicht jedoch eine Anpassung der Tropfengröße und oftmals auch des Maßes an Polydispersität, so dass auf diesem Wege die Eigenschaften der produzierten Emulsionen an die Anforderungen der jeweiligen Anwendung angepasst werden können¹.

5.1.1 Konventionelles Emulgieren

Während des Emulgierens muss Energie in das System eingebracht werden, um die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen zu vergrößern. In den meisten großtechnischen Prozessen wird die zur Emulsionsbildung benötigte Energie in mechanischer Form zugeführt. Außerdem werden Emulgatoren zugesetzt, die den Tropfenaufbruch fördern, beziehungsweise überhaupt erst ermöglichen und dann die erzeugten Tröpfchen über einen gewissen Zeitraum stabilisieren. Wird eine Emulsion auf konventionellem (direktem) Wege hergestellt, so bringt man folglich ein ternäres System, bestehend

¹ Vgl. u.a. Schuchmann 2005

aus Tensid, Öl und Wasser, Energie ein. In vielen Fällen erfolgt das in sogenannten Rotor-Stator-Systemen durch Rühren².

5.1.2 Emulgieren durch Phaseninversion

Der Prozess des konventionellen Emulgierens ist zwar etabliert, trotzdem ist ein Bedarf an Verfahren gegeben, die effizienter und mit weniger Energieaufwand verbunden sind. Unter gewissen Umständen kann es sogar sein, dass die mechanische Energie, die dem System zugeführt wird, nicht ausreicht, um einen Tropfenaufbruch bis zur gewünschten Tropfengröße zu erzielen. Um dennoch den erforderlichen dispersen Zustand des Systems einzustellen, ist es oftmals eine Alternative, das zu emulgierende Stoffsystem neben der mechanischen Beanspruchung Bedingungen auszusetzen, die Änderungen im Phasenverhalten hervorrufen. In der Praxis erfolgt die Herstellung von Emulsionen mittels Umkehr des Emulsions-Typs durch Änderung der Formulierung, der Temperatur und/oder des Volumenanteils der inneren Phase in einer bestehenden Emulsion³.

5.1.2.1 Emulgieren durch Formulierungs-induzierte Inversion

In diesem Verfahren wird die Phaseninversion hervorgerufen durch die Zugabe einer Substanz, die das Phasen-Verhalten des bestehenden Systems verändert. Dabei kann es sich um Elektrolyte, Tenside, Alkohole oder ein Öl handeln. Der Nachteil dieser Methode ist, dass sie in den meisten Fällen nur in eine Richtung verläuft. Zum Beispiel kann der Salzgehalt in einer Emulsion sehr einfach durch Zugabe von wenig Sole erhöht werden, eine Reduktion des Salzgehaltes erfordert jedoch die Zugabe großer Mengen Wasser, was wiederum die ursprüngliche Formulierung stark verändern würde⁴.

Diese Methode wird in der Erdölgewinnung eingesetzt. Als Bohrspülflüssigkeit wird eine wässrige Lösung mit nichtionischem Tensid in das Bohrloch injiziert und das Rohöl kann in Form einer niedrig-viskosen O/W-Emulsion abgepumpt werden anstatt der natürlich vorkommenden hoch-viskosen W/O-Emulsion⁵.

² Vgl. Schuchmann 2005

³ Vgl. Brooks, Richmond, Zerfa 1998; Salager et al. 2004

⁴ Vgl. u.a. Salager et al. 2004

⁵ Vgl. Salager, Briceno, Bracho 2001; Goldszal, Bourrel 2000

5.1.2.2 Herstellung feinteiliger Emulsionen durch Temperatur-induzierte Inversion

Die Phasenumkehr durch eine Veränderung der Temperatur einzuleiten ist wohl die am häufigsten genutzte Variante der Phaseninversionen in der Industrie. Die Phase-Inversion-Temperature-Method (PIT-Methode, Kapitel 2.5.1) wird insbesondere zur Herstellung von Nanoemulsionen für spezielle Anwendungen genutzt. Dazu zählen kosmetische Formulierungen, Emulsionen fermentierter Nahrungsmittel und Emulsionen in der Medizin zur intravenösen Ernährung von Intensivpatienten⁶.

5.1.2.3 Öl-Emulgierung durch Erhöhung des Wasser-Gehaltes

Angewandt wird die Catastrophic Phase Inversion (Kapitel 2.5.2) in diversen Industrie-Prozessen, insbesondere dann, wenn ein hochviskoses Öl in einer wässrigen Phase emulgiert werden soll, wie zum Beispiel Epoxid-Harze oder Polydimethylsiloxane. Soll also eine O/W-Emulsion aus Tensid, hochviskosem Öl und Wasser hergestellt werden, so wird die Öl-Phase und das meist hydrophile Tensid vorgelegt und das Wasser in diskreten Schritten oder auch kontinuierlich zugegeben. Zu Beginn dieses Prozesses bildet sich eine W/O-Emulsion, da die Wasser-Menge gering ist. Ist eine kritische Menge an innerer Phase erreicht, invertiert die Emulsion plötzlich⁷.

5.2 Abläufe im Praxissystem während der Phaseninversion

Die Vorgänge, die während der Wasser-Zugabe im Praxissystem bestehend aus einer Mischung aus hochviskosem Silikonöl (93,0 w-%) (Kapitel 4.1.1.1, Tabelle 4.1) und einem C₁₃EO₈-Tensid (7,0 w-%) ablaufen, wurden mittels Durchlichtmikroskopie und Polarisationsmikroskopie dargestellt. Zur Bestimmung der jeweiligen äußeren Phase wurde die Leitfähigkeit der Emulsion festgestellt. Dem Wasser wurde zuvor Natriumchlorid zugefügt, um die

⁶ Vgl. Förster, Schambil, von Rybinski 1992; Solans Kunieda 1997; Förster 1997

⁷ Vgl. Salager et al. 2004

Leitfähigkeit zu verdeutlichen. Außerdem wurde die äußere Phase auch durch Verdünnen der Emulsion und durch Anfärben bestätigt.

Die Abläufe während der Phaseninversion im Praxissystem ähneln denen im Modellsystem. Auch im Praxis-System bildet sich nach dem Einrühren des Tensids in das Silikonöl eine Tensid-in-Öl-Emulsion (T/O). (Abbildung 5.1) Eine anfängliche Zugabe von Wasser bewirkt, dass eine Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O) entsteht. (Abbildung 5.2) Nach weiterer Zugabe von Wasser entwickeln sich in den Wassertropfen flüssigkristalline Strukturen. Zeitgleich formt sich eine multiple Öl-In-Wasser-in-Öl-Emulsion (O/W/O). (Abbildung 5.3) Durch die Phaseninversion, die bei einem Wassergehalt von ungefähr 7 w-% statt fand, wurde eine feinteilige Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W) erzeugt. (Abbildung 5.4)

Es ist auffällig, dass die Phaseninversion im Praxissystem (circa 7 w-%) früher statt findet als im Modellsystem (25,0-27,5 w-%), was jedoch auf die höhere Viskosität der Öl-Phase zurückführbar ist⁸.

1. Bildung einer Tensid-in-Öl-Emulsion – T/O

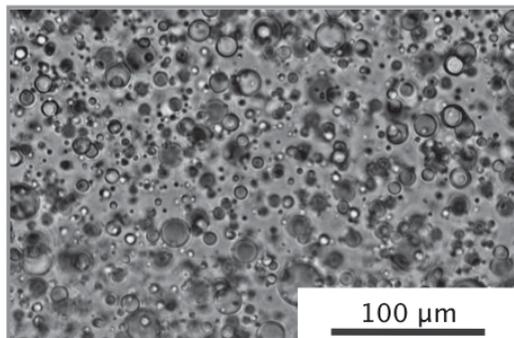


Abbildung 5.1 Mikroskopische T/O-Emulsion (0,0 % W-Gh.) hergestellt durch Einrühren von $C_{13}EO_8$ -Tensid in das Silikonöl des Praxissystems (Kapitel 4.1.1.1, Tabelle 4.1).
Zusammensetzung [w-%]: $C_{13}EO_8$ -Tensid 7,0; Silikon-Öl 93,0

⁸ Vgl. Selker, Sleicher 1965

2. Bildung einer Wasser-in-Öl-Emulsion – W/O

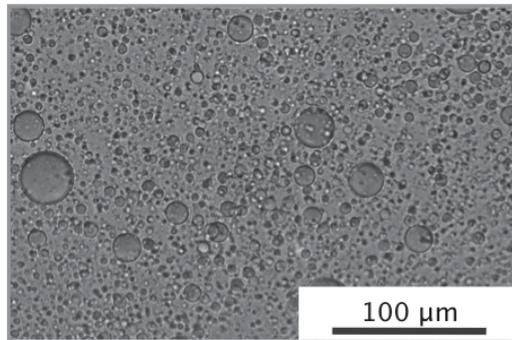


Abbildung 5.2 Mikroskopische W/O-Emulsion (2,0 % W-Gh.)
hergestellt durch stufenweise Wasserzugabe zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% $C_{13}EO_8$ -Tensid und anschließendem Rühren.
Zusammensetzung [w-%]: $C_{13}EO_8$ -Tensid 6,9; Silikon-Öl 91,1, Wasser 2,0

3. Bildung einer multiplen Öl-in-Wasser-in-Öl-Emulsion – O/W/O – und Durchlaufen des flüssigkristallinen Bereichs

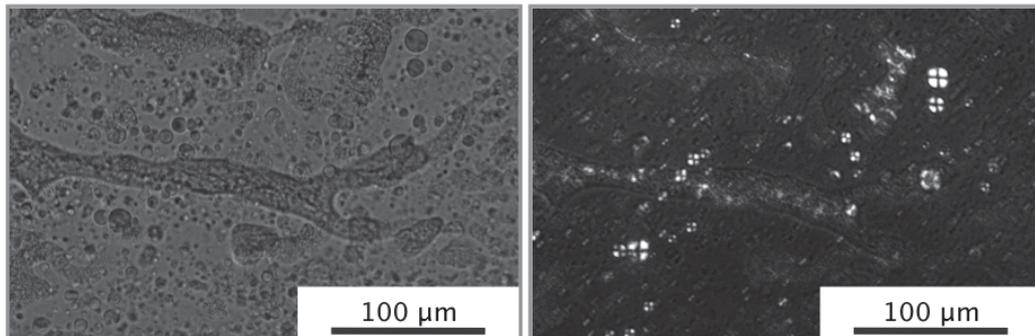


Abbildung 5.3 Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) O/W/O-Emulsion (4,5 % W-Gh.)
hergestellt durch stufenweise Wasserzugabe zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% $C_{13}EO_8$ -Tensid und anschließendem Rühren.
Zusammensetzung [w-%]: $C_{13}EO_8$ -Tensid 6,7; Silikon-Öl 88,8, Wasser 4,5

4. Phaseninversion und Bildung einer Öl-in-Wasser-Emulsion – O/W

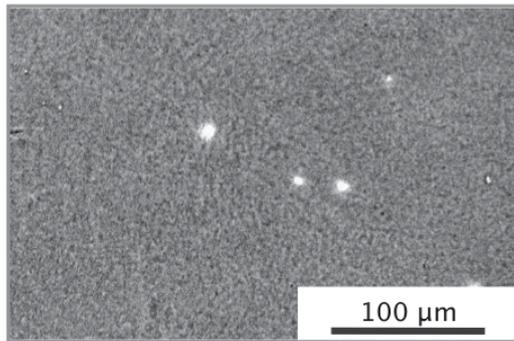


Abbildung 5.4 Mikroskopische O/W-Emulsion (7,5 % W-Gh.) hergestellt durch stufenweise Wasserzugabe zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% $C_{13}EO_8$ -Tensid und anschließendem Rühren. Zusammensetzung [w-%]: $C_{13}EO_8$ -Tensid 6,5; Silikon-Öl 86,0; Wasser 7,5

5.3 Einflussgrößen

Die chemischen und die verfahrenstechnischen Einflüsse auf das Emulgierergebnis wurden ermittelt, indem Emulsionen hergestellt wurden, in denen die entsprechenden Parameter einzeln variiert wurden. Die Emulsionen wurden nach der Catastrophic Inversion verdünnt bis zu einer Konzentration Wasserkonzentration von 50 w-%. Als charakteristische Größe für das Emulgierergebnis wurde die mittlere Teilchengröße bestimmt.

5.3.1 Verfahrenstechnische Parameter

Von der verfahrenstechnischen Seite wurde der Einfluss der Wasserzuflussrate und der Rührgeschwindigkeit untersucht. Es zeigte sich, dass bei einer schnelleren Wasserzugabe zur T/O-Emulsion größere Öl-Tropfen in der O/W-Emulsion gebildet wurden. Eine erhöhte Rührgeschwindigkeit führte zu kleineren Tropfen in der durch Catastrophic Inversion gebildeten O/W-Emulsion. (Abbildung 5.5)

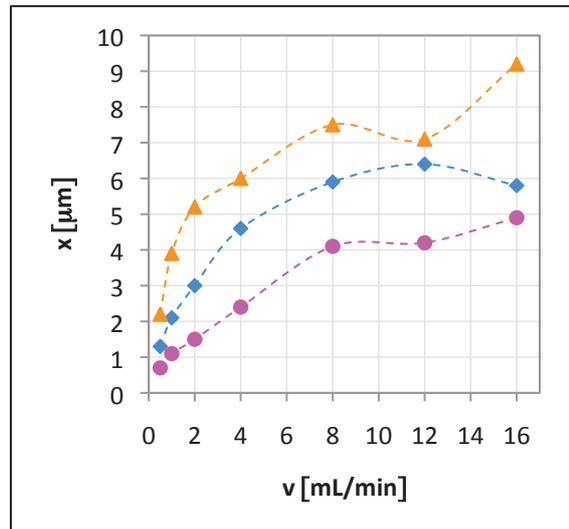


Abbildung 5.5 Mittlere Teilchengrößen von O/W-Emulsionen in Abhängigkeit der Wasserzufuhr- und der Rührgeschwindigkeit

Es wurden Emulsionen mittels Phaseninversion hergestellt, indem zu einem Gemisch aus hochviskosem Silikonöl (O-Phase) und $C_{13}EO_8$ (Praxissystem) unter Rühren kontinuierlich Wasser mit definierter Flussrate zugegeben wurde. Die Wasserzufuhr v [mL/min] wurde variiert. Ebenso wurde die Rührgeschwindigkeit variiert.

