

Untersuchung der Struktur und Dynamik feinteiliger
Emulsionen an fest/flüssig-Grenzflächen mittels
hochauflösender Mikroskopie

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Julian van Megen

aus Tönisvorst

Düsseldorf, August 2017

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

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

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. Wolfgang von Rybinski
2. Prof. Dr. Claus A. M. Seidel
3. Prof. Dr. Michael Gradzielski

Tag der mündlichen Prüfung: 18.10.2017

Zusammenfassung

Öl-in-Wasser (O/W)-Emulsionen sind von großer Bedeutung für viele Anwendungen, wie z. B. pharmazeutische und kosmetische Produkte, Schmierstoffe sowie bei der Beschichtung von Fasern und Textilien. Die Funktionalität von Emulsionen in diesen Anwendungen wird durch die Adsorption der Ölphase und von in der Ölphase gelösten Wirkstoffen an festen Oberflächen sowie durch die Adsorptionsstruktur und deren zeitlichen Entwicklung bestimmt. Über den Mechanismus der Anlagerung von Emulsionen an fest/flüssig-Grenzflächen ist jedoch bisher nur wenig bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Struktur und Dynamik von Emulsionen an hydrophoben und hydrophilen Oberflächen mit hochauflösenden Methoden wie Atomkraftmikroskopie (AFM) und *Total Internal Reflection Fluorescence Microscopy* (TIRF-M) untersucht, um Aussagen über den Adsorptionsmechanismus der Ölphase an festen Oberflächen treffen zu können. Die Etablierung fluoreszenzbasierter Methoden wie TIRF-M und Fluoreszenzkorrelationspektroskopie (FCS) mit dem polaritätssensitiven Farbstoff Nilrot ermöglichte eine Untersuchung von ölhaltigen Strukturen sowohl an fest/flüssig-Grenzflächen als auch einen Vergleich mit der Volumenphase unter gleichen Bedingungen. Zusätzlich sollten Kriterien zur gezielten Steuerung der Adsorption der Ölphase an unterschiedlichen Oberflächen abgeleitet und neue Systeme gefunden werden. Dafür erfolgte eine systematische Variation der Emulsionen bezüglich der Tropfengröße (Makro- und Nanoemulsionen), der Zusammensetzung der Emulgatorsysteme und der Struktur in der kontinuierlichen wässrigen Phase. Als feste Oberflächen unterschiedlicher Polarität wurden Graphit und Glimmer bei den AFM-Messungen sowie Glas und methyliertes Glas für TIRF-M verwendet.

Herstellung und Struktur in der Volumenphase:

Zur Untersuchung der Emulsionen an fest/flüssig-Grenzflächen wurden geeignete Makro- und Nanoemulsionen mit drei verschiedenen Hauptkomponenten der Emulgatorsysteme auf Basis nichtionischer Alkylpolyglycolether (C_iEO_j) hergestellt, die sich neben der Tropfengröße auch in der Struktur der kontinuierlichen Phase unterschieden. Vereinfachte Phasendiagramme der Emulsionen und Tensidsysteme wurden erstellt.

Als Modellemulsionen ohne Strukturierung der kontinuierlichen Phase in verdünnten Systemen wurden eine Makroemulsion mit dem Emulgator $C_{12}EO_7$ und Tropfengrößen im

Mikrometerbereich sowie eine Nanoemulsion mit einer Mischung aus $C_{13,15}EO_3$ und $C_{13,15}EO_7$ ausgewählt. Eine Nanoemulsion mit flüssigkristallinen Strukturen in der kontinuierlichen Phase wurde auf Basis von $C_{12}EO_4$ hergestellt. Zur Herstellung der Nanoemulsionen wurde die *Phase Inversion Temperature* (PIT)-Methode angewandt.

Die $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion zeigte eine deutliche Instabilität durch Zusammenfließen der Tropfen (Koaleszenz), woraus bereits 20 Stunden nach der Herstellung eine makroskopische Phasentrennung resultierte. Durch die Verwendung von 0,5 Gew.-% 1-Hexadecanol in der Emulgatormischung konnte die Stabilität der Nanoemulsionen gegen Koaleszenz drastisch erhöht werden, was auf eine erweiterte Strukturbildung in der kontinuierlichen Phase der Emulsion durch den Alkohol zurückgeführt wurde. Qualitativ war die Emulsion mit 1-Hexadecanol dadurch über mehrere Monate stabil. Die Entwicklung der Tropfenradien als Funktion des Emulsionsalters der Emulsionen mit 1-Hexadecanol gemäß FCS ergab Ostwald-Reifung als dominanten Destabilisierungsmechanismus, wobei die Reifungsgeschwindigkeit mit der sehr niedrigen theoretischen Rate übereinstimmte.

Zur Untersuchung von Ladungseffekten war es möglich, stabile PIT-Emulsionen mit $C_{12}EO_4$ und 1-Hexadecanol auch unter Zusatz kleiner Anteile des anionischen Natriumdodecylsulfats (**SDS**) und des kationischen Hexadecyltrimethylammoniumbromids (**CTAB**) herzustellen.

Verhalten an festen Oberflächen:

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass das Verhalten der untersuchten Modellemulsionen an fest/flüssig-Grenzflächen maßgeblich durch die verwendeten Emulgatorsysteme, die Struktur der kontinuierlichen Phase und die Polarität der Oberfläche bestimmt wird.

Die Adsorption von Tensiden, Tensidaggregaten und Öltropfen wird durch die Wechselwirkungspotenziale mit der Oberfläche und die Konzentration der jeweiligen Spezies festgelegt. Allgemein ist dabei zu berücksichtigen, dass neben den Öltropfen in den betrachteten Emulsionen immer eine hohe Konzentration der Tenside in Form von Monomeren und Mizellen vorliegt. Daher kann von einem kompetitiven Adsorptionsmechanismus ohne sequenzielle Adsorption von Öltropfen an gebildeten Tensidschichten aufgrund abstoßender entropischer Wechselwirkungen zwischen den Ethylenoxidketten ausgegangen werden.

Emulsionen ohne Strukturierung der kontinuierlichen Phase: Messungen der $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion an Graphit ergaben halbzyklrische Tensidaggregate mit einer hohen Adsorptionsdichte ohne eine Anlagerung von Öltropfen. In Verbindung mit Messungen der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion an methyliertem Glas kann daraus geschlossen

werden, dass eine Adsorption von Tropfen an hydrophoben Oberflächen nur erfolgte, wenn die Oberfläche nicht vollständig durch Emulgatormoleküle belegt war. An hydrophilem Glimmer ($C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion) und Glas ($C_{12}EO_7$ -Makroemulsion) konnte keine Anreicherung der ethoxylierten Tenside und Mizellen festgestellt werden. Aufgrund der hohen Konzentration der Tensidaggregate im Vergleich zu Öltropfen wurde folglich auch keine Anlagerung von Öldomänen beobachtet.

Durch den Zusatz kleiner Mengen CTAB konnte jedoch eine Adsorption einzelner Öltropfen an Glas aus der durch $C_{12}EO_7$ stabilisierten Makroemulsion ermöglicht werden, was auf eine lokale Hydrophobierung der Oberfläche durch eine Monoschicht des kationischen Emulgators und damit auf die Einführung anziehender hydrophober Wechselwirkungen hindeutet.

Emulsionen mit flüssigkristallinen Strukturen: In Untersuchungen der Nanoemulsion auf Basis von $C_{12}EO_4$ an Glas konnte gezeigt werden, dass neben den Wechselwirkungspotenzialen und der Konzentration der Kolloide auch die Struktur der kontinuierlichen Phase der Emulsion entscheidend für das Verhalten an fest/flüssig-Grenzflächen ist. Im Gegensatz zu mizellaren Systemen höherer Krümmung ermöglichte die Nanoemulsion, deren kontinuierliche Phase flüssigkristalline Strukturen enthielt, auch an hydrophilen Glasoberflächen die Bildung eines durchgängigen, ölhaltigen Tensidfilms durch die Adsorption lamellarer Aggregate. Von besonderem Interesse war dabei eine spontane Phasentrennung an der Oberfläche in Gegenwart kleiner Mengen von CTAB im System unter Ausbildung von Öltropfen und anschließender Ostwald-Reifung. Die Phasentrennung war dabei eine Konsequenz aus der Übersättigung der Tensidstrukturen mit Öl im Rahmen des PIT-Prozesses. Der optimale Bereich für das Auftreten der Tropfenbildung lag in einem engen Konzentrationsbereich von 1-1,5 Gew.-% CTAB bezogen auf den Gesamt-emulgatoranteil. Die Ergebnisse des Tropfenwachstums an der Oberfläche konnten erfolgreich mit der LSW (Lifshitz, Slyozov, Wagner)-Theorie zur Ostwald-Reifung im Volumen beschrieben werden. Die quantitative Analyse lieferte eine Rate von $1,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ für die geringste und $1,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ für die höchste gemessenen Emulsionskonzentration. Dies bedeutet eine im Vergleich zur Messung der Emulsionsstabilität mit FCS in der Volumenphase ($4,3 \pm 2,6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) um 5-6 Größenordnungen erhöhte Rate. Für die isolierten Tropfen der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion in Gegenwart von CTAB an Glas wurde hingegen im Messzeitraum kein Wachstum festgestellt, weshalb von einer langsameren Rate ausgegangen werden kann. Bei konstantem Diffusionskoeffizient ist die Löslichkeit des Öls in der Phase, die die Tropfen umgibt, der entscheidende Parameter des Modells. Anhand der hohen Löslichkeit, die aus der erhöhten Rate abgeleitet wurde, lässt sich schließen, dass die Diffusion des Öls durch den

Tensidfilm an der Oberfläche und nicht durch die kontinuierliche Wasserphase der Emulsion erfolgte. Der Vergleich mit der Volumenphase macht deutlich, dass der Phasentrennungsprozess entscheidend durch die Filmbildung an der Glasoberfläche bestimmt wird. Da die lamellaren Strukturen in der Volumenphase dispergiert sind, ist die Emulsion dort gegenüber einer beschleunigten Trennung der Phasen stabil.

Die überraschende Phasentrennung an der Oberfläche konnte auch durch nachträgliche Zugabe von SDS bzw. CTAB zu einer zuvor gebildeten rein nichtionischen Adsorptionsschicht induziert werden. Der Mechanismus der Phasentrennung beinhaltet daher eine Reduzierung der Energiebarriere der Tropfenbildung aus lamellaren Strukturen durch die hohe spontane Krümmung der ionischen Tenside.

Basierend auf den in dieser Arbeit erhaltenen Erkenntnissen kann folglich die Adsorption der Ölphase aus Emulsionen durch den Zusatz geeigneter ionischer Tenside gezielt beeinflusst und die Größe und Struktur der Öldomänen an der Oberfläche gesteuert werden. Die Struktur der Öldomänen wird dabei durch die gleichzeitige oder nachträgliche Zugabe der ionischen Tenside verändert. Eine Anlagerung von Öltröpfen an Tensidschichten der nichtionischen Emulgatoren wurde unabhängig vom Emulsionstyp nicht beobachtet.

Bezugnehmend auf die Bedeutung der Ergebnisse für die Anwendung wurde deutlich, dass die Struktur und Dynamik von niedrigviskosen verdünnten Emulsionen an fest/flüssig-Grenzflächen über die Zusammensetzung der Emulgatoren, die Art der Herstellung und die Struktur in der Volumenphase gesteuert werden kann.

Summary

Oil-in-water (O/W) emulsions are of great importance for many applications, such as pharmaceutical and cosmetic products, lubricants and for the coating of fibers and textiles.

The functionality of emulsions in many applications is determined by the adsorption of the oil phase and solubilized active substances at solid surfaces, the adsorption structure and its development over time. However, so far little is known about the mechanism of attachment of emulsions at solid/liquid interfaces.

In this work the structure and dynamics of emulsions at hydrophobic and hydrophilic surfaces were studied using high-resolution methods such as atomic force microscopy (AFM) and total internal reflection fluorescence microscopy (TIRF-M) in order to gain new insights about the adsorption behavior of the oil phase at solids. The establishment of fluorescence-based methods such as TIRF-M and fluorescence correlation spectroscopy (FCS) with the polarity-sensitive dye Nile red enabled the investigation of oil-containing structures at solid/liquid interfaces as well as a comparison with the bulk phase under the same conditions. In addition, criteria for the specific control of the adsorption of the oil phase at different surfaces should be derived and new systems should be found. For this purpose, a systematic variation of the emulsions with regard to the droplet size (macro- and nanoemulsions), the composition of the emulsifier systems and the structure in the continuous aqueous phase was carried out. Graphite and mica were used as solid surfaces of different polarities in the AFM measurements as well as glass and methylated glass for TIRF-M.

Emulsion formation and bulk phase structure:

To investigate emulsions at solid/liquid interfaces, suitable macro- and nanoemulsions were prepared with three different main components of the emulsifier systems based on nonionic alkyl polyglycoethers (C_iEO_j), which differed in the structure of the continuous phase in addition to the droplet size. Simplified phase diagrams of the emulsions and surfactant systems were analyzed.

As model emulsions without a pronounced structure of the continuous phase in dilute systems, a macroemulsion with the emulsifier $C_{12}EO_7$ and droplet sizes in the micrometer range as well as a nanoemulsion with a mixture of $C_{13,15}EO_3$ and $C_{13,15}EO_7$ were selected. A nanoemulsion with liquid-crystalline structures in the continuous phase was prepared based

on $C_{12}EO_4$. The phase inversion temperature (PIT) method was used to prepare the nanoemulsions.

The $C_{12}EO_4$ -nanoemulsion showed a marked instability by droplet coalescence, which resulted in macroscopic phase separation 20 hours after the preparation. The stability of the nanoemulsions against coalescence could be drastically increased by the addition of 0.5 wt.-% 1-hexadecanol to the emulsifier system. This effect was explained in terms of a structural change in the continuous phase of the emulsions due to the alcohol, leading to an emulsion stability of at least several months. The development of droplet radii of the emulsions containing 1-hexadecanol as a function of time according to FCS revealed droplet growth by Ostwald ripening with a very slow rate equal to the theoretical value. In order to study charge effects, it was possible to prepare nanoemulsions stabilized by $C_{12}EO_4$ even with the addition of small amounts of anionic sodium dodecylsulfate (SDS) and cationic hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB).

Behavior at solid surfaces:

The results of this work show that the behavior of the investigated model emulsions at solid/liquid interfaces is determined by the emulsifier systems, the structure of the continuous phase and the polarity of the surface.

The adsorption of surfactants, surfactant aggregates and oil droplets is determined by the interaction potentials with the surface and the concentration of the respective colloidal species. In general, it must be taken into account that in addition to the oil droplets, a high concentration of the surfactants in the form of monomers and micelles is always present in the emulsions. Therefore, a competitive adsorption mechanism without any sequential adsorption of oil droplets on top of a polar surfactant layer due to an entropic repulsion of the ethoxy groups can be proposed.

Emulsions without a pronounced continuous phase structure: Measurements of the $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -nanoemulsion at graphite yielded hemi-cylindrical surfactant aggregates with a high adsorption density without an attachment of oil droplets. In connection with measurements of the $C_{12}EO_7$ -macroemulsion at methylated glass, it can be concluded that an adsorption of droplets at hydrophobic surfaces occurred only when the surface was not completely occupied by emulsifier molecules. At hydrophilic mica ($C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -nanoemulsion) and glass ($C_{12}EO_7$ -macroemulsion) no enrichment of the ethoxylated surfactants and micelles could be observed. Owing to the high concentration of the surfactant aggregates compared to oil droplets, no adsorption of oil domains was observed either.

By the addition of small amounts of CTAB, however, an adsorption of individual oil droplets at glass from the macroemulsion stabilized by C₁₂EO₇ was made possible, suggesting the formation of a CTAB monolayer rendering the surface locally hydrophobic.

Emulsions with liquid crystalline structures: Investigations of the nanoemulsion based on C₁₂EO₄ at glass showed that, in addition to the interaction potentials and the concentration of the colloids, the structure of the continuous phase of the emulsion is also decisive for the behavior at solid/liquid interfaces. In contrast to micellar systems of higher curvature, the nanoemulsion containing liquid-crystalline structures, showed the formation of an extended surfactant-rich surface layer at the glass surface by the adsorption of lamellar aggregates.

Of particular interest was a spontaneous phase separation at the surface in the presence of small amounts of CTAB within the system. During the separation oil droplets were formed with increasing dimensions in time due to Ostwald-ripening. The phase separation was a consequence of the supersaturation of the surfactant structures with oil during the PIT process. The optimum range for the occurrence of droplet formation was in a narrow concentration range of CTAB of 1-1.5 wt.-% based on the total emulsifier content. The results of the droplet growth at the surface could be successfully described using LSW (Lifshitz, Slyozov, Wagner)-theory for Ostwald ripening in three dimensions. The quantitative description of the ripening resulted in a rate of $1.8 \pm 0.2 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ for the lowest and $1.0 \pm 0.3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ for the highest measured emulsion concentration. This is 5-6 orders of magnitude higher than the ripening rate in the bulk phase according to FCS ($4.3 \pm 2.6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). For the isolated droplets of the C₁₂EO₇-macroemulsion at glass in the presence of CTAB no growth was observed within the timescale of the measurement. Thus a slower ripening rate can be concluded. Assuming a constant diffusion coefficient, the key parameter of the model is the solubility of the oil in the phase surrounding the droplets. Based on the high solubility derived from the ripening rate, this indicates diffusion of oil through the surface layer rather than the aqueous phase. The comparison with the bulk phase makes it clear that the phase separation process is decisively determined by the film formation at the glass surface. Since the lamellar structures are dispersed in the bulk phase, the emulsion is stable there against accelerated phase separation.