▲ 500 U/min ◆ 1.000 U/min ● 1.500 U/min

5.3.2 Chemische Parameter

Der Einfluss der Tensidstruktur auf die O/W-Emulsion nach der Phaseninversion im Praxissystem wurde bereits in Kapitel 4.1.3 vorgestellt.

Eine Variation der Tensidmenge im System zeigte im Praxissystem die gleichen Ergebnisse wie im Modellsystem. Je höher die Tensidkonzentration war, desto kleiner waren die Tropfen der O/W-Emulsion. (Abbildung 5.6)

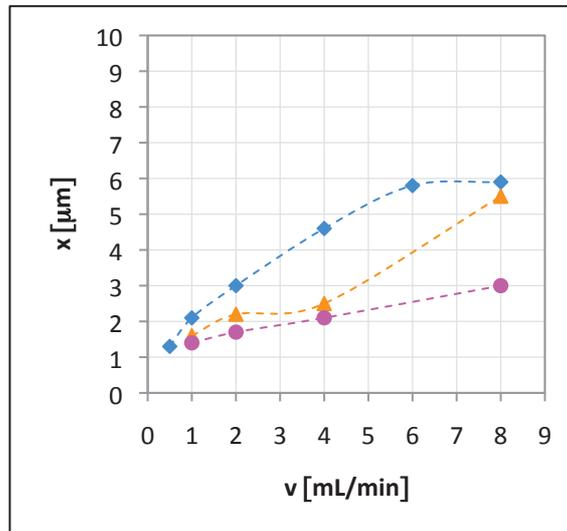


Abbildung 5.6 Mittlere Teilchengrößen von O/W-Emulsionen in Abhängigkeit des Tensid-Gehaltes

Es wurden Emulsionen mittels Phaseninversion hergestellt, indem zu einem Gemisch aus hochviskosem Silikonöl (O-Phase) und $C_{13}EO_8$ (Praxissystem) unter Rühren kontinuierlich Wasser mit definierter Flussrate zugegeben wurde. Die Tensid-Menge in der Öl-Phase vor der Wasser-Zugabe wurde variiert:

◆ 3,0 w-% ▲ 6,0 w-% ● 9,0 w-%

5.4 Fazit

Für industrielle Anwendungen werden meist möglichst kleine Tropfengrößen in Emulsionen angestrebt. Für die untersuchten Systeme aus Alkohol-ethoxylat, Silikonöl und Wasser sollten nach der Auswahl des geeigneten Emulgators folgende Emulgierbedingungen gewählt werden, sofern das realisierbar ist:

- hoher Tensidgehalt
- langsame Wasserzugabe
- hohe Rührgeschwindigkeit

6 Zusammenfassung

Die Herstellung von Emulsionen durch Phaseninversion ist von großem Interesse für industrielle Anwendungen, da die Phaseninversion eine Methode darstellt, die ein Emulgieren auch dann möglich macht, wenn konventionelle Methoden nicht anwendbar sind.

Es wurden Modellsysteme entwickelt, an denen Untersuchungen möglich waren, die an einem in der Praxis eingesetzten System aufgrund zu hoher Viskosität nicht durchführbar waren. Jedes Modellsystem bestand aus einem Alkoholethoxylat, Silikonöl und Wasser. Die entwickelten Modellsysteme wiesen ein Emulgierverhalten auf, welches mit dem in der Praxis eingesetzten System vergleichbar ist. Es waren also Analogieschlüsse für die Ergebnisse, die mit dem Modellsystem erzielt wurden auf das Praxissystem möglich.

Das Verhalten der eingesetzten Tenside wurde in binären Tensid-Wasser-Randsystemen untersucht hinsichtlich des Vermögens, die Oberflächenspannung zu erniedrigen, der Mizellbildung und des Auftretens von flüssigkristallinen Phasen. Die Tensid-Öl-Randsysteme wurden in Bezug auf deren Struktur untersucht. In Tensid-Öl-Wasser-Systemen wurde die Fähigkeit der Alkoholethoxylate analysiert, die Grenzflächenspannung zwischen der Öl- und der Wasser-Phase zu erniedrigen.

Die Catastrophic Phase Inversion wurde im binären Öl-Wasser-System und in den ternären Tensid-Öl-Wasser-Systemen beobachtet und deren Verlauf analysiert. Die Öl-Phase und das Tensid wurden vordispersiert. Unter fortwährendem Rühren wurde dem System Wasser mit definierter Flussrate hinzugefügt. Die sich im Laufe der Catastrophic Inversion bildenden Emulsionen wurden durch Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen sowie durch mikroskopische Untersuchungen regelmäßig charakterisiert.

Es zeigte sich, dass in der Regel die Leitfähigkeit sprunghaft anstieg im Moment der Phaseninversion, einige Ausnahmen zeigten sich dabei für Systeme

me mit besonders hohen Tensidkonzentrationen. Die Viskosität stieg ebenfalls sprunghaft an im Moment der Phaseninversion. Außerdem zeigten sich für einige Systeme Viskositäts-Maxima vor der Phaseninversion in der multiplen O/W/O-Emulsion. Die erhöhten Viskositäten konnten auf Wasserdomeänen mit flüssigkristalliner Struktur zurückgeführt werden.

Die Phaseninversion fand in Abhängigkeit der Struktur und der Konzentration des eingesetzten Tensids bei unterschiedlichen charakteristischen Wasserkonzentrationen statt. Für höhere Tensidkonzentrationen beispielsweise fand die Phaseninversion bei geringeren Wasserkonzentrationen statt.

Durch die Catastrophic Inversion entstanden O/W-Emulsionen mit mehrmodalen Partikelgrößenverteilungskurven, wobei die mittlere Teilchengröße mit der Lage der Phaseninversion korrelierte. Die O/W-Emulsionen waren stabil gegenüber Verdünnen mit Wasser, Zugabe von Tensid und Öl sowie dem Einwirken von Scherkräften.

Die Catastrophic Inversion wurde durch eine Veränderung der Temperatur dahingehend beeinflusst, dass deren Lage bei erhöhter Temperatur der eines hydrophoberen Tensids entsprach als bei niedriger Temperatur, was durch die verminderte Hydratisierung der Tenside bei höheren Temperaturen erklärbar ist.

Anhand der Ergebnisse dieser Arbeit wurde ein Mechanismus für die Catastrophic Inversion erarbeitet, der eine Erweiterung des bisher angenommenen Mechanismus darstellt. Für hydrophile Tenside lassen sich folgende Stufen beschreiben:

1. Tensid-in-Öl-Emulsion oder -Dispersion
2. Wasser-in-Öl-Emulsion
3. Flüssigkristall-in-Öl-Dispersion
4. Multiple Öl-in-Wasser-in-Öl-Emulsion
5. Öl-in-Wasser-Emulsion nach der Phaseninversion

Die mehrmodalen Größenverteilungskurven der Öl-Tropfen in der durch Catastrophic Inversion hergestellten O/W-Emulsionen lassen sich nun durch die unterschiedlichen Historien der Tropfen erklären. Diese können aus der inneren oder der äußeren Phase der vor der Phaseninversion auftretenden multiplen O/W/O-Emulsion hervorgehen. Die inneren Tropfen können während der Inversion unverändert freigesetzt werden, oder neben

der Freisetzung weiter dispergiert werden. Des Weiteren können flüssigkristalline Phasen die Entstehung und Stabilisierung der Öl-Tropfen mehr oder weniger beeinflussen.

Analogien zur ebenfalls in der Praxis eingesetzten PIT-Methode (Phase Inversion Temperature) wurden für die Herstellung von O/W-Emulsionen mittels Catastrophic Inversion gefunden. So sind die Emulsionen besonders stabil, was auf das Auftreten von flüssigkristallinen Phasen vor oder/und während der Phaseninversion zurückführbar ist. Der exakte Mechanismus ist in beiden Fällen noch nicht aufgeklärt.

In die molekulare Betrachtung gingen die Öllöslichkeit der Tenside, deren Struktur und Orientierung sowie Dimensionen in den Grenzflächen und die Krümmung der Öl-Wasser-Grenzfläche ein. Diese Effekte beeinflussen neben den Volumenverhältnissen der Emulsionen und den auftretenden flüssigkristallinen Phasen maßgeblich den Ablauf und das Ergebnis der Catastrophic Inversion.

Zuletzt wurden die Eigenschaften des in der Praxis eingesetzten Systems analysiert, welches durch Catastrophic Inversion hergestellt wird. Es stellte sich heraus, dass besonders kleine Tröpfchen in der hergestellten O/W-Emulsion auftraten, wenn die Wasserzufuhr zur T/O-Emulsion langsam und die Rührgeschwindigkeit hoch waren. Die Abhängigkeiten von Tensidstruktur und -konzentration waren analog zu den Ergebnissen aus den Untersuchungen des Modellsystems.

7 Abstract

The production of emulsions by the use of phase inversion is of great interest for industrial applications, as phase inversion exhibits a method that may allow emulsification, even if conventional techniques fail.

Model systems were developed that facilitated examinations, which could not be carried out with the system that is used in practice due to its high viscosity. Every model system consisted of an alcohol ethoxylate, silicone oil and water. The developed model systems possessed an emulsifying behaviour comparable to the system used in practice. Therefore it was possible to draw conclusions by analogy from the results achieved with the model system that could be converted to the system used in practice.

The behaviour of the used surfactants was investigated according to the ability of lowering the surface tension, formation of micelles and the appearance of liquid-crystalline phases. The surfactant-oil bounding system was explored in matters of its structure. In surfactant-oil-water-systems the ability of the alcohol ethoxylates of lowering the interfacial tension between the oil and the water phase was investigated.

The catastrophic phase inversion was observed in binary oil-water as well as in ternary surfactant-oil-water systems and its course was studied. The oil phase and the surfactant were predispersed. Under continued stirring water was added to the system with a defined flux. The emulsions generated during catastrophic inversion were characterised on a regular basis via conductivity and viscosity measurements as well as via microscopical evaluation.

It turned out, that in general the conductivity escalated at the moment of phase inversion, a few exceptions were shown by systems with high surfactant concentrations. The viscosity also escalated at the moment of phase inversion. Furthermore some systems revealed a viscosity peak before

phase inversion in the multiple O/W/W-emulsion. The increased viscosities could be linked to water domains with liquid crystalline structures.

The phase inversion took place at different characteristic water concentrations depending on the structure and the concentration of the surfactant. For higher surfactant concentrations for instance the phase inversion occurred at lower water concentrations.

The O/W-emulsions produced by catastrophic inversion showed multiple peaks in their particle size distribution curves, the average particle size was correlated to the location of phase inversion. The O/W-emulsions were stable against dilution with water, addition of oil and surfactant as well as the impact of shearing forces.

The catastrophic inversion was influenced by a change of temperature to the effect that the location of the phase inversion at a higher temperature corresponded to a more hydrophilic surfactant at a lower temperature, which can be explained by a lowered hydration of the surfactants at higher temperatures.

With the help of the results of this work a mechanism for catastrophic inversion was worked out, that depicts an extension of the mechanism that was assumed to take place up to now. For hydrophilic surfactants the following stages can be specified:

1. surfactant-in-oil-emulsion or -dispersion
2. water-in-oil-emulsion
3. liquid crystal-in-oil-emulsion
4. multiple oil-in-water-in-oil-emulsion
5. oil-in-water-emulsion after phase inversion

The fact that the particle size distribution curves of the O/W-emulsions produced by catastrophic inversion show multiple peaks can now be explained by different histories of the drops. Those can arise from the inner or outer phase of the multiple O/W/O-emulsion that appears before phase inversion. The inner drops can either be released unmodified during the inversion or they can be dispersed in addition to the release. Furthermore liquid crystalline structures can influence the formation and stabilisation more or less.

Analogies to the PIT-method (Phase Inversion Temperature) were found for the production of O/W-emulsions via catastrophic inversion. The emulsions are particularly stable, which can be attributed to the appearance of liquid crystalline phases before and/or during phase inversion. The exact mechanisms are not fully understood in both cases.

The molecular considerations included the oil solubility of the surfactants, their structure and orientation as well as their dimensions in the interfaces and the curvature in the oil-water-interface. These effects have a decisive impact on the course and the outcome of the catastrophic phase inversion besides the volume ratio of the emulsion and the appearance of liquid crystalline phases.

Finally the performance of the system used in practice were analysed, which was fabricated via catastrophic inversion. It was found that the droplets in the produced O/W-emulsions were especially small, if the water supply to the T/O-emulsion was slow, and the stirring-speed was high. The dependency of the surfactant structure and concentration was equal to the results from the studies done with the model systems.

Literatur

Barnes 2004

BARNES, H. A.: The rheology of emulsions. In: PETSEV, D. N. (Hrsg.): *Emulsions: Structure, Stability and Interactions*. Amsterdam (NL) : Elsevier Ltd., 2004, S. 721-759

Becher 1966

BECHER, P.: *Emulsions: Theory and Practice*. 2. Aufl. New York : Reinhold, 1966

Becher 2001

BECHER, P.: *Emulsions : Theory and Practice*. 3. Aufl. New York : Oxford University Press, 2001

Binks 1998

BINKS, B. P.: Emulsions – Recent Advances in Understanding. In: BINKS, B. P. (Hrsg.): *Modern Aspects of Emulsion Science*. Cambridge : The Royal Society of Chemistry (1998), S. 1-55

Brooks, Richmond, 1991

BROOKS, B. W.; RICHMOND, H. N.: Dynamics of liquid-liquid phase inversion using non-ionic surfactants. In: *Colloids and Surfaces*, Bd. 58, (1991), S. 131-148

Brooks, Richmond, 1994

BROOKS, B. W.; RICHMOND, H. N.: Phase inversion in non-ionic surfactant-oil-water systems – II. Drop size studies in catastrophic inversion with turbulent mixing. In: *Chemical Engineering Science*, Bd. 49, (1994), Nr. 7, S. 1065-1075

Brooks, Richmond, Zerfa 1998

BROOKS, B. W.; RICHMOND, H. N.; ZERFA, M.: Phase Inversion and Drop Formation in Agitated Liquid-Liquid Dispersions in the Presence of Nonionic Surfactants. In: BINKS, B. P. (Hrsg.): *Modern Aspects of Emulsion Science*. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 1998, S. 175-204

Brummer 2006

BRUMMER, R.: *Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions*. Berlin : Springer Verlag, 2006

Clariant GmbH 2004

CLARIANT GmbH: *Surfactants for Industrial Applications*. Frankfurt, 2004 - Firmenschrift

Danner 2005

DANNER, T.: Grundlagen der Tropfenkoaleszenz. In: SCHUBERT, H. (Hrsg.): *Emulgiertechnik : Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*. Hamburg : Behr's, 2005, S. 233-271

Dickinson 1981

DICKINSON, E.: Interpretation of emulsion phase inversion as a cusp catastrophe. In: *Journal of Colloid and Interface Sciences*. Bd. 84 (1981), Nr. 1, S. 284-287

Dörfler 2002

DÖRFLER, H.-D.: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme : Physik und Chemie*. Berlin : Springer, 2002

Fainermann, Makievski, Joos 1994

FAINERMANN, V. B.; MAKIEVSKI, A. V.; JOOS, P.: Adsorption kinetics of octylphenyl ethers of poly(ethylene glycol)s on the solution-air interface. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Bd. 90 (1994), S. 213-224

Fainermann, Miller, Makievski 1995

FAINERMANN, V. B.; MILLER, R.; MAKIEVSKI, A. V.: Reorientation of Polyethylene Glycol Octylphenyl Ether in Nonequilibrium Adsorption Layers at the Water/Air Interface. Role of Molecular Weight and Temperature. In: *Langmuir*. Bd. 11 (1995), S. 3054-3060

Forgiarini et al. 2001

FORGIARINI, A.; ESQUENA, J.; GONZALES, C.; SOLANS, C.: Formation and stability of nano-emulsions in mixed nonionic surfactant systems. In: KREMER, F.; LAGALY, G. (Hrsg.): *Progress in Colloid and Polymer Science*. Bd. 118. *Trends in Colloid and Interface Science XV*. Berlin : Springer-Verlag, 2001, S. 184-189

Förster 1997

FÖRSTER, T.: Principles of Emulsion Formation. In: RIEGER, M. M. (Hrsg.); RHEIN, L. D. (Hrsg.): *Surfactants in Cosmetics*. New York : Marcel Dekker, 1997, S. 105-125

Förster, Schambil, von Rybinski 1992

FÖSTER, T.; SCHAMBIL, F.; VON RYBINSKI, W.: Production of fine disperse and long-term stable oil-in-water emulsions by the phase inversion temperature method. In: *Journal of Dispersion Science and Technology*. Bd. 13 (1992), Nr. 2, S. 183-193

Förster, Schambil, von Rybinski 1995

FÖRSTER, T.; SCHAMBIL, F.; VON RYBINSKI, W.: Influence of microemulsion phases on the preparation of fine-disperse emulsions. *Advances in colloid and interface science* (1995), Nr. 58, S. 119-149

Friberg 1976

FRIBERG, S.: Microemulsions and their potentials. In: *Chemtech*. Bd. 6 (1976), Nr. 2, S. 124-127

Friberg, Laczynska, Gillberg 1976

FRIBERG, S.; LAPCZYNSKA, I.; GILLBERG, G.: Microemulsions Containing Nonionic Surfactants – The Importance of the PIT Value. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. Bd. 56. (1976), Nr. 1, S. 19-32

Gerhards 2005

GERHARDS, C.: Einführung in die Rheologie von Emulsionen. In: SCHUBERT, H. (Hrsg.): *Emulgiertechnik : Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*. Hamburg : Behr's, 2005, S. 85-118

Gerthsen 1997

VOGEL, H.: *Gerthsen Physik*. 19. Aufl. Berlin : Springer, 1997

Gilchrist et al. 1989

GILCHRIST, A.; DYSTER, K. N.; MOORE, I. P. T.; NIENOW, A. W.: Delayed phase inversion in stirred liquid-liquid dispersions. In: *Chemical Engineering Science*. Bd. 44. (1989); Nr. 10, S.2381-2384

Goldszal, Bourrel 2000

GOLDSZAL, A.; BOURREL, M.: Demulsification of crude oil emulsions. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Bd. 39 (2000), Nr. 8, S. 2746-2751

Griffin 1949

GRIFFIN, W.C.: Classification of surface-active agents by „HLB“. In: *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*. Bd. 1. (1949), S. 311-326

Henkel (Zentrale Analytik) 2006

HENKEL KGaA (ZENTRALE ANALYTIK): *Tensidanalytik : Bestimmung von Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen in nichtionischen Tensiden und Emulgatoren*. Düsseldorf, 2006 – Firmenschrift

Henkel (Zentrale Analytik) 2007

HENKEL KGaA (ZENTRALE ANALYTIK, SCHODER, T.): *Analysenergebnis Genapol*. 2007 - Bericht

Hiltrop 1999a

HILTROP, K.: Grundlagen und Historie. In: STEGEMEYER, H. (Hrsg.): *Lyotrope Flüssigkristalle : Grundlagen, Entwicklung, Anwendung*. Darmstadt : Steinkopff, 1999, S. 1-24

Hiltrop 1999b

HILTROP, K.: Lyotrope Flüssigkristallphasen mizellarer Tensidlösungen. In: STEGEMEYER, H. (Hrsg.): *Lyotrope Flüssigkristalle : Grundlagen, Entwicklung, Anwendung*. Darmstadt : Steinkopff, 1999, S. 25-57

IUPAC

MC NAUGHT, A. P. (Hrsg.); WILKINSON, A. (Hrsg.): *IUPAC. Compendium of chemical Terminology*. 2. Aufl. Oxford : Blackwell Scientific, 1997

Johansson, Voets 2006

JOHANSSON, I.; VOETS, I.: Phase Inversion Studies as a Tool for Optimization and Characterization of Surfactant Mixtures in Specific Oil/Water Systems. In: SJÖBLOM, J. (Hrsg.): *Surfactant Science Series : Emulsions and Emulsion Stability*. Bd. 132. 2. Aufl. Boca Raton : CRC Press, 2006, S. 227-244

Kahlweit, Strey 1985

KAHLWEIT, M.; STREY, R.: Phase behaviour of ternary systems of the type water-oil-nonionic amphiphiles (microemulsions). In: *Angewandte Chemie*. Bd. 97 (1985), Nr. 8, S. 655-669

Kutschmann et al. 1995

KUTSCHMANN, E.-M.; FINDENEGG, G. H.; NICKEL, D.; VON RYBINSKI, W.: Interfacial tension of alkylglucosides in different APG/oil/water systems. In: *Colloid and Polymer Science*. Bd. 273. (1995), Nr. 6, S. 565-571

Krüss 2009

KRÜSS: *Messmethoden der Krüss-Tensiometer : Theorie zur Blasen-druckmethode*. Online in Internet: http://www.kruss.de/messtechnik/blasendruck_de.html (Stand: 05.01.2009)

Lagaly, Schulz, Zimehl 1997

LAGALY, G.; SCHULZ, O.; ZIMEHL, R.: *Dispersionen und Emulsionen*. Darmstadt : Steinkopff, 1997

Lawson, Flautt 1967

LAWSON, K. D.; FLAUTT, T. J.: Magnetically Oriented Lyotropic Liquid Crystalline Phases. In: *Journal of the American Chemical Society*. Bd. 89 (1967), Nr. 21, S. 5489-5491

Leal-Calderon, Schmitt, Bibette 2007

LEAL-CALDERON, F.; SCHMITT, V.; BIBETTE, J.: *Emulsion Science : Basic Principles*. 2. Aufl. New York : Springer, 2007

Lühmann, Finkelmann 1986

LÜHMANN, B.; FINKELMANN, H.: A lyotropic nematic phase of lamellar micelles (N_L) obtained by a non-ionic surfactant in aqueous solution. In: *Colloid and Polymer Science*. Bd. 264 (1986), S. 189-192

Mackay 1987

MACKAY, R. A.: Solubilization. In: SCHICK, M. J. (Hrsg.): *Surfactant Science Series*. Bd. 23. *Nonionic Surfactants : Physical Chemistry*. New York : Marcel Decker Inc., 1987, S. 297-368

Malvern Instruments 2005

MALVERN INSTRUMENTS LIMITED: *Mastersizer 2000*. Worcestershire (UK), 2005 - Firmenschrift

Marszall 1975

MARSZALL, L.: Study on the required HLB (hydrophilic-lipophilic balance) of oil-in-water emulsions by a simple phase-inversion titration. In: *Cosmetics and Perfumery*. Bd. 90 (1975), Nr. 2, S. 37-39

Marszall 1976

MARSZALL, L.: Adsorption of nonionic surfactants at the oil-water interface and emulsion inversion point. In: *Colloid and Polymer Science*, Bd. 254 (1976), Nr. 7, S. 674-675

Marszall 1977

MARSZALL, L.: The effect of alcohols on the hydrophile-lipophile balance of nonionic surfactants. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. Bd. 60 (1977), Nr. 3, S. 570-573

Marszall 1985

MARSZALL, L.: Emulsion inversion point and properties of the oil phase. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, Bd. 107 (1985), Nr. 2, S. 572-573

Marszall 1987

MARSZALL, L.: HLB of Nonionic Surfactants: PIT and EIP Methods. In: SCHICK, M. J. (Hrsg.): *Surfactant Science Series*. Bd. 23. *Nonionic Surfactants : Physical Chemistry*. New York : Marcel Decker Inc., 1987, S. 493-547

Mezger 2006

MEZGER, T. G.: *Das Rheologie Handbuch*. 2. Aufl. Hannover : Vincentz Network 2006

Mie 1908

MIE, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. In: *Annalen der Physik*. Bd. 25. (1908), Nr. 3, S. 377-445

Mitchell et al. 1983

MITCHELL, D. J.; TIDDY, G. J. T.; WARING, L.; BOSTOCK, T.; MC DONALD, M. P.: Phase Behaviour of Polyoxyethylene Surfactants with Water. In: *Journal of the Chemical Society : Faraday Transactions 1*. Bd. 79. (1983), S. 975-1000

Mollet, Grubenmann 2000

MOLLET, H., GRUBENMANN, A.: *Formulierungstechnik : Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen*. Weinheim : Wiley-VCH, 2000

Myers 2006

MYERS, D.: *Surfactant science and technology*. 3. Aufl. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2006

Ostwald 1910a

OSTWALD, W.: Beiträge zur Kenntnis der Emulsionen. In: *Kolloid Zeitschrift* (1910), Nr. 6, S. 103-109

Ostwald 1910b

OSTWALD, W.: Der kritische Punkt bei Emulsionen. In: *Kolloid Zeitschrift* (1910), Nr. 7, S. 64

Pizzino et al. 2007

PIZZINO, A.; RODRIGUEZ, M. P.; XUEREZ, C.; CATTÉ, M.; VAN HECKE, E.; AUBRY, J.-M.; SALAGER, J.-L.: Light Backscattering as an Indirect Method for Detectin Emulsion Inversion. In: *Langmuir*. Bd. 23. (2007), S. 5286-5288

Pohl 2005

POHL, M.: Grenzflächeneigenschaften. In: SCHUBERT, H. (Hrsg.): *Emulgiertechnik : Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*. Hamburg : Behr's, 2005, S. 45-83

Rhodia Silicones Europe 1996

RHODIA SILICONES EUROPE: *Rhodorsil Oils : 48 V 750 to V 1.000.000*. Lyon (F), 1996 - Firmenschrift

Römpp

FALBE, J. (Hrsg.); REGITZ, M. (Hrsg.): *RÖMPP : Lexikon Chemie*. 10. Aufl. Stuttgart : Georg Thieme, 1999

Rouviere et al. 1989

ROUVIERE, J.; RAZAK ARIZON, J. L.; MARIGNAN, J.; BRUN, B.: Rheological and X-Ray Studies on Nonionic Surfactant Emulsions Involving Hydrocarbon or Silicone Oil. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. Bd. 133 (1989), Nr. 2, S. 293-301

Ruckenstein, Chi 1975

RUCKENSTEIN, E.; CHI, J. C.: Stability of microemulsions. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 : Molecular and Chemical Physics*. Bd. 71 (1975), S. 1690-1707

Salager 1988

SALAGER, J.-L.: Phase Transformation and Emulsion Inversion on the Basis of Catastrophe Theory. In: BECHER, P. (Hrsg.): *Encyclopedia of Emulsion Technology : Basic Theory, Measurement, Applications*. Bd. 3. New York : Marcel Dekker, 1988; S. 79-134

Salager 2006

SALAGER, J.-L.: Emulsion Phase Inversion Phenomena. In: SJÖBLOM, J. (Hrsg.): *Surfactant Science Series*. Bd. 132. *Emulsions and Emulsion Stability*. 2. Aufl., Boca Raton : CRC Press, 2006, S. 185-226