The surprising phase separation at the surface could also be induced by subsequent addition of SDS or CTAB to a previously formed purely nonionic adsorption layer. The mechanism of phase separation thus involves a reduction in the energy barrier of droplet formation from lamellar structures due to the high spontaneous curvature of the ionic surfactants.

Based on the results obtained in this work, the adsorption of the oil phase from emulsions can be specifically influenced by the addition of suitable ionic surfactants and the size and structure of the oil domains at the surface can be controlled. The structure of the oil domains is thereby modified by the simultaneous or subsequent addition of the ionic surfactants. An attachment of oil droplets to surfactant layers of the nonionic emulsifiers was not observed regardless of the emulsion type.

With regard to applications, it has become clear that the structure and dynamics of low-viscous dilute emulsions at solid/liquid interfaces can be controlled by the composition of the emulsifiers, the type of preparation and the structure in the bulk phase.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Summary	v
Inhaltsverzeichnis	ix
1. Einleitung	1
2. Theorie	4
2.1 Phasenverhalten von Tensid/Öl/Wasser-Systemen	4
2.1.1 Aggregation in binären Tensid/Wasser-Systemen	4
2.1.2 Das Phasenprisma ternärer Tensid/Öl/Wasser-Systeme	6
2.2 Kinetisch stabilisierte Emulsionen	11
2.2.1 Nanoemulsionen	15
2.2.2 Phase Inversion Temperature (PIT)-Methode	16
2.3 Adsorption kolloidaler Systeme an fest/flüssig-Grenzflächen	18
2.3.1 Adsorption von Emulsionen an festen Oberflächen	20
2.4 Methoden	21
2.4.1 Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS)	21
2.4.2 Atomkraftmikroskopie (AFM)	22
2.4.3 Total Internal Reflection Fluorescence Microscopy (TIRF-M)	24
2.4.4 Hochauflösende Fluoreszenzmikroskopie	25
3. Material und Methoden	28
3.1 Verwendete Chemikalien	28
3.2 Emulsionsherstellung	29
3.3 Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie	29
3.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS)	30
3.5 FCS	30
3.6 AFM	31

3.7	TIRF-M.....	32
3.8	Oberflächenpräparation	32
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	34
4.1	Auswahl und Phasenverhalten verschiedener Emulsionssysteme.....	34
4.1.1	Nichtionische Makroemulsion	34
4.1.2	Nichtionische PIT-Emulsionen	36
4.1.3	Zusatz von SDS zu einer nichtionischen PIT-Emulsion	40
4.1.4	Zusatz von 1-Hexadecanol zu PIT-Emulsionen.....	42
4.2	Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Nilrot.....	44
4.3	Charakterisierung der Nanoemulsionen mit FCS.....	47
4.3.1	Strukturgrößen und Stabilität	48
4.3.2	Einfluss von SDS auf die Aggregatgröße von C ₁₂ EO ₄ in wässriger Lösung.....	50
4.3.3	Einfluss von 1-Hexadecanol auf die Struktur der Nanoemulsionen	53
4.4	AFM-Untersuchungen der Emulsionen an festen Oberflächen.....	56
4.4.1	Adsorption von Tensiden - Validierung der Methode	57
4.4.2	Einfluss der Ölsolubilisierung auf die Adsorptionsstruktur von Tensiden	58
4.4.3	C _{13,15} EO ₇ /C _{13,15} EO ₃ -Nanoemulsion	61
4.4.4	C ₁₂ EO ₄ (C ₁₆ H ₃₃ OH, SDS)-Nanoemulsion.....	64
4.5	TIRF-M-Untersuchungen der Emulsionen an festen Oberflächen.....	68
4.5.1	C ₁₂ EO ₄ (C ₁₆ H ₃₃ OH)-Nanoemulsion.....	68
4.5.2	C ₁₂ EO ₄ (C ₁₆ H ₃₃ OH, SDS)-Nanoemulsion.....	71
4.5.3	Modifikation der Eigenschaften der Feststoffoberfläche	72
4.6	Entwicklung von Emulsionssystemen unter Verwendung von CTAB	75
4.6.1	C ₁₂ EO ₇ (CTAB)-Makroemulsion.....	77
4.6.2	PIT-Emulsion auf Basis von C ₁₂ EO ₄ und CTAB.....	80
4.6.3	Stabilität der Nanoemulsion	81
4.6.4	Struktur und Dynamik der Adsorptionsschichten an Glas.....	84

4.7	Keimbildung und Ostwald-Reifung in der Adsorptionsschicht	85
4.7.1	Theorie der Keimbildung und Ostwald-Reifung in übersättigten Lösungen	86
4.7.2	Tropfenwachstum in der C ₁₂ EO ₄ (C ₁₆ H ₃₃ OH, CTAB)-Nanoemulsion an Glas	89
4.7.3	Lokalisierungsbasierte hochauflösende Fluoreszenzmikroskopie	92
4.7.4	Einfluss der Emulsionskonzentration	97
4.7.5	Einfluss des CTAB-Anteils in der Emulgatormischung	101
4.7.6	Zugabe von CTAB und SDS zur C ₁₂ EO ₄ (C ₁₆ H ₃₃ OH)-Nanoemulsion	105
4.8	Mechanismus der Tropfenbildung	107
4.9	Einordnung der Ergebnisse	113
5.	Literaturverzeichnis	121
6.	Anhang	130
6.1	Ergebnisse der FCS-Kurvenanpassung	130
6.2	Zeitabhängige Tropfenradien und Ölvolumina an Glas	134
6.3	TIRF-M Bilder des Tropfenwachstums bei 0,5 und 2 Gew.-% CTAB	136
	Präsentationen auf Konferenzen und Manuskripte	138
	Danksagung	144
	Eidesstattliche Erklärung	145

1. Einleitung

Emulsionen sind heterogene Systeme aus mindestens zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, wobei eine Phase in der anderen fein verteilt vorliegt. Im einfachsten Fall erfolgt die Emulgierung einer hydrophilen und einer hydrophoben Komponente, z. B. Wasser und Öl, unter Einsatz mechanischer Energie, sodass zwischen Öl-in-Wasser (O/W)- und Wasser-in-Öl (W/O)-Emulsionen unterschieden werden kann. Emulsionssysteme vereinen daher die Eigenschaften von Wasser und Öl. Dadurch können zum einen kosmetische Cremes oder Schmierstoffe sowohl eine kühlende als auch eine fettende Wirkung erzielen. Zum anderen ermöglichen Emulsionen die Aufnahme, den Transport und die gezielte Freisetzung von wasser- und öllöslichen Substanzen und Wirkstoffen.^[1] Dies ist besonders bedeutend für Anwendungen in pharmazeutischen^[2] und agrochemischen^[3] Produkten, Lebensmitteln^[4], Kosmetika^[5-6], für Wasch- und Reinigungsprozesse^[1] sowie für die Beschichtung von Fasern und Textilien^[1,7]. Die Funktionalität der Emulsionen in allen genannten Bereichen wird dabei durch die Wechselwirkung mit festen Oberflächen bestimmt.

Aufgrund der großen internen Grenzfläche sind Emulsionen mit Ausnahme der Mikroemulsionen thermodynamisch nicht stabil. Durch den Zusatz geeigneter amphiphiler Substanzen (Emulgatoren) wie Tenside kann jedoch eine kinetische Stabilisierung erfolgen. Die überwiegende Zahl grundlegender Untersuchungen wurde daher zur Optimierung der Herstellung und Stabilität durchgeführt.^[8-11] In den letzten Jahren lag der Fokus auf der Entwicklung von feinteiligen Emulsionen mit Tropfengrößen im Nanometerbereich (Nanoemulsionen), welche im Vergleich zu konventionellen Makroemulsionen eine erhöhte Stabilität gegenüber Phasentrennungsprozessen aufweisen.^[12-15] Ein wichtiges Verfahren ist dabei die *Phase Inversion Temperature* (PIT)-Methode, welche das temperaturabhängige Phasenverhalten von Systemen aus nichtionischen Alkylpolyglycolethern, Öl und Wasser zur Herstellung von Nanoemulsionen ausnutzt.^[16-18] Durch die Vielzahl an Arbeiten zur Stabilität von Emulsionen liegen heute ausreichende Erkenntnisse zur Herstellung stabiler Emulsionssysteme vor.