Salager, Briceno, Bracho 2001

SALAGER, J.-L.; BRICENO, M. I.; BRACHO, C L.: Heavy Hydrocarbon Emulsions : Making Use of the State of the Art in Formulation Engineering. In: SJÖBLOM, J. (Hrsg.): *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*. New York : Marcel Dekker, 2001, S. 455-495

Salager et al. 2004

SALAGER, J.-L.; FORGIARINI, A.; MARQUEZ, L.; PENA, A.; PIZZINO, A.; RODRIGUEZ, M. P.; RONDON-GONZALES, M.: Using emulsion inversion in industrial processes. In: *Advances in Colloid and Interface Science* (2004), Nr. 108-109, S. 259-272

Salager et al. 2009

SALAGER, J.-L.; ANTON, R.; FORGIARINI, A.; MARQUEZ, L.: Formulation of Microemulsions. In: STUBENRAUCH, C. (Hrsg.): *Microemulsions : Background, New Concepts, Applications, Perspectives*. Chichester : Blackwell-Wiley, 2009, S. 84-121

Sasol Germany GmbH 2008

SASOL GERMANY GmbH: *Sasol Olefins and Surfactants : Alcohol ethoxylates : Versatile Alternatives for Technical Applications*. 2008 – Firmenschrift

Sasol Germany GmbH (Anwendungstechnik) 2008

SASOL GERMANY GmbH (ANWENDUNGSTECHNIK, FRITZ, T.): Mündliche Äußerung, 2008

Sasol Germany GmbH (Anwendungstechnik) 2008

SASOL GERMANY GmbH (ANWENDUNGSTECHNIK, FRITZ, T.): Mündliche Äußerung, August 2011

Sita-Messtechnik 2007

SITA-MESSTECHNIK: *SITA Oberflächenspannung : Oberflächenspannungs-Messverfahren : Blasendruckmethode (Blasendruckverfahren)*. Online in Internet: http://www.sita-messtechnik.de//oberfl/frame_oberfl_messverfahren.html (Stand: 15.05.2007)

Schneider et al. 2007

SCHNEIDER, A.; VON RYBINSKI, W.; KLEIN, J.; PLANTENBERG, T.: *Phase inversion phenomena in emulsions of polydimethylsiloxanes in water* : Poster. 43rd Meeting of the German Colloid Society. Mainz, 2007

Schneider et al. 2008

SCHNEIDER, A.; VON RYBINSKI, W.; KLEIN, J.; PLANTENBERG, T.: *Phasen-Inversion von Emulsionen aus Polydimethylsiloxanen in Wasser* : Vortrag. Sitzung des ProcessNet-Fachausschusses „Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse. Würzburg, 2008

Schramm 2005

SCHRAMM, L. L.: *Emulsions, Foams and Suspensions : Fundamentals and Applications*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2005

Schuchmann 2005

SCHUCHMANN, H. P.: Tropfenaufruch und Energiedichtekonzept beim mechanischen Emulgieren. In: SCHUBERT, H. (Hrsg.): *Emulgiertechnik : Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*. Hamburg : Behr's, 2005, S. 171-206

Schubert 2005a

SCHUBERT, H.: Einführung in die Emulgiertechnik. In: SCHUBERT, H. (Hrsg.): *Emulgiertechnik : Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*. Hamburg : Behr's, 2005, S. 1-15

Selker, Sleicher 1965

SELKER, A. H.; SLEICHER JR., C. A.: Factors affecting which phase will disperse when immiscible liquids are stirred together. In: *Canadian Journal of Chemical Engineering*. Bd. 43 (1965), S. 298-301

Shinoda 1967

SHINODA, K.: The Correlation between the Dissolution State of Nonionic Surfactant and the Type of Dispersion Stabilized with the Surfactant. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. Bd. 24. (1967), S. 4-9

Shinoda, Arai 1964

SHINODA, K; ARAI, H.: The Correlation between Phase Inversion Temperatur in Emulsion an Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier. In: *The Journal of Physical Chemistry*. Bd. 68. (1964), Nr. 12, S. 3485-3490

Shinoda, Arai 1965

SHINODA, K; ARAI, H.: Solubility of nonionic surface-active agents in hydrocarbons. In: *Journal of Colloid Science*. Bd. 20. (1965), S. 93-97

Shinoda, Friberg 1986

SHINODA, K.; FRIBERG, S.: *Emulsions and Solubilisation*. Wiley, New York, 1986

Shinoda, Kunieda 1983

SHINODA, K.; KUNIEDA, H. In: BECHER, P. (Hrsg.): *Encyclopedia of Emulsion Technology*. Bd. 1. New York : Marcel Dekker, 1983, S. 337-367

Shinoda, Saito 1968

SHINODA, K.; SAITO, H.: The Effect of Temperature on the Phase Equilibria and the Types of Dispersions of the Ternary System Composed of Water, Cyclohexane and Nonionic Surfactant. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. Bd. 26. (1968), S. 70-74

Shinoda, Saito 1969

SHINODA, K; SAITO, H.: The Stability of O/W Type Emulsions as Functions of Temperature and the HLB of Emulsifiers: The Emulsification by PIT-method. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. Bd. 30. (1969), Nr. 2, S. 258-263

Solans, Kunieda 1997

SOLANS; KUNIEDA: *Industrial Applications of Microemulsions*. New York : Marcel Dekker, S. 175-197

Stoyanov 2002

STOYANOV, S.: *Theory and Simulation of Interfacial Effects and Phase Behaviour of Nonionic Surfactants*. Essen, Universität Essen, Dissertation, 2002

Tadros 2009

TADROS, T. F.: *Emulsion Science and Technology*. Weinheim : Wiley-VCH, 2009

Timmermann 2005

TIMMERMANN, F.: Emulgatoren: Aufbau und Wirkungsweise. In: SCHUBERT, H.: *Emulgiertechnik : Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*. Hamburg : Behr's, 2005, S. 19-43

Vaessen, Stein 1995

VAESSEN, G. E.; STEIN, H. N.: The applicability of catastrophe theory to emulsion phase inversion. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. Bd. 176 (1995), Nr. 2, S. 378-387

Vollmer, Strey, Vollmer 1997

VOLLMER, D.; STREY, R.; VOLLMER, J.: Oscillating phase separation in microemulsions. I. Experimental observation. In: *Journal of Chemical Physics*. Bd. 107 (1997), Nr. 9, S. 3619-3626

von Rybinski 2003

VON RYBINSKI, W.: *Neue Erkenntnisse zu Mikroemulsionsphasen bei Systemen aus Öl, Wasser und nichtionischen Tensiden*. Düsseldorf, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Habil-Schr., 2003

von Rybinski 2005

VON RYBINSKI, W.: Herstellung von Emulsionen nach der Phaseninversionstemperaturmethode. In: SCHUBERT, H. (Hrsg.): *Emulgiertechnik : Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*. Hamburg : Behr's, 2005, S. 469-485

Wadle, Förster, von Rybinski 1993

WADLE, A.; FÖRSTER, T.; VON RYBINSKI, W.: Influence of the microemulsion phase structure on the phase inversion temperature emulsification of polar oils. In: *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Bd. 76 (1993), Nr. 1-3, S. 51-57

Wedler 2004

WEDLER, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 5. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH; 2004

Weers 1998

WEERS, J. G.: Molecular Diffusion in Emulsions and Emulsion Mixtures. In: BINKS, B. P. (Hrsg.): *Modern Aspects of Emulsion Science*. Cambridge : The Royal Society of Chemistry (1998), S. 292-327

Wormuth, Geissler 1991

WORMUTH, K. R.; GEISSLER, P. R.: Phase Behaviour of Monodisperse and Polydisperse Ethoxylated Alcohols. In: *Journal of Colloid and Interface Science* (1991), Bd. 146, Nr. 2, S.320-329

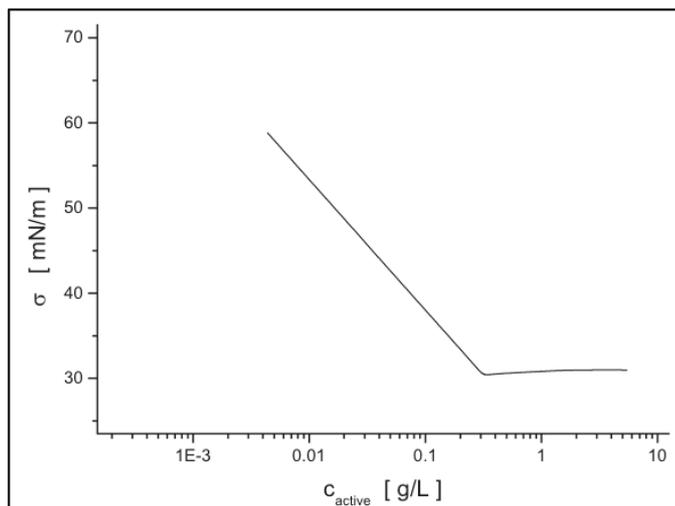
Zambrano et al. 2003

ZAMBRANO, N.; TYRODE, E.; MIRA, I.; MARQUEZ, L.; RODRIGUEZ, M.-P.; SALAGER, J.-L.: Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. 1. Effekt of the Water-to-Oil Ratio Rate of Change on the Dynamic Inversion Frontier. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research*. (2003), Nr. 42, S. 50-56

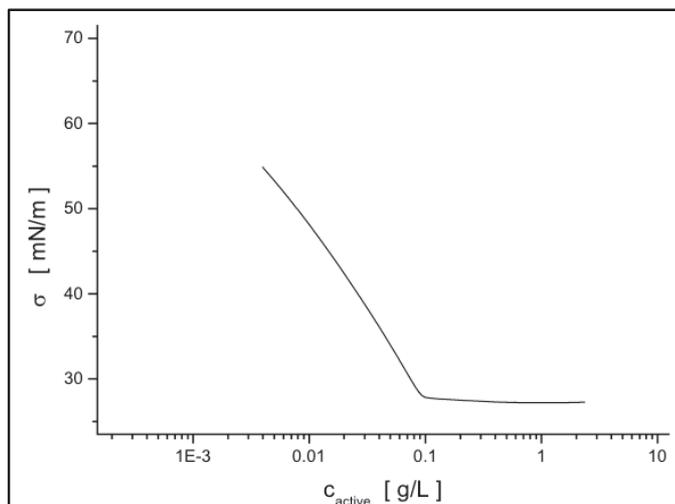
Anhang

cmc-Kurven

Die statische Oberflächenspannung σ [mN/m] wässriger Tensidlösungen wurde gegen deren Konzentrationen c [g/L] aufgetragen. Aus den Kurven wurde die cmc_{lg} ermittelt und die minimal erreichbare Grenzflächenspannung σ_{min} bestimmt. Die Ergebnisdaten stammen von der Firma Clariant GmbH (Frankfurt, Deutschland).

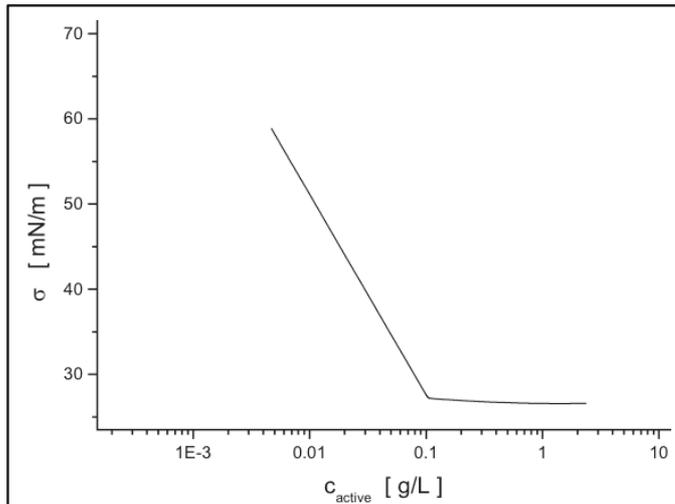


cmc_{II}-Kurve von $C_{11}EO_{11}$
 $cmc_{lg} = 0,320$ g/L
 $\sigma_{min} = 30,4$ mN/m

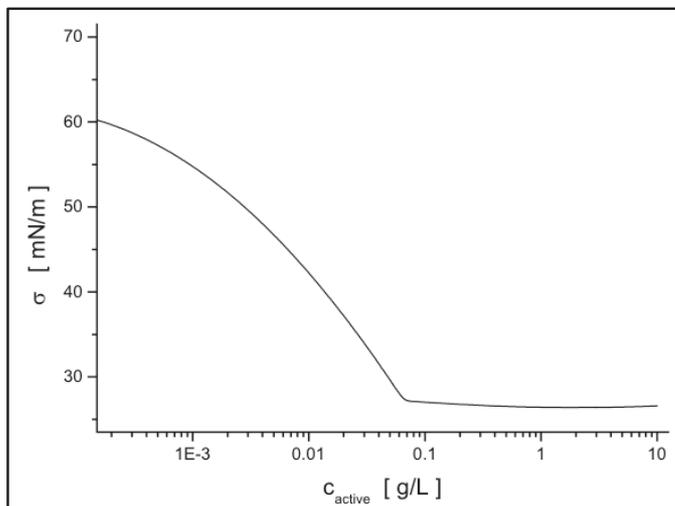


cmc_{II}-Kurve von $C_{11}EO_8$
 $cmc_{lg} = 0,092$ g/L
 $\sigma_{min} = 27,8$ mN/m

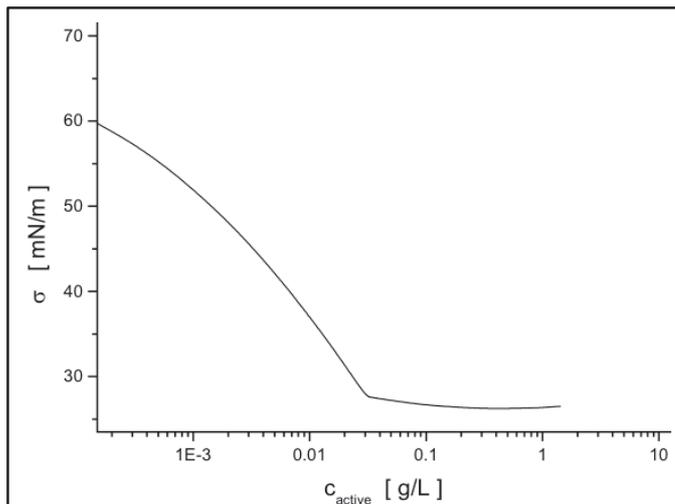
Catastrophic Phase Inversion



cmc_{II}-Kurve von C₁₁EO₅
 $cmc_{lg} = 0,100$ g/L
 $\sigma_{\text{min}} = 26,8$ mN/m



cmc_{II}-Kurve von C₁₃EO₈
 $cmc_{lg} = 0,066$ g/L
 $\sigma_{\text{min}} = 26,7$ mN/m

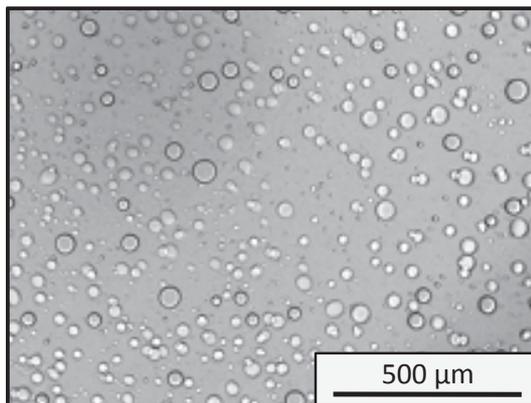


cmc_{II}-Kurve von C₁₃EO₅
 $cmc_{lg} = 0,030$ g/L
 $\sigma_{\text{min}} = 26,7$ mN/m

Mikroskopie-Bilder

Die folgenden Abbildungen zeigen Mikroskopie- und Polarisationsmikroskopie-Bilder von Emulsionen durch kontinuierliche Wasser-Zugabe zu einer T/O-Emulsion unter Rühren hergestellt wurden. (Kapitel 4.3.2)

Emulsionen, hergestellt aus T/O-Emulsion mit 7,0 w-% $C_{11}EO_8$ -Tensid



Mikroskopische T/O-Emulsion (0,0 % W-Gh.)

hergestellt durch Zugabe von $C_{11}EO_8$ -Tensid zu einem Silikon-Öl-Gemisch und anschließendem Rühren.

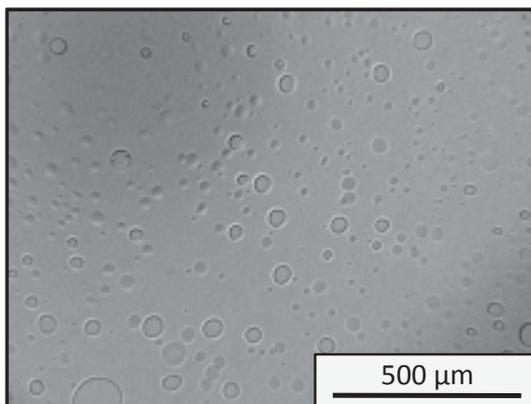
Leitfähigkeit 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Zusammensetzung:

Tensid 7,0 w-%

Silikon 93,0 w-%

Wasser 0,0 w-%



Mikroskopische W/O-Emulsion (2,5 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid.

Leitfähigkeit 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$

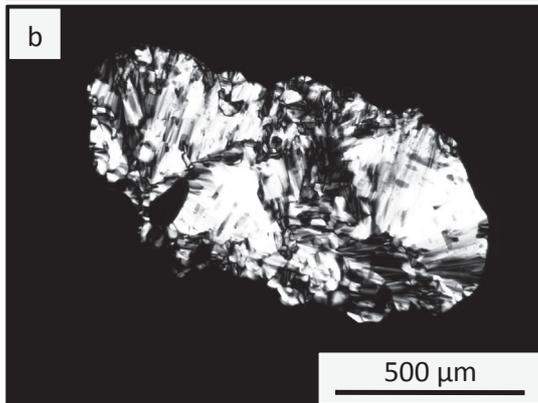
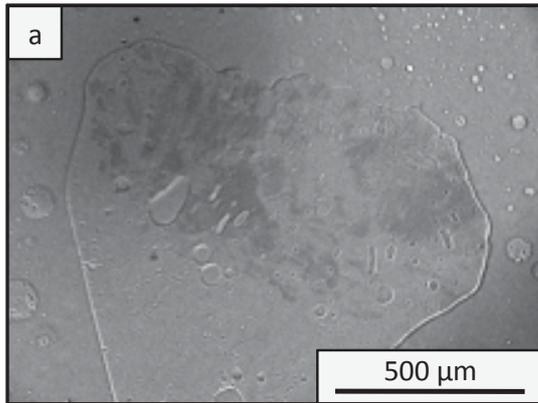
Zusammensetzung:

Tensid 6,8 w-%

Silikon 90,7 w-%

Wasser 2,5 w-%

Catastrophic Phase Inversion

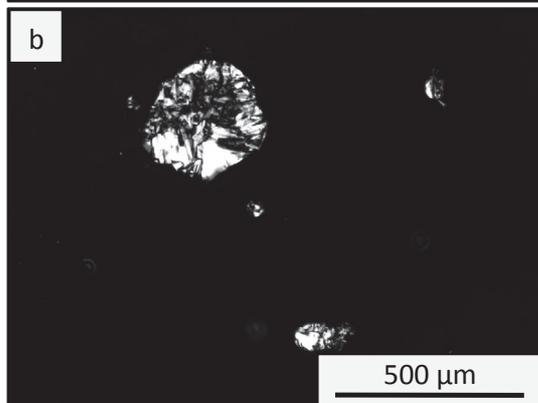
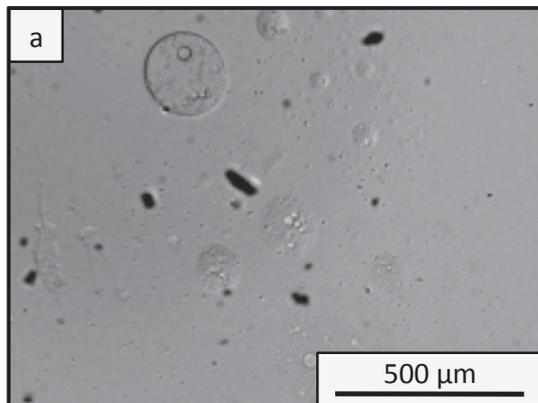


Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) O/W/O-Emulsion (5,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	6,7 w-%
Silikon	88,3 w-%
Wasser	5,0 w-%

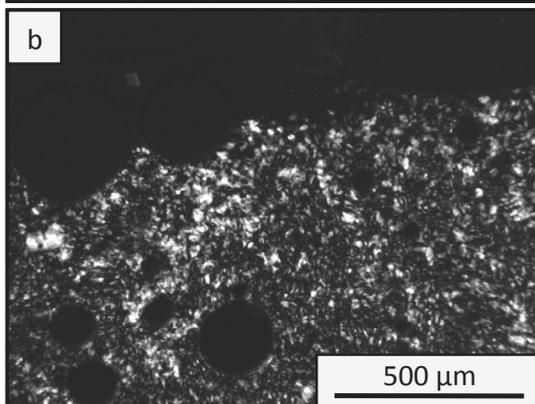
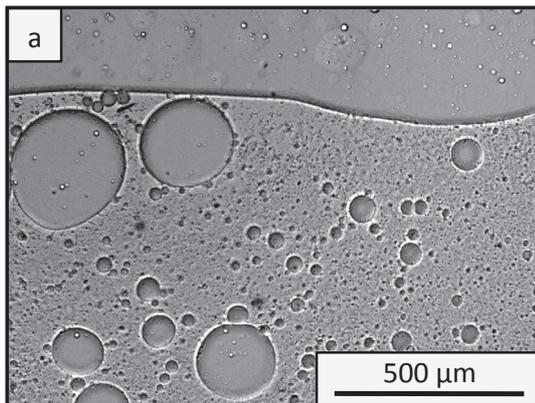


Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) O/W/O-Emulsion (7,5 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	6,5 w-%
Silikon	86,0 w-%
Wasser	7,5 w-%

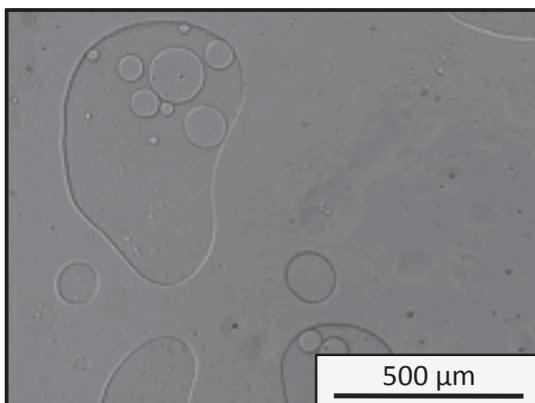


Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) O/W/O-Emulsion (10,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	6,3 w-%
Silikon	83,7 w-%
Wasser	10,0 w-%

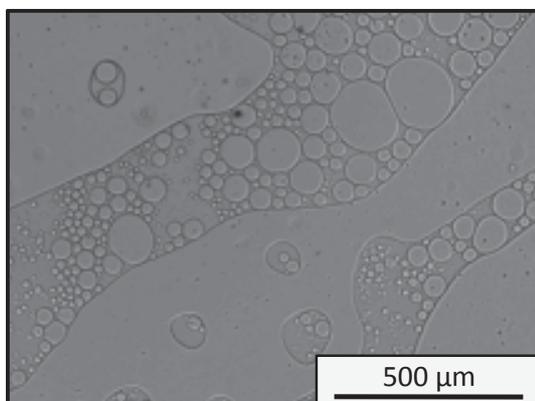


Mikroskopische O/W/O-Emulsion (12,5 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	6,1 w-%
Silikon	81,4 w-%
Wasser	12,5 w-%



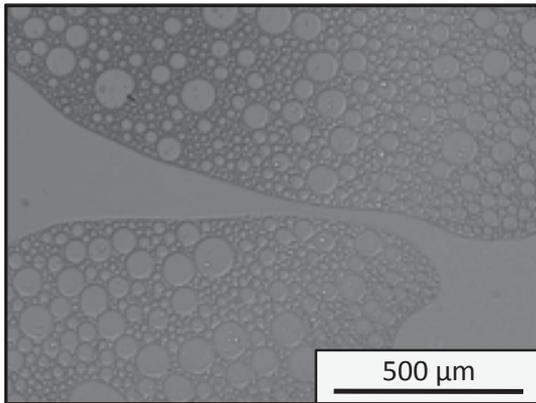
Mikroskopische O/W/O-Emulsion (15,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	6,0 w-%
Silikon	79,0 w-%
Wasser	15,0 w-%

Catastrophic Phase Inversion

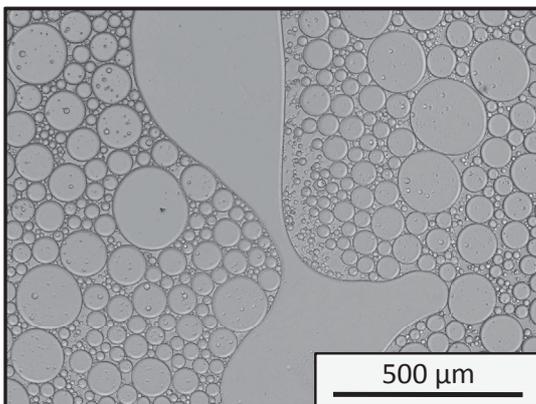


Mikroskopische O/W/O-Emulsion (17,5 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid. Leitfähigkeit 0,2 μS/cm

Zusammensetzung:

Tensid	5,8 w-%
Silikon	76,7 w-%
Wasser	17,5 w-%

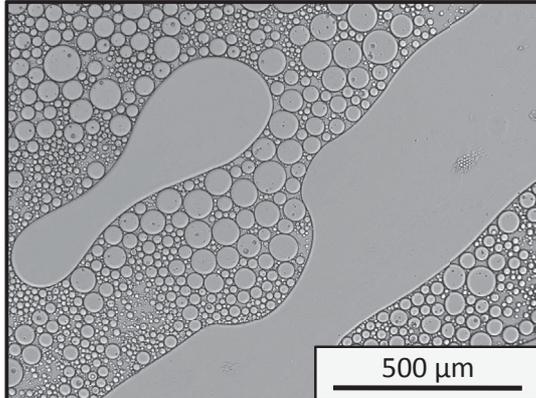


Mikroskopische O/W/O-Emulsion (20,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid. Leitfähigkeit 0,2 μS/cm

Zusammensetzung:

Tensid	5,6 w-%
Silikon	74,4 w-%
Wasser	20,0 w-%

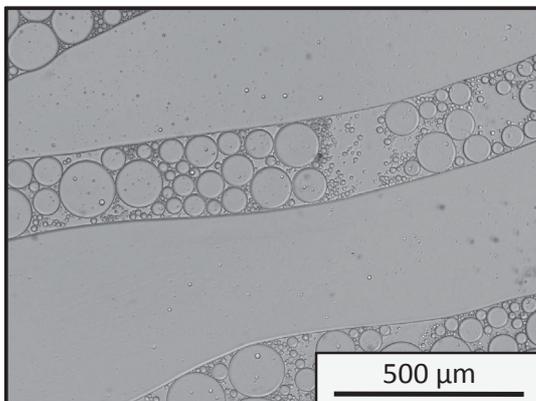


Mikroskopische O/W/O-Emulsion (22,5 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid. Leitfähigkeit 0,2 μS/cm