Trotz der Bedeutung für die Anwendung sind dagegen nur wenige grundlegende Arbeiten zur Wechselwirkung von Emulsionen mit festen Oberflächen bekannt.^[19]

Wichtige Faktoren für die Funktionalität von Emulsionen sind die Anlagerung der Ölphase an Oberflächen, die Struktur der Adsorptionsschicht sowie deren zeitliche Entwicklung. Die

gezielte Steuerung der Anlagerung an unterschiedlichen Oberflächen erfordert dabei Kenntnisse über den Einfluss der Zusammensetzung und des Typs von Emulsionen auf den Adsorptionsmechanismus.

Zur Untersuchung des Wirkstofftransports aus kosmetischen Cremes verglichen von Rybinski und Förster ^[20] die Penetration von Vitamin E durch die Haut aus Öl, einer W/O-Emulsion, einer lamellaren O/W-Emulsion und einer PIT-Emulsion (O/W). Die Autoren fanden eine verstärkte Penetration aus den Emulsionssystemen im Vergleich zu reinem Öl, was auf eine erhöhte effektive Konzentration des öllöslichen Wirkstoffes in der Ölphase zurückgeführt wurde. Diese ergibt sich bei konstanter Gesamtkonzentration aus der Verteilung des Wirkstoffs auf ein in Emulsionen reduziertes Ölvolumen. Unterschiede in der Penetration aus den verschiedenen Emulsionssystemen zeigen die Bedeutung der Struktur der kontinuierlichen Phase der Emulsionen für den Wirkstofftransport.

Malmsten *et al.* ^[21-22] schlossen basierend auf Ellipsometrie-Messungen auf eine Adsorption von Öltröpfen oder Liposomen an hydrophilem und methyliertem Siliciumoxid aus Emulsionen von Sojaöl in Wasser, die durch Phospholipide stabilisiert wurden. Die Adsorptionsrate an polarem Siliciumoxid konnte durch den Zusatz von Elektrolyt oder die Veränderung des pH-Wertes der kontinuierlichen Phase gesteuert werden. Dabei wurde die maximale Rate erreicht, wenn Tropfen und Oberfläche gegensätzlich geladen waren. Die Ladungsabhängigkeit der Adsorptionsrate wurde qualitativ im Rahmen der DLVO-(Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)-Theorie ^[23-25] durch elektrostatische und van-der-Waals-Wechselwirkungen erklärt. ^[22] Trotz der Beschreibung des Adsorptionsmechanismus konnten jedoch keine weitergehenden Aussagen über die Adsorptionsstrukturen getroffen werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Aufklärung des Verhaltens von O/W-Emulsionen an fest/flüssig-Grenzflächen durch direkte Abbildung der Struktur und Dynamik an festen Oberflächen unterschiedlicher Polarität mit hochauflösenden Mikroskopiemethoden. Dabei soll erstmals eine systematische Variation der Emulsionssysteme bezüglich der Tropfengröße, der Zusammensetzung der Emulgatoren und der Struktur in der Volumenphase erfolgen.

Dafür müssen zunächst geeignete Makro- und Nanoemulsionen (PIT-Emulsionen) hergestellt und charakterisiert werden. Eine wichtige Bedeutung hat hierbei der Zusatz kleiner Mengen von Coemulgatoren (ionische Tenside und langkettige Alkohole) zum Emulgatorsystem.

Durch die Verwendung von PIT-Emulsionen, deren kontinuierliche Phase lamellare flüssigkristalline Aggregate enthält, kann der Einfluss einer verstärkten Strukturbildung durch

die Emulgatoren in der Volumenphase auf die Adsorptionsstruktur von Emulsionen bestimmt werden.

Die Etablierung von Fluoreszenzassays mit dem polaritätssensitiven Farbstoff Nilrot ermöglicht eine Untersuchung von ölhaltigen Strukturen sowohl in der Volumenphase als auch an fest/flüssig-Grenzflächen.

Zur Abbildung der Struktur und Dynamik der Emulsionen an festen Oberflächen werden Atomkraftmikroskopie (AFM) und *Total Internal Reflection Fluorescence Microscopy* (TIRF-M) eingesetzt. Die hohe räumliche Auflösung von AFM ermöglicht dabei die Erfassung adsorbierter Emulgatoren, was bereits in vorhergegangenen Arbeiten zur Adsorption aus Tensidmischungen gezeigt werden konnte. ^[26-27] Mit TIRF-M werden zusätzlich dynamische Prozesse zugänglich. Die hochauflösenden Mikroskopiemethoden ermöglichen dabei auch die Untersuchung der Reifung einzelner an Oberflächen immobilisierter Öltröpfen.

Durch die zusätzliche Bestimmung der zeitabhängigen Strukturgrößen der Emulsionen in der Volumenphase ebenfalls mittels Farbstoffen über Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS) kann das Wachstum von Öltröpfen an Oberflächen und im Volumen direkt miteinander verglichen werden.

Zusätzliche Erkenntnisse zur Struktur sollen aus Untersuchungen zum temperatur- und konzentrationsabhängigen Phasenverhalten der korrespondierenden Gleichgewichtsphasen ausgewählter Emulsionen und wässrigen Emulgatorlösungen erlangt werden.

Insgesamt sollen im Rahmen dieser Arbeit Kriterien abgeleitet werden, nach denen eine gezielte Steuerung des Verhaltens von Emulsionen an fest/flüssig-Grenzflächen über die Auswahl der Emulgatoren unter Verwendung nichtionischer und ionischer Tenside sowie der Herstellungsprozesse ermöglicht wird. Dies soll zusätzlich über grenzflächenaktive Substanzen und damit über eine adsorptive Modifizierung der Feststoffoberfläche sowie über eine Einstellung des Phasenverhaltens der kontinuierlichen Wasserphase und der adsorbierten Tensid-Öl-Schicht erfolgen.

Für Anwendungen von niedrigviskosen verdünnten Emulsionen kann damit die Anlagerung der Ölphase und von in der Ölphase gelösten Wirkstoffen gezielt beeinflusst werden.

2. Theorie

2.1 Phasenverhalten von Tensid/Öl/Wasser-Systemen

Mischungen aus hydrophilen, hydrophoben und amphiphilen Substanzen im thermodynamischen Gleichgewicht weisen ein komplexes Phasenverhalten auf, welches mit der Ausbildung verschiedener Nanostrukturen verbunden ist. Schulman *et al.* [28] führten 1959 zur Beschreibung der Mischungen den Begriff der „Mikroemulsion“ ein. Diese unterscheiden sich von klassischen Emulsionen (siehe Kapitel 2.2) vor allem durch die thermodynamische Stabilität und geringe Strukturgrößen. Stellt m die Anzahl der Komponenten in der Mischung dar, wird das Phasenverhalten von $m + 1$ unabhängigen thermodynamischen Variablen bestimmt: Temperatur, externer Druck und $m - 1$ Größen, die die Zusammensetzung des Systems beschreiben. [29] Es konnte gezeigt werden, dass sich die prinzipiellen Eigenschaften von Mikroemulsionen bereits anhand des temperatur- und konzentrationsabhängigen Phasenverhaltens ternärer Systeme aus nichtionischen Alkylpolyglycolthern, Öl und Wasser bei konstantem Druck beschreiben lassen. [30-32] Dabei wird die Phasenabfolge durch das Zusammenwirken der drei binären Phasendiagramme Öl/Wasser, Tensid/Wasser und Tensid/Öl bestimmt. Aufgrund der herausragenden Bedeutung des binären Systems nichtionisches Tensid/Wasser [31] wird dieses im folgenden Kapitel 2.1.1 zunächst detaillierter erläutert, bevor in Kapitel 2.1.2 auf die unterschiedlichen Mikroemulsionsphasen des ternären Systems eingegangen wird.

2.1.1 Aggregation in binären Tensid/Wasser-Systemen

Das temperatur- und konzentrationsabhängige Phasenverhalten nichtionischer Alkylpolyglycolether und Wasser weist zwei bedeutende Charakteristika auf.

Zum einen erfolgt eine Phasentrennung in eine wasser- und eine tensidreiche Phase oberhalb der sogenannten Trübungstemperatur aufgrund der mit steigender Temperatur abnehmenden Hydratisierung der polaren Ethylenoxidketten. Es tritt eine obere Mischungslücke auf, deren unterer kritischer Punkt entscheidend für das ternäre Phasenverhalten ist (siehe Kapitel 2.1.2). Die Lage der Trübungskurve ist dabei von der Hydrophilie der Tenside abhängig. In Abbildung 2.1-1 ist das Phasenverhalten für zwei Alkylpolyglycolether $C_{12}EO_4$ und $C_{12}EO_6$

in Wasser nach Mitchell *et al.* ^[33] gezeigt, die sich nur in der Anzahl der Ethylenoxideinheiten unterscheiden. Wie aus der Abbildung ersichtlich, tritt die Phasentrennung in eine tensidarme Wasserphase W und eine mizellare Lösung L₁ bei C₁₂EO₆ erst bei deutlich höheren Temperaturen auf.