Zusammensetzung:

Tensid	5,4 w-%
Silikon	72,1 w-%
Wasser	22,5 w-%

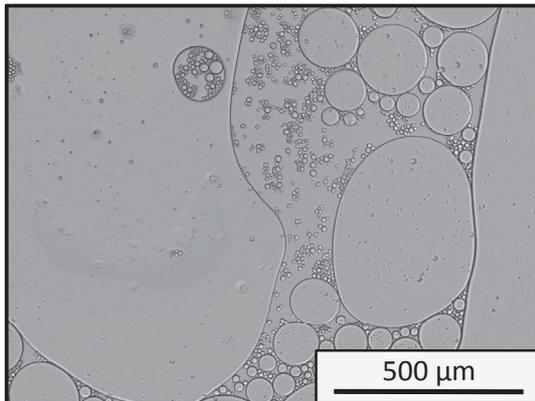


Mikroskopische O/W/O-Emulsion (25,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid. Leitfähigkeit 0,1 μS/cm

Zusammensetzung:

Tensid	5,3 w-%
Silikon	69,7 w-%
Wasser	25,0 w-%

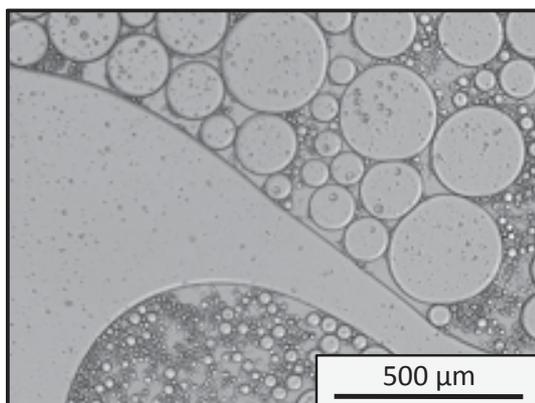


Mikroskopische O/W/O-Emulsion (27,5 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	5,1 w-%
Silikon	67,4 w-%
Wasser	27,5 w-%

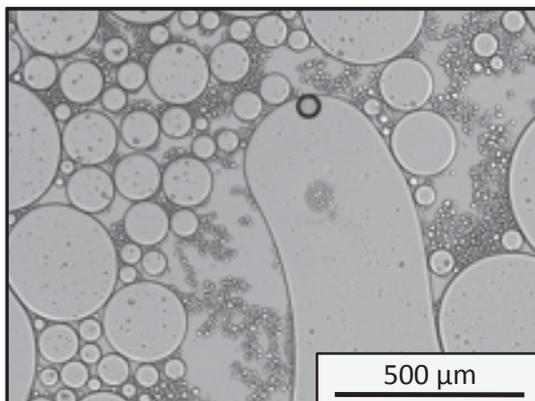


Mikroskopische O/W/O-Emulsion (30,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	4,9 w-%
Silikon	65,1 w-%
Wasser	30,0 w-%

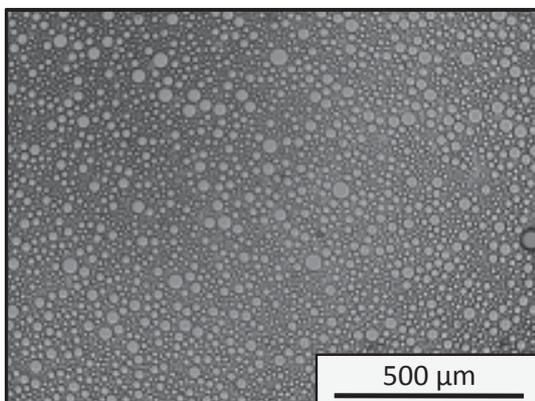


Mikroskopische O/W/O-Emulsion (32,5 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,1 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	4,7 w-%
Silikon	62,8 w-%
Wasser	32,5 w-%



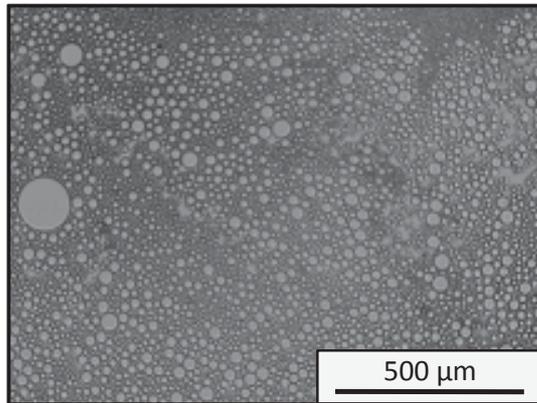
Mikroskopische O/W-Emulsion (35,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 22,7 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	4,6 w-%
Silikon	60,4 w-%
Wasser	35,0 w-%

Catastrophic Phase Inversion

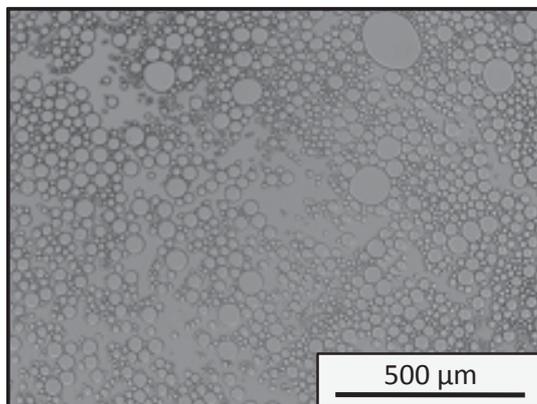


Mikroskopische O/W-Emulsion (40,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid. Leitfähigkeit 22,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	4,2 w-%
Silikon	55,8 w-%
Wasser	40,0 w-%

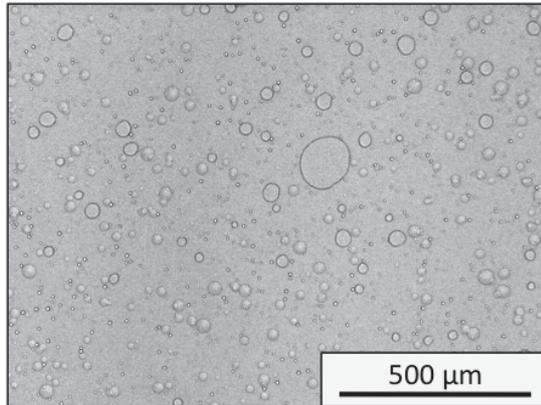


Mikroskopische O/W-Emulsion (50,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{11}EO_8$ -Tensid. Leitfähigkeit 22,5 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	3,5 w-%
Silikon	46,5 w-%
Wasser	50,0 w-%

Emulsionen, hergestellt aus T/O-Emulsion mit 7,0 w-% $C_{13}EO_8$ -Tensid**Mikroskopische T/O-Emulsion (0,0 % W-Gh.)**

hergestellt durch Zugabe von $C_{13}EO_8$ -Tensid zu einem Silikon-Öl-Gemisch und anschließendem Rühren.

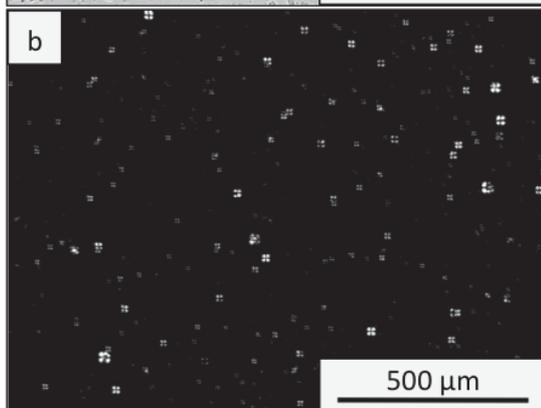
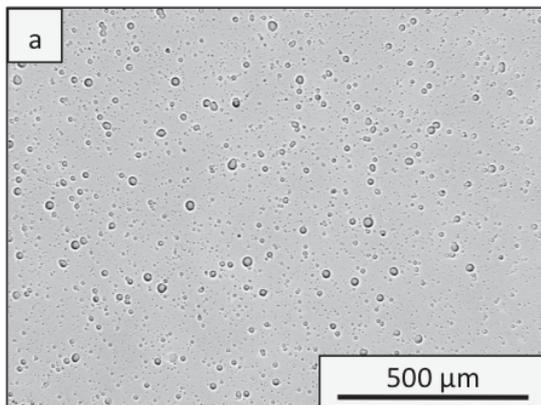
Leitfähigkeit 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Zusammensetzung:

Tensid 7,0 w-%

Silikon 93,0 w-%

Wasser 0,0 w-%

**Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) W/O-Emulsion (2,5 % W-Gh.)**

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{13}EO_8$ -Tensid.

Leitfähigkeit 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$

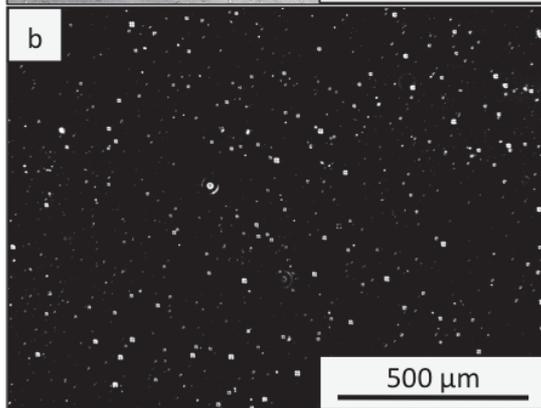
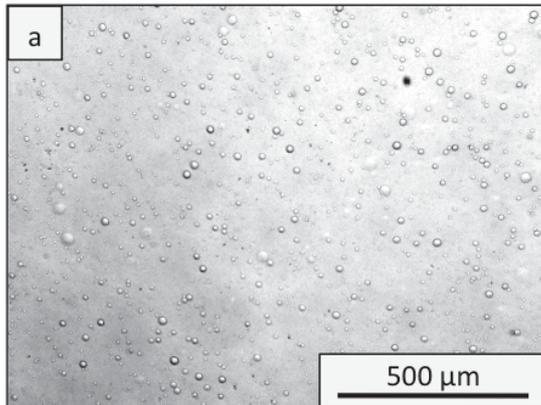
Zusammensetzung:

Tensid 6,8 w-%

Silikon 90,7 w-%

Wasser 2,5 w-%

Catastrophic Phase Inversion

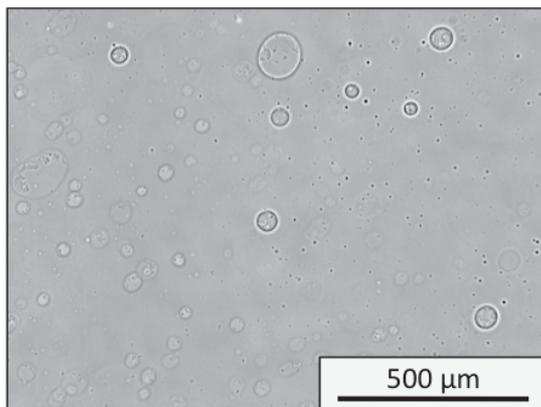


Mikroskopische (a) und polarisationsmikroskopische (b) W/O-Emulsion (5,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{13}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	6,7 w-%
Silikon	88,3 w-%
Wasser	5,0 w-%

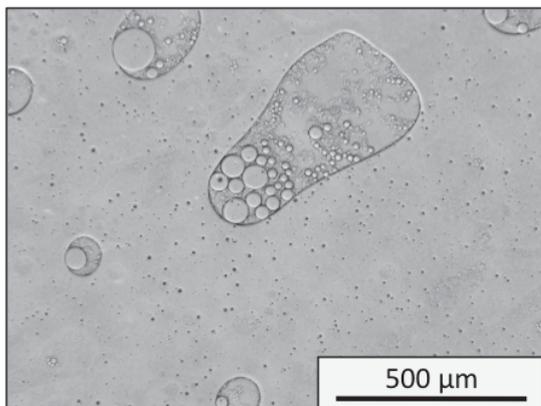


Mikroskopische W/O-Emulsion (7,5 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{13}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	6,5 w-%
Silikon	86,0 w-%
Wasser	7,5 w-%

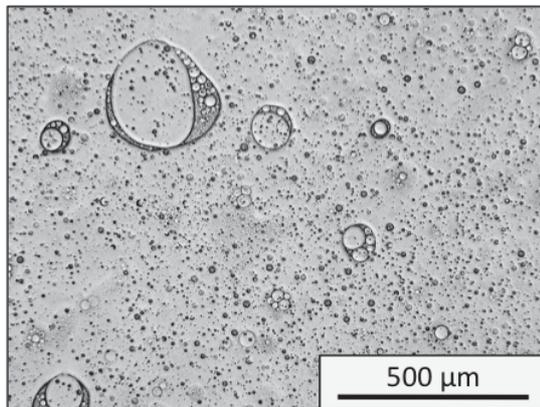


Mikroskopische O/W/O-Emulsion (10,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{13}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	6,3 w-%
Silikon	83,7 w-%
Wasser	10,0 w-%

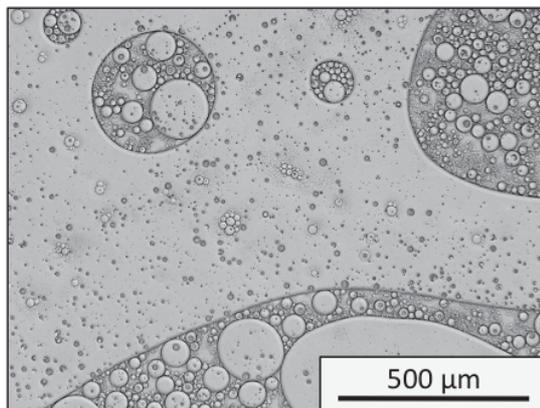


Mikroskopische O/W/O-Emulsion (12,5 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{13}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	6,1 w-%
Silikon	81,4 w-%
Wasser	12,5 w-%