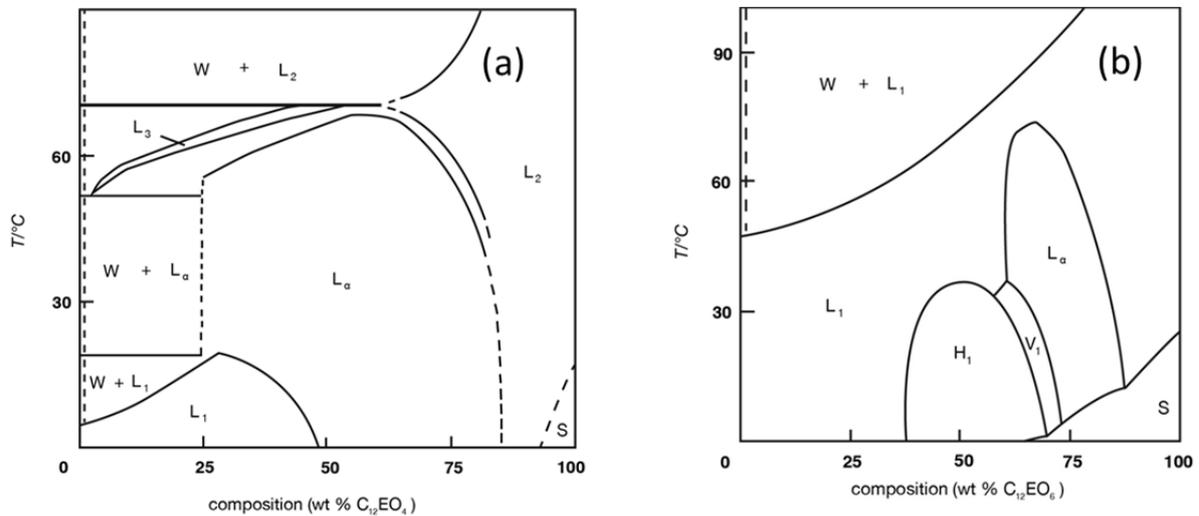


Abbildung 2.1-1: Phasenverhalten der Systeme (a) C₁₂EO₄/Wasser und (b) C₁₂EO₆/Wasser nach Mitchell *et al.* ^[33] W: tensidarme Wasserphase, L₁: isotrope (mizellare) Lösung, L_α: lamellare Phase, L₂: isotrope (invers mizellare) Lösung, L₃: isotrope Lösung (nicht vollständig mit Wasser oder Tensid mischbar), H₁: hexagonale Phase, V₁: kubische (bikontinuierliche) Phase, S: feste Phase. ^[33]

Zum anderen bilden die Tenside zur Maximierung der Entropie oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) Aggregate, die bei höheren Konzentrationen in flüssigkristalline Phasen übergehen. Die Struktur der Aggregate und Mesophasen wird im Gleichgewicht durch die Optimierung intramolekularer Abstoßungskräfte zwischen den polaren Ketten der Tenside bei gleichzeitiger Minimierung der Kontaktfläche von Wasser und den Alkylketten bestimmt. ^[33] Dies kann in dem Konzept der Grenzflächenkrümmung zusammengefasst werden, wobei die spontane (bevorzugte) Krümmung des Tensids in einem Grenzflächenfilm von molekularen Dimensionen abhängt. Hydrophile Tenside wie z. B. C₁₂EO₆ bilden aus geometrischen Gründen stärker gekrümmte Aggregate wie Kugelmizellen sowie hexagonale und kubische flüssigkristalline Phasen, da die Querschnittsfläche des polaren Molekülteils die des unpolaren überwiegt. Bei C₁₂EO₄ sind die hydrophoben und hydrophilen Anteile ausgeglichen, woraus eine ausgedehnte lamellare Phase über weite Konzentrationsbereiche im Phasendiagramm resultiert. Der kritische Packungsparameter p (Gleichung 2.1-1) ist eine dimensionslose Größe, mit der sich die bevorzugte Geometrie der Tensidaggregate abschätzen lässt. ^[34]

$$p = \frac{V}{A \cdot L} \quad (2.1-1)$$

Hierbei sind V das Volumen der Alkylkette, L deren Länge und A die Querschnittsfläche der polaren Kette innerhalb eines Aggregats im Gleichgewicht. Überwiegt die hydrophile Kette eines Tensids folgt daraus ein kleiner Packungsparameter und die Bildung gekrümmter Aggregate. Liegt p um 1 sind dagegen lamellare Strukturen bevorzugt. Eine schematische Darstellung verschiedener Molekülgeometrien von Tensiden und die bevorzugten Aggregatstrukturen in Abhängigkeit des Packungsparameters ist in Abbildung 2.1-2 gezeigt.

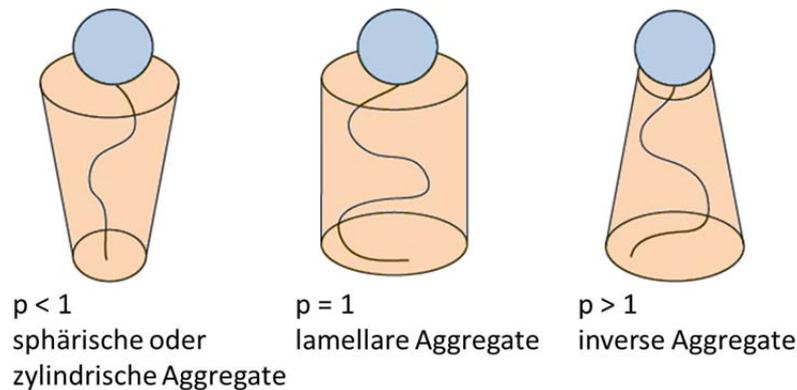


Abbildung 2.1-2: Schematische Darstellung verschiedener Molekülgeometrien von Tensiden und die bevorzugten Aggregatstrukturen in Abhängigkeit des jeweiligen Packungsparameters p (Gleichung 2.1-1).

2.1.2 Das Phasenprisma ternärer Tensid/Öl/Wasser-Systeme

Das temperaturabhängige Phasenverhalten ternärer Systeme wird aufgrund der Vielzahl an thermodynamischen Variablen üblicherweise in einem dreiseitigen Prisma dargestellt, dessen Grundfläche durch die Anteile der drei Komponenten gebildet wird. Die Temperatur stellt bei konstantem Druck die Ordinate dar. Wie bereits erwähnt lässt sich das Phasenprisma nach Kahlweit *et al.* ^[31-32] anhand des Zusammenwirkens der drei binären Phasendiagramme Öl/Wasser, Tensid/Öl und Tensid/Wasser beschreiben. Dafür wird zunächst das in Abbildung 2.1-3 (a) schematisch dargestellte Phasenprisma betrachtet, welches zur besseren Übersichtlichkeit aufgeklappt ist. ^[31-32] In den Ecken der isothermen Phasendreiecke befinden sich die jeweils reinen Komponenten, sodass sich die binären Phasendiagramme aus den Seitenflächen ergeben. Alle binären Systeme weisen eine positive Mischungsenthalpie und damit eine untere Mischungslücke auf. Der obere kritische Punkt der unteren Mischungslücke des Systems Tensid/Wasser liegt dabei typischerweise weit unterhalb des Schmelzpunktes der Mischung und spielt daher keine Rolle für das ternäre Phasenverhalten. ^[31] Wasser und Öl sind im gesamten zugänglichen Temperaturintervall bis 100 °C faktisch nicht mischbar. Die Mischungslücke des Systems Tensid/Öl hat einen oberen kritischen Punkt KP_{α} , dessen Lage

sowohl von der Struktur des Öls als auch des Tensids abhängt. Bei gegebenem Öl steigt die kritische Temperatur mit der Hydrophilie der Tenside an. ^[32] Wie aus Kapitel 2.1.1 bekannt, trennt sich eine Mischung aus nichtionischen Tensiden und Wasser zusätzlich zur unteren Mischungslücke bei höheren Temperaturen in eine wässrige und eine tensidreiche Phase. Das System besitzt folglich eine obere Mischungslücke mit dem kritischen Punkt KP_{β} .

Die generelle Phasenabfolge ternärer Systeme kann anhand isothermer Schnitte durch das Prisma (Phasendreiecke) erfasst werden. Die folgende Beschreibung basiert im Wesentlichen auf Arbeiten von Kahlweit und Strey. ^[29, 31-32, 35-37] Eine schematische Darstellung der Phasendreiecke bei drei charakteristischen Temperaturen befindet sich in Abbildung 2.1-3 (b).

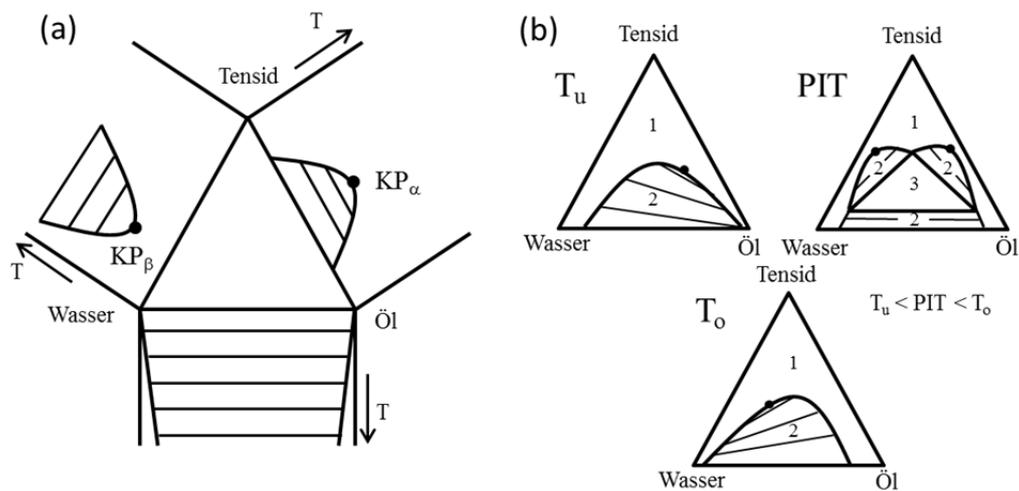


Abbildung 2.1-3: (a) Schematische Darstellung des Phasenverhaltens der drei binären Systeme Öl/Wasser, nichtionisches Tensid/Öl und Tensid/Wasser als „aufgeklapptes“ Phasenprisma nach Kahlweit *et al.* ^[31-32]. In den Ecken der isothermen Phasendreiecke befinden sich die jeweils reinen Komponenten, sodass sich die binären Phasendiagramme aus den Seitenflächen ergeben. Wasser und Öl sind im zugänglichen Temperaturintervall zwischen Schmelz- und Siedepunkt faktisch nicht mischbar. Das System Tensid/Öl weist eine untere Mischungslücke mit dem kritischen Punkt KP_{α} auf. Nichtionische Tenside in Wasser zeigen eine obere Mischungslücke mit dem kritischen Punkt KP_{β} . (b) Isotherme Schnitte durch das Phasenprisma bei drei unterschiedlichen Temperaturen T_u , Phaseninversionstemperatur (PIT) sowie T_o . Es gilt $T_u < PIT < T_o$. Bei einer Temperatur $T \leq T_u$ und mittleren Tensidkonzentrationen liegt aufgrund des Zusammenwirkens der Mischungslücken ein Zweiphasengebiet aus einer wässrigen Mikroemulsionsphase und einer überschüssigen Ölphase vor (negative Steigung der Konoden). Eine Erhöhung der Temperatur auf $T_u < T < T_o$ bewirkt die Bildung eines Dreiphasengebiets aus einer tensidreichen Mikroemulsionsphase im Gleichgewicht mit einer wässrigen und einer ölhaltigen Überschussphase. Bei der PIT sind die Anteile von Wasser und Öl in der Mikroemulsionsphase identisch, welche damit durch die höchste gegenseitige Löslichkeit der drei Komponenten gekennzeichnet ist. Das Dreiphasengebiet verschwindet bei Temperaturen $T \geq T_o$ auf der ölreichen Seite des Phasenprisma, wodurch sich ein Zweiphasengebiet aus einer ölkontinuierlichen Mikroemulsionsphase und einer wässrigen Phase bildet (positive Steigung der Konoden). Mit steigender Tensidkonzentration können größere Anteile von Wasser und Öl solubilisiert werden, sodass bei höheren Anteilen des Tensids bei allen Temperaturen ein Einphasengebiet auftritt. ^[29, 31-32, 35-37]

Als direkte Konsequenz der binären Phasendiagramme trennt sich das ternäre System bei einer Temperatur $T \leq T_u$ und einer mittleren Tensidkonzentration in eine wässrige Mikroemulsionsphase sowie eine überschüssige Ölphase. Dabei befinden sich die Tenside

mehrheitlich in der wässrigen Phase, sodass ein geringer Anteil des Öls in Tensidaggregaten solubilisiert wird. Das bei diesen Bedingungen auftretende Zweiphasengebiet wird mit $\underline{2}$ bezeichnet. Eine Erhöhung der Temperatur auf $T_u < T < T_o$ bewirkt die Bildung eines Dreiphasengebiets (3), das von drei Zweiphasengebieten flankiert wird. Innerhalb des Dreiphasengebiets befindet sich eine tensidreiche Mikroemulsionsphase im Gleichgewicht mit einer wässrigen und einer ölhaltigen Überschussphase. Im genannten Temperaturintervall verändert sich dabei die Löslichkeit der Tenside kontinuierlich von wasserlöslich bei niedrigeren Temperaturen zu öllöslich bei höheren Temperaturen aufgrund der temperaturbedingten Dehydratisierung der Ethylenoxidketten. Dies hat zur Folge, dass sich die Zusammensetzung der tensidreichen Mikroemulsionsphase von der wasserreichen Seite des Phasendiagramms auf die öltreiche Seite verlagert. Bei der sogenannten Phaseninversionstemperatur (PIT) ^[38] sind die Anteile von Wasser und Öl in der Mikroemulsionsphase identisch, welche damit durch die höchste gegenseitige Löslichkeit der drei Komponenten gekennzeichnet ist. Das Dreiphasengebiet verschwindet bei Temperaturen $T \geq T_o$ auf der öltreichen Seite des Phasenprismas. Es bildet sich ein Zweiphasengebiet ($\bar{2}$) aus einer ölkontinuierlichen Mikroemulsionsphase und einer wässrigen Phase. Die Änderung von wasserkontinuierlichen zu ölkontinuierlichen Mikroemulsionen und Emulsionen wird als Phaseninversion bezeichnet. ^[38] Mit steigender Tensidkonzentration können größere Anteile von Wasser und Öl solubilisiert werden, sodass bei höheren Anteilen des Tensids ein Einphasengebiet auftritt. Die dafür benötigte Tensidmenge ist temperaturabhängig und bei der PIT minimal.

Eine schematische Darstellung des Phasenprismas des Systems nichtionisches Tensid/Öl/Wasser ist in Abbildung 2.1-4 (a) gezeigt. Entscheidend für die beschriebene Phasenabfolge $\underline{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$ bei mittleren Tensidkonzentrationen ist der Verlauf der kritischen Punkte KP_α und KP_β der Mischungslücken der binären Systeme Tensid/Öl und Tensid/Wasser innerhalb des Prismas. Mit steigendem Ölanteil sinkt KP_β an der wasserreichen Seite des Prismas entlang der kritischen Linie (gestrichelte Linie) bis zum kritischen Endpunkt KEP_β bei der Temperatur T_u . Der erhöhte Ölanteil verhält sich dabei wie ein hydrophoberes Tensid, sodass die Entmischung bei geringeren Temperaturen auftritt. Analog steigt KP_α an der öltreichen Seite bis zum kritischen Endpunkt KEP_α bei der Temperatur T_o an. Beide kritischen Punkte treffen bei T_u auf die Mischungslücke des binären Systems Öl/Wasser, sodass sich die bestehende wässrige Mikroemulsion $\underline{2}$ trennt und das Dreiphasengebiet (graue Bereiche) gebildet wird. Die Zusammensetzung der tensidreichen

Mikroemulsionsphase (gepunktete Linie) ändert sich im Temperaturintervall von T_u bis T_o kontinuierlich von der wasserreichen zur ölreichen Seite des Prismas, um dort bei KEP_α in das Zweiphasengebiet $\bar{2}$ überzugehen. Die jeweiligen temperaturabhängigen Anteile der Komponenten in den Überschussphasen des Dreiphasengebiets sind ebenfalls durch die gepunktete Linie in Abbildung 2.1-4 (a) gekennzeichnet.