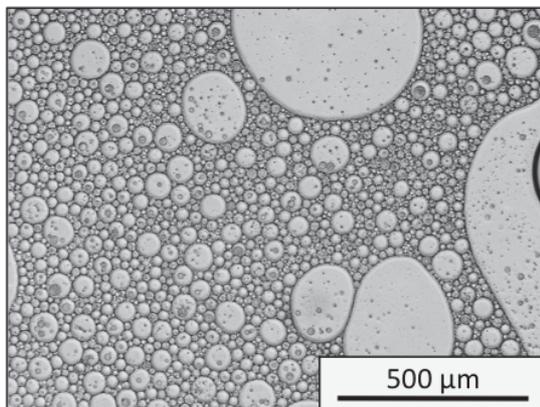


Mikroskopische O/W/O-Emulsion (15,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{13}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	6,0 w-%
Silikon	79,0 w-%
Wasser	15,0 w-%

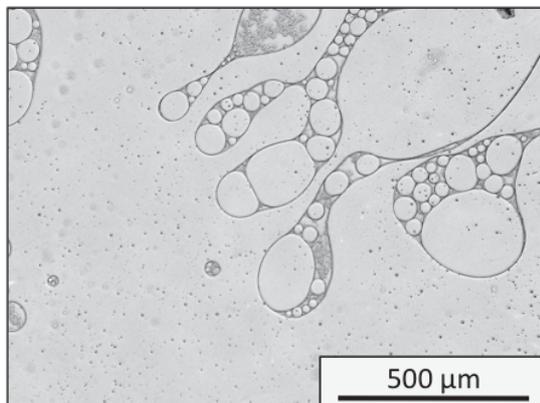


Mikroskopische O/W/O-Emulsion (17,5 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{13}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	5,8 w-%
Silikon	76,7 w-%
Wasser	17,5 w-%



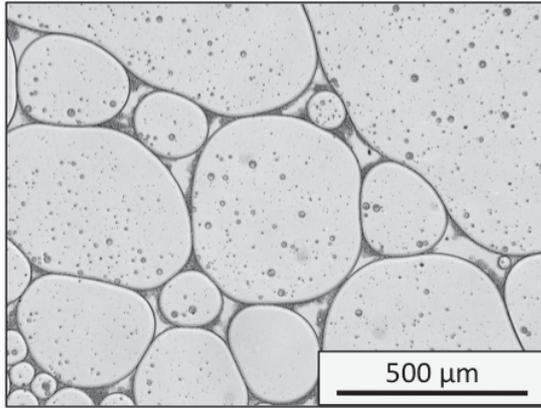
Mikroskopische O/W/O-Emulsion (20,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{13}EO_8$ -Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 $\mu S/cm$

Zusammensetzung:

Tensid	5,6 w-%
Silikon	74,4 w-%
Wasser	20,0 w-%

Catastrophic Phase Inversion

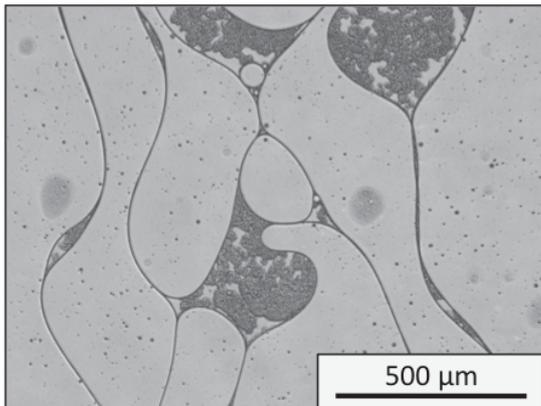


Mikroskopische O/W/O-Emulsion (22,5 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von C₁₃EO₈-Tensid.
Leitfähigkeit 0,2 µS/cm

Zusammensetzung:

Tensid	5,4 w-%
Silikon	72,1 w-%
Wasser	22,5 w-%

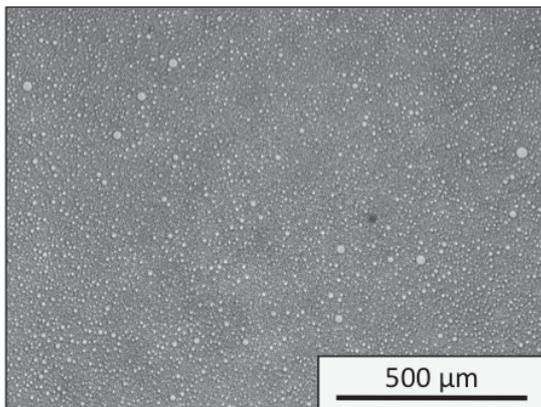


Mikroskopische O/W/O-Emulsion (25,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von C₁₃EO₈-Tensid.
Leitfähigkeit 0,1 µS/cm

Zusammensetzung:

Tensid	5,3 w-%
Silikon	69,7 w-%
Wasser	25,0 w-%

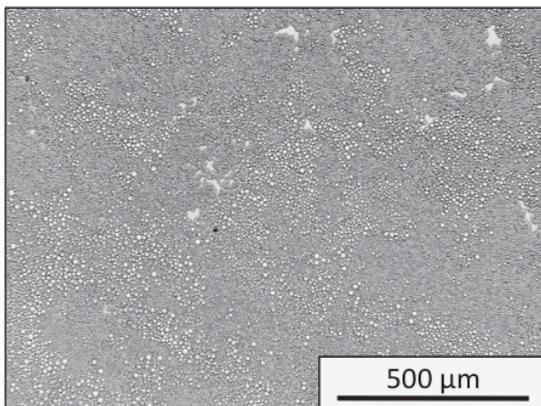


Mikroskopische O/W-Emulsion (27,5 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von C₁₃EO₈-Tensid.
Leitfähigkeit 18,5 µS/cm

Zusammensetzung:

Tensid	5,1 w-%
Silikon	67,4 w-%
Wasser	27,5 w-%

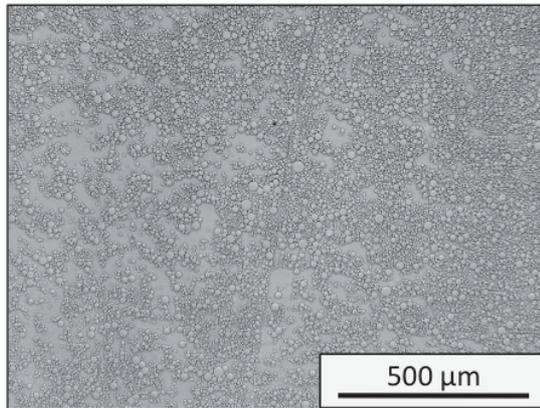


Mikroskopische O/W-Emulsion (40,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von C₁₃EO₈-Tensid.
Leitfähigkeit 22,2 µS/cm

Zusammensetzung:

Tensid	4,2 w-%
Silikon	55,8 w-%
Wasser	40,0 w-%



Mikroskopische O/W-Emulsion (50,0 % W-Gh.)

hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% von $C_{13}EO_8$ -Tensid. Leitfähigkeit 22,5 $\mu S/cm$

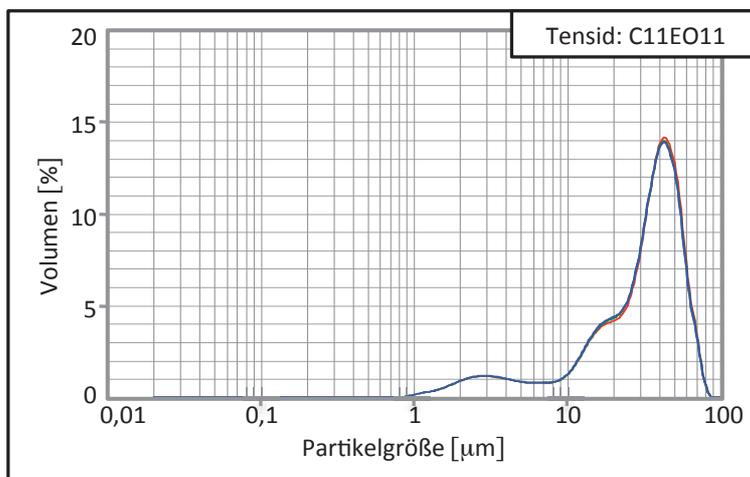
Zusammensetzung:

Tensid	3,5 w-%
Silikon	46,5 w-%
Wasser	50,0 w-%

Partikelgrößenverteilungskurven

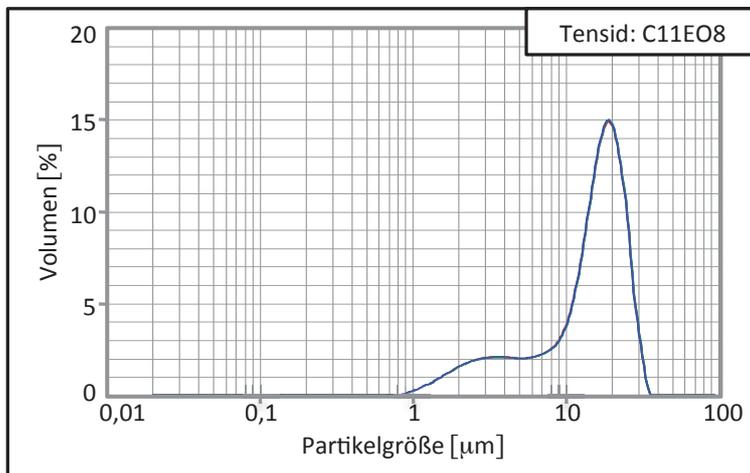
Die Verteilung [Volumen-%] der durch Catastrophic Inversion hergestellten O/W-Emulsionen (Kapitel 4.3.2) wurde gegen die Partikelgröße [μm] aufgetragen.

O/W-Emulsionen, hergestellt aus T/O-Emulsionen mit 7,0 w-% Tensid



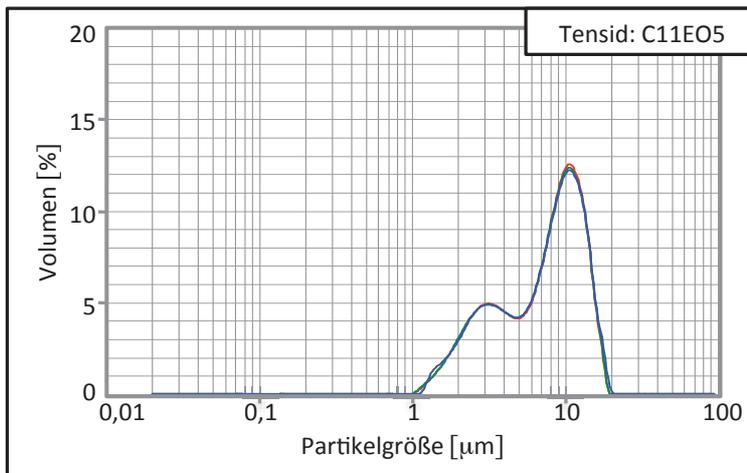
Partikelgrößenverteilung

Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% C₁₁EO₁₁.
Mittl. Teilchengr.:
d = 34,96 μm



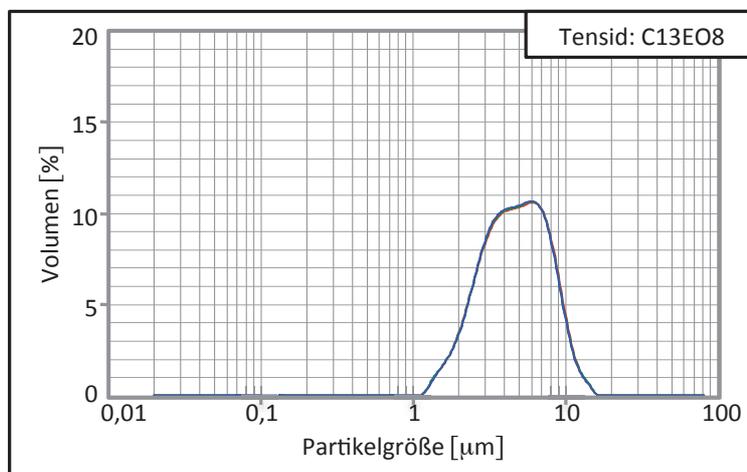
Partikelgrößenverteilung

Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% C₁₁EO₈.
Mittl. Teilchengr.:
d = 15,71 μm



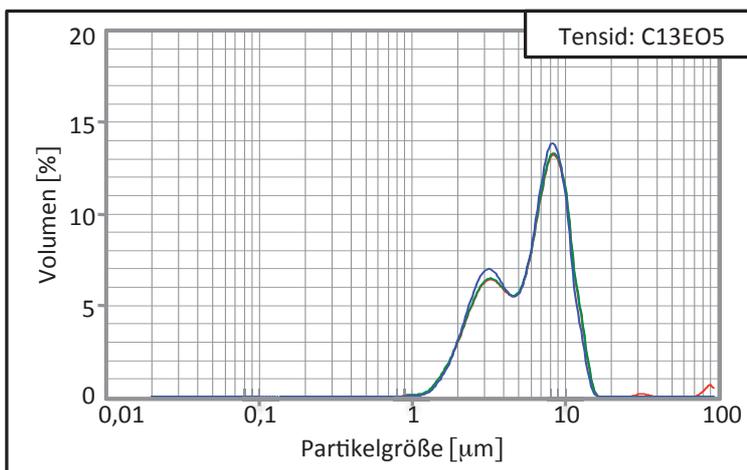
Partikelgrößenverteilung

Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% C₁₁EO₅.
Mittl. Teilchengr.:
d = 8,45 µm