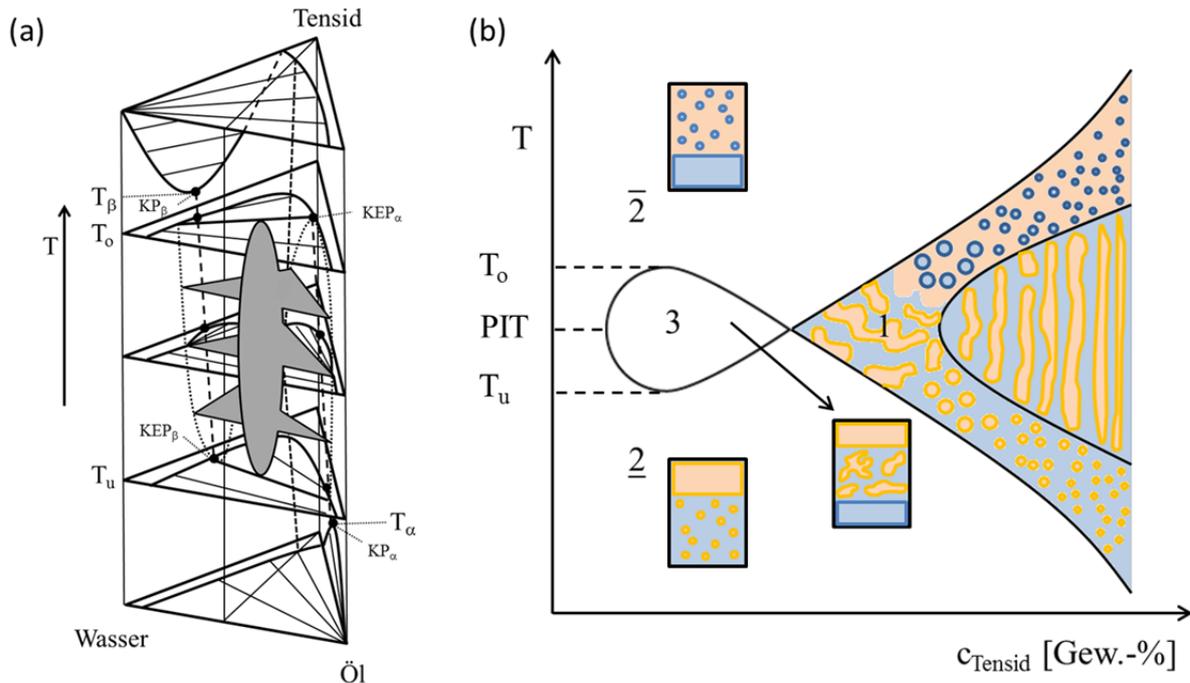


Abbildung 2.1-4: (a) Schematische Darstellung eines Phasenprismas des Systems nichtionisches Tensid/Öl/Wasser. Mit steigendem Ölanteil sinkt der kritische Punkt des binären Systems Tensid/Wasser KP_β an der wasserreichen Seite entlang der kritischen Linie (gestrichelte Linie) bis zum kritischen Endpunkt KEP_β bei der Temperatur T_u als Konsequenz der erhöhten Hydrophobie des Systems in das Prisma hinein ab. Analog steigt KP_α des Systems Tensid/Öl an der ölreichen Seite bis zum kritischen Endpunkt KEP_α bei der Temperatur T_o an. Beide kritischen Punkte treffen bei T_u auf die Mischungslücke des binären Systems Öl/Wasser, sodass sich die bestehende wässrige Mikroemulsion $\underline{2}$ trennt und das Dreiphasengebiet (graue Dreiecke) gebildet wird. Parallel zur Temperaturachse verläuft das Dreiphasengebiet bei konstantem Öl/Wasser-Verhältnis elliptisch (graue Ellipse). Die Zusammensetzung der Phasen ergibt sich hier aus dem Verlauf der gepunkteten Linie. Am KEP_α bei T_o geht die tensidreiche Mikroemulsionsphase in die ölkontinuierliche Mikroemulsion des Zweiphasengebiets $\bar{2}$ über. (b) Schnitt durch das Prisma bei einem konstanten Öl/Wasser-Verhältnis von 1:1 nach Gewicht in Anlehnung an Sottmann und Stubenrauch^[39] zur Darstellung der verschiedenen Strukturen der Mikroemulsionen. Aufgrund der hohen spontanen Krümmung hydrophiler Alkylpolyglycolether bei niedrigen Temperaturen liegen in $\underline{2}$ sphärische Mikroemulsionstropfen vor. Mit steigender Temperatur wird die Hydrathülle der Tenside reduziert, sodass sich die Querschnittsflächen der hydrophilen und hydrophoben Molekülteile angleichen. Bei der PIT bilden sich bikontinuierliche oder lamellare Strukturen in 3 mit einer Grenzflächenkrümmung von 0. Oberhalb der PIT invertiert die spontane Krümmung der Tenside, wodurch dann sphärische Wassertropfen in Öl vorliegen. Analog zum Dreiphasengebiet treten im Einphasengebiet nahe der minimalen Tensidkonzentration bei der PIT bikontinuierliche Strukturen auf. Diese können bei höheren Konzentrationen in eine lamellare Phase übergehen. Bei tieferen bzw. höheren Temperaturen bilden sich durch die höhere spontane Krümmung unterschiedlicher Richtung wasser- bzw. ölkontinuierliche Tropfenstrukturen.

Die Phasenabfolge ist mit Änderungen der Struktur der Mikroemulsionen verbunden, die aus der temperaturabhängigen spontanen Krümmung der Tenside resultieren. Dies lässt sich

anhand der schematischen Darstellung des Schnitts durch das Phasenprisma bei einem Öl/Wasser-Verhältnis von 1:1 nach Gewicht in Abbildung 2.1-4 (b) erläutern. Hydrophile Alkylpolyglycoether formen bei mittleren Konzentrationen sphärische Mikroemulsionstropfen in der wässrigen Phase des Zweiphasengebiets 2 aufgrund der starken spontanen Krümmung in Richtung der hydrophoben Bereiche. Die Hydratisierung der Ethylenoxideinheiten erhöht dabei den Platzbedarf der polaren Kette im Grenzflächenfilm. Mit steigender Temperatur reduzieren sich die Wechselwirkungen zwischen Wasser und den Tensiden, sodass sich die Querschnittsflächen der hydrophilen und hydrophoben Molekülteile angleichen. Bei der PIT bilden sich dann bikontinuierliche oder lamellare Strukturen mit einer Grenzflächenkrümmung von 0. Oberhalb der PIT invertiert die spontane Krümmung der Tenside, wodurch dann sphärische Wassertropfen in Öl vorliegen. Eine schematische Darstellung der temperaturinduzierten Krümmungsänderung findet sich in Abbildung 2.1-5

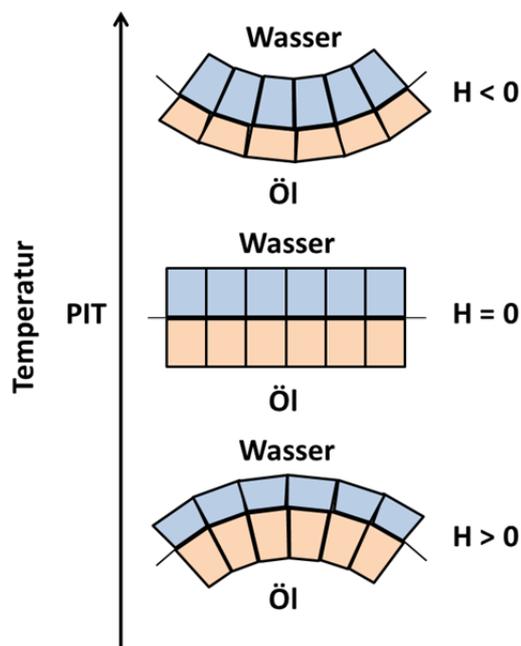


Abbildung 2.1-5: Schematische Darstellung der mittleren Krümmung H nichtionischer Tenside an der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl als Funktion der Temperatur in Anlehnung an Sottmann und Stubenrauch ^[39]. Mit steigender Temperatur invertiert die Krümmung von positiv zu negativ aufgrund einer abnehmenden Hydratisierung der polaren Molekülteile. Bei der PIT liegt eine Krümmung von 0 und damit ein planarer Grenzflächenfilm vor.