Partikelgrößenverteilung

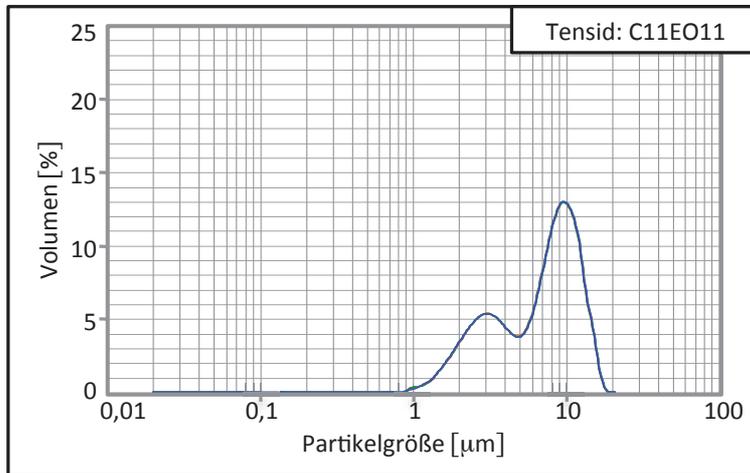
Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% C₁₃EO₈.
Mittl. Teilchengr.:
d = 4,75 µm



Partikelgrößenverteilung

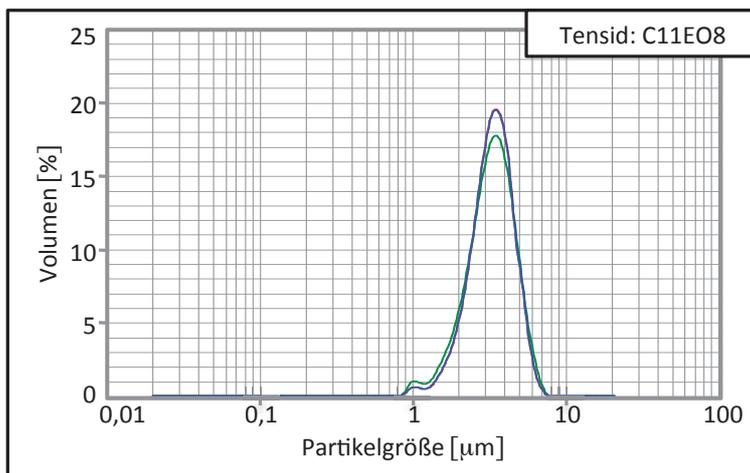
Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 7,0 w-% C₁₃EO₅.
Mittl. Teilchengr.:
d = 6,98 µm

O/W-Emulsionen, hergestellt aus T/O-Emulsionen mit 17,5 w-% Tensid



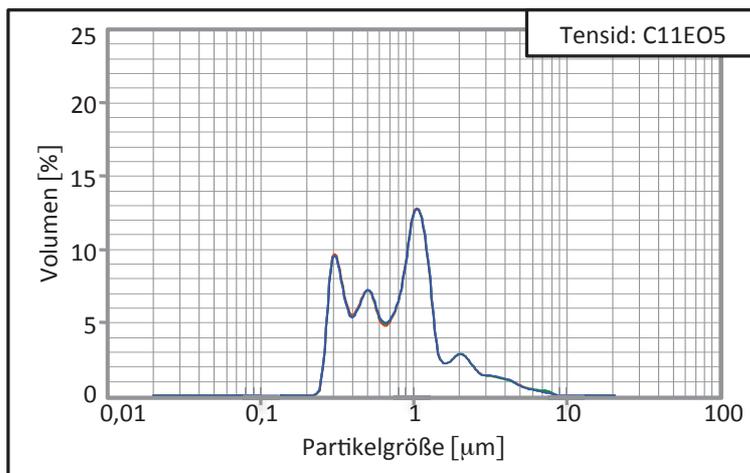
Partikelgrößenverteilung

Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 17,5 w-% C₁₁EO₁₁.
Mittl. Teilchengr.:
d = 7,38 µm



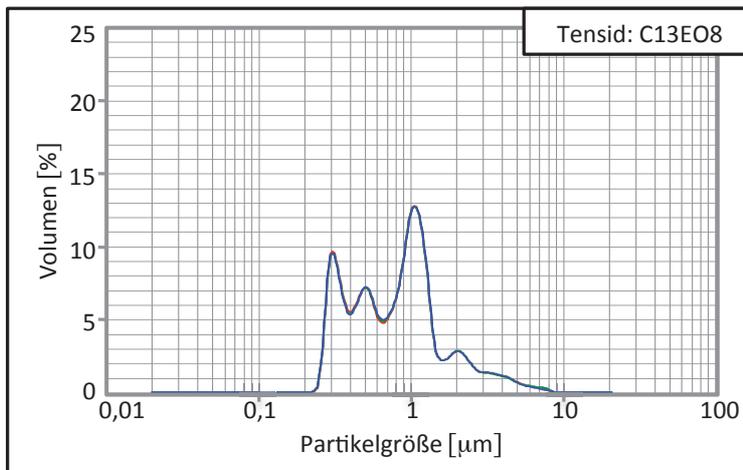
Partikelgrößenverteilung

Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 17,5 w-% C₁₁EO₈.
Mittl. Teilchengr.:
d = 3,54 µm



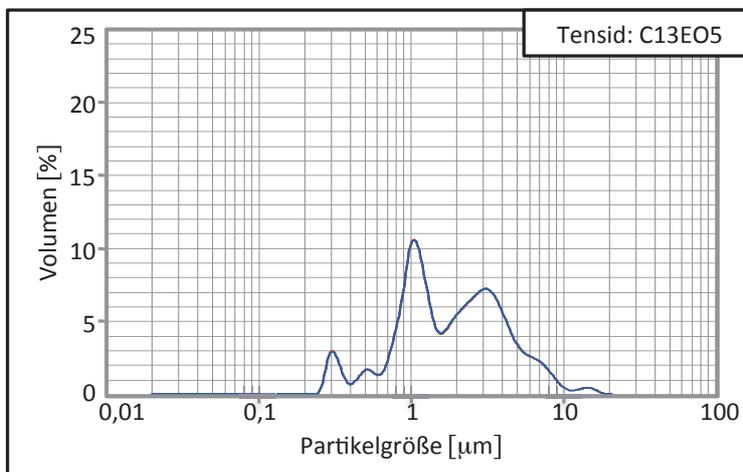
Partikelgrößenverteilung

Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 17,5 w-% C₁₁EO₅.
Mittl. Teilchengr.:
d = 1,12 µm



Partikelgrößen- verteilung

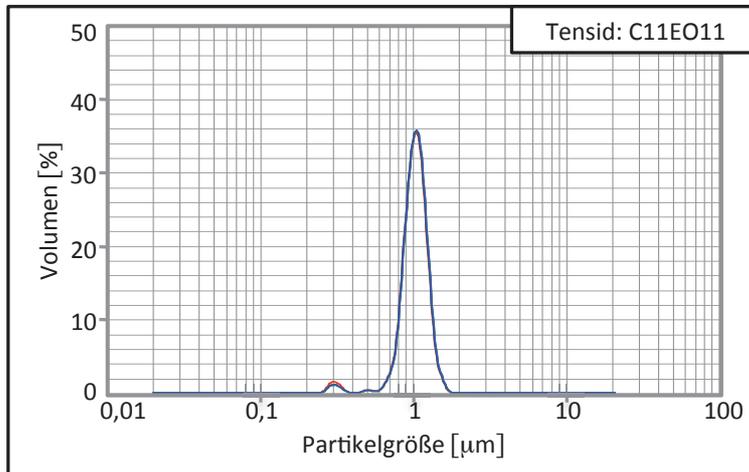
Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 17,5 w-% C₁₃EO₈.
Mittl. Teilchengr.:
d = 1,09 µm



Partikelgrößen- verteilung

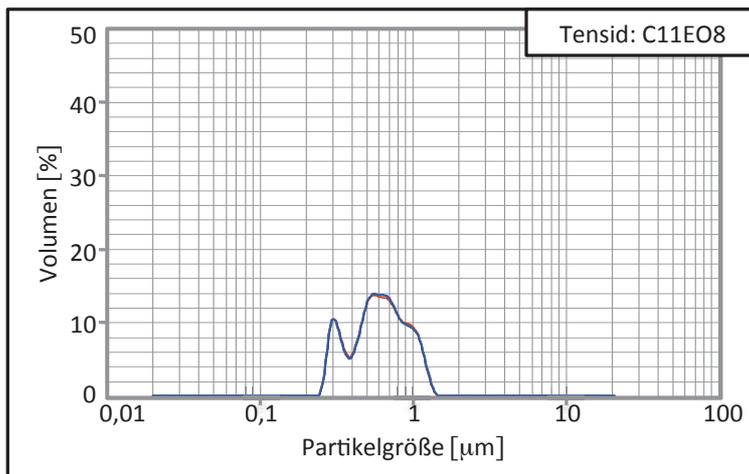
Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 17,5 w-% C₁₃EO₅.
Mittl. Teilchengr.:
d = 2,38 µm

O/W-Emulsionen, hergestellt aus T/O-Emulsionen mit 35,0 w-% Tensid



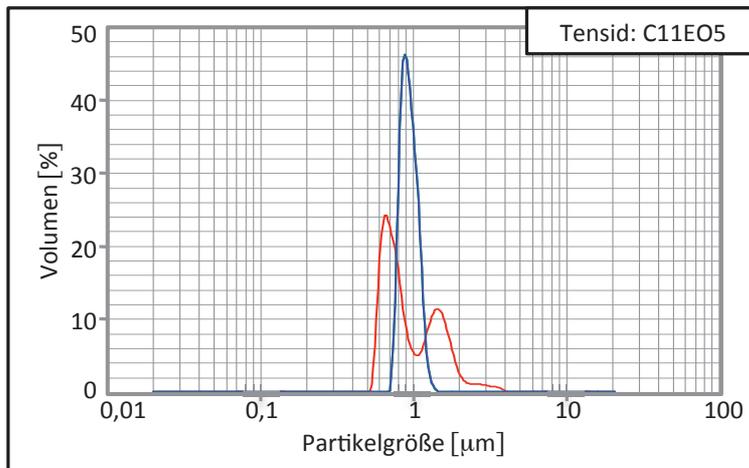
Partikelgrößenverteilung

Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 35,0 w-% C₁₁EO₁₁.
Mittl. Teilchengr.:
d = 1,05 µm



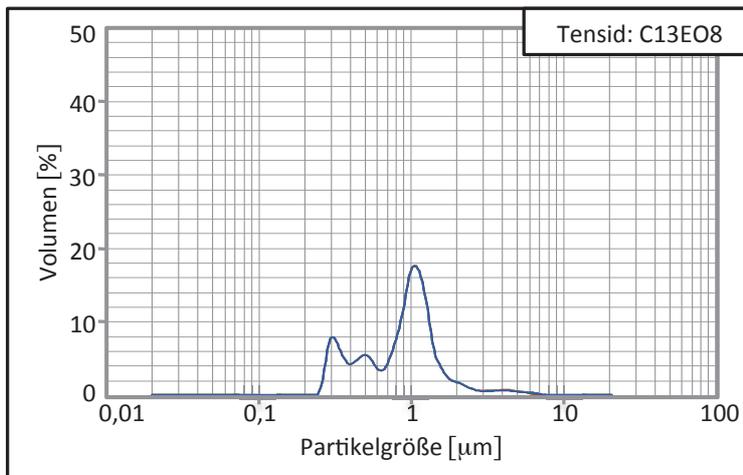
Partikelgrößenverteilung

Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 35,0 w-% C₁₁EO₈.
Mittl. Teilchengr.:
d = 0,66 µm



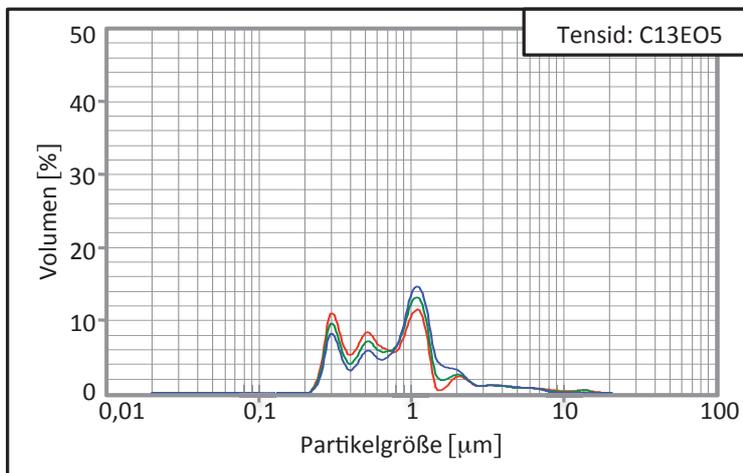
Partikelgrößenverteilung

Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 35,0 w-% C₁₁EO₅.
Mittl. Teilchengr.:
d = 1,16 µm



Partikelgrößenverteilung

Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 35,0 w-% $C_{13}EO_8$.
Mittl. Teilchengr.:
 $d = 0,91 \mu\text{m}$



Partikelgrößenverteilung

Die O/W-Emulsion wurde hergestellt durch kontinuierliche Wasser-Zugabe unter Rühren zu einer T/O-Emulsion mit 35,0 w-% $C_{13}EO_5$.
Mittl. Teilchengr.:
 $d = 1,29 \mu\text{m}$

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe. Ich bin damit einverstanden, dass die Arbeit durch Dritte eingesehen werden darf.

18.01.2012

Datum

Alice Schneider