Vergleichbare Strukturänderungen ergeben sich auch im einphasigen Mikroemulsionsbereich. Analog zum Dreiphasengebiet treten nahe der minimalen Tensidkonzentration zur vollständigen Solubilisierung von Wasser und Öl bei der PIT bikontinuierliche Strukturen auf. In Abhängigkeit der betrachteten Systeme können diese bei höheren Konzentrationen in eine lamellare Phase übergehen. Bei tieferen bzw. höheren Temperaturen bilden sich durch die höhere spontane Krümmung unterschiedlicher Richtung wasser- bzw. ölkontinuierliche Tropfenstrukturen. ^[39]

2.2 Kinetisch stabilisierte Emulsionen

Wie bereits einleitend erwähnt sind Emulsionen heterogene Systeme aus mindestens zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, wobei eine Phase in der anderen fein verteilt vorliegt. Aufgrund des geringen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen ist die Struktur der dispersen Phase im Allgemeinen tropfenförmig. Die Tropfengrößen reichen dabei je nach Zusammensetzung und Art der Herstellung von unter 100 nm^[13, 40] (Nanoemulsionen, siehe Kapitel 2.2.1) bis zu einigen Mikrometern^[41] bei klassischen Makroemulsionen. Im einfachsten Fall sind die beteiligten Flüssigkeiten Wasser und Öl, sodass zwischen Öl-in-Wasser-(O/W)- sowie Wasser-in-Öl-(W/O)-Emulsionen unterschieden werden kann.

Emulsionen sind thermodynamisch nicht stabil. Die Änderung der freien Enthalpie ΔG als Funktion der Temperatur T , des Drucks p und der internen Grenzfläche A ergibt sich allgemein zu Gleichung 2.2-1. Hierbei sind S die Entropie, V das Volumen und γ die Grenzflächenspannung des Systems.

$$\Delta G = -S\Delta T + V\Delta p + \gamma\Delta A \quad (2.2-1)$$

Unter isobaren und isothermen Bedingungen sowie ohne weitere Reaktionen entspricht ΔG der Änderung der freien Grenzflächenenthalpie ΔG_{Int} (Gleichung 2.2-2).

$$\Delta G_{\text{Int}} = \gamma\Delta A \quad (2.2-2)$$

Beim Übergang aus dem phasenseparierten Zustand in ein disperses System vergrößert sich die interne Grenzfläche A ($\Delta A > 0$) stark. Daraus resultiert eine positive Energie $\gamma\Delta A$, wobei γ die Grenzflächenspannung des Systems darstellt. Dieser Term kann nicht durch den geringen Entropiegewinn bei Emulgierung ($\Delta S_{\text{Em}} > 0$) kompensiert werden kann, sodass die freie Emulgierungsenthalpie ΔG_{Em} (Gleichung 2.2-3) positiv ist.^[42]

$$\Delta G_{\text{Em}} = \Delta G_{\text{Int}} - T\Delta S_{\text{Em}} = \gamma\Delta A - T\Delta S_{\text{Em}} \quad (2.2-3)$$

Zur Herstellung von Emulsionen ist daher immer ein Energieaufwand nötig und das System ist bestrebt den Gleichgewichtszustand getrennter Phasen wiederherzustellen. Eine Emulsion, welche nur aus den nichtmischbaren Flüssigkeiten hergestellt wurde, trennt sich dabei sehr schnell.^[41] Durch den Zusatz grenzflächenaktiver Substanzen kann jedoch eine kinetische Stabilisierung erfolgen. Zur Erläuterung der kinetischen Stabilisierung werden zunächst die Mechanismen betrachtet, die zu einer Destabilisierung von Emulsionen führen. Die vier wichtigsten Destabilisierungsmechanismen sind Aufrahmen (Sedimentation), Aggregation,

Koaleszenz und Ostwald-Reifung. ^[41] Eine schematische Darstellung der Destabilisierungsmechanismen von Emulsionen ist in Abbildung 2.1-1 gezeigt.

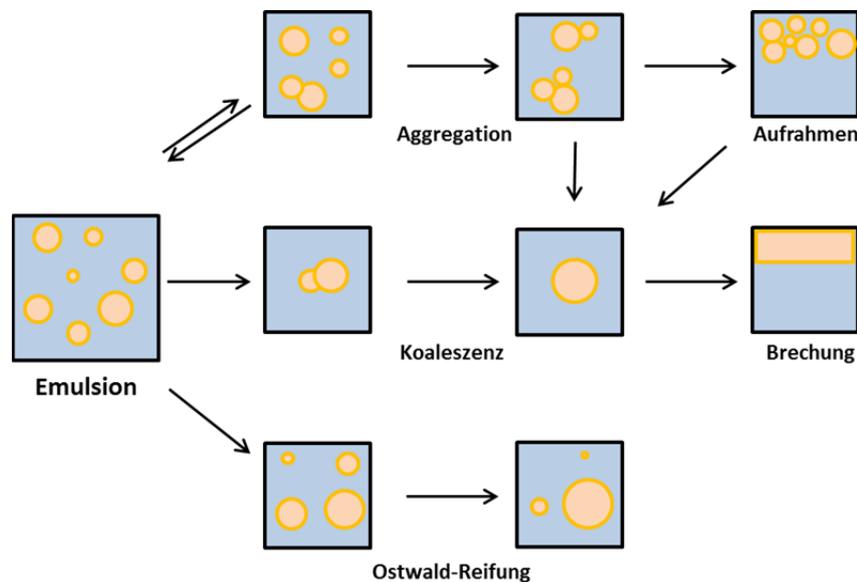


Abbildung 2.2-1: Schematische Darstellung der Mechanismen zur Destabilisierung von O/W-Emulsionen über die Vergrößerung des mittleren Tropfenradius. Aggregation bedeutet die Zusammenlagerung von Tropfen, wobei deren ursprüngliche Form bestehen bleibt. Im Falle von Koaleszenz kommt es zum irreversiblen Zusammenfließen zweier oder mehrerer Tropfen unter Ausbildung eines einzelnen größeren Tropfens, dessen Gesamtvolumen die Summe der Einzelvolumina der ursprünglichen Tropfen darstellt. Ostwald-Reifung beschreibt einen molekularen Diffusionsprozess, bei dem sich kleine Tropfen auflösen und das Material an größeren Tropfen rekondensiert. Eine hohe Aggregations- und Koaleszenzwahrscheinlichkeit der Tropfen führt zu einem beschleunigten Wachstum und schließlich zur Phasentrennung durch Aufrahmen sowie Brechung. Die Zunahme des mittleren Tropfenradius durch Ostwald-Reifung verlangsamt sich dagegen in realen Systemen mit steigendem Volumen der Tropfen. ^[41] Emulsionen mit einer geringen Koaleszenzwahrscheinlichkeit weisen daher in der Regel eine hohe Metastabilität auf. Aggregation, Koaleszenz sowie Ostwald-Reifung können sowohl einzeln als auch simultan auftreten, wobei der dominante Prozess von der Zusammensetzung der Emulsion abhängt.

Aufrahmen beschreibt die Bewegung von Tropfen durch den Einfluss der Schwerkraft aufgrund von Dichteunterschieden zwischen der dispersen und der kontinuierlichen Phase einer Emulsion. In O/W-Emulsionen endet der Prozess mit der Ausbildung einer konzentrierten Emulsionsschicht oberhalb des Systems ohne Änderung der Tropfengrößenverteilung. Die Geschwindigkeit der Bewegung eines isolierten, sphärischen Tropfens mit dem Radius r und der Dichte ρ durch die kontinuierliche Phase mit der Dichte ρ_0 und einer Scherviskosität η_0 lässt sich mit Hilfe der Stokes-Gleichung (Gleichung 2.2-4) beschreiben. In realen Systemen mit endlichen Volumenanteilen der dispersen Phase müssen zusätzlich empirische Korrekturfaktoren eingesetzt werden. ^[43]

$$v_s = \frac{2r^2(\rho_0 - \rho)g}{9\eta_0} \quad (2.2-4)$$

Aggregation bedeutet die Zusammenlagerung von Tropfen, wobei deren ursprüngliche Form bestehen bleibt. Voraussetzung dafür ist eine negative freie Wechselwirkungsenthalpie bei geringen Entfernungen zwischen den Tropfen ohne signifikante Abstoßungsbarriere. Bei schwachen attraktiven Wechselwirkungen ist der Prozess reversibel.

Im Falle von Koaleszenz kommt es zum irreversiblen Zusammenfließen zweier oder mehrerer Tropfen unter Ausbildung eines einzelnen größeren Tropfens, dessen Gesamtvolumen die Summe der Einzelvolumina der ursprünglichen Tropfen darstellt. Emulsionstropfen mit einem geringen Abstand zueinander werden durch einen schmalen Flüssigkeitsfilm der kontinuierlichen Phase voneinander getrennt. Für das Auftreten von Koaleszenz muss dieser Film ausreichend dünn werden, sodass Risse aufgrund von thermischen Fluktuationen wahrscheinlich werden. Die Kinetik der Ausdünnung des Films sowie die Stabilität der Grenzflächen gegenüber Rissen werden durch hydrodynamische und intermolekulare Kräfte bestimmt. ^[44] Dabei kann es zu einem Abflachen der Grenzflächen kommen, was die Filmeigenschaften beeinflusst. ^[45-46] Eine detaillierte Beschreibung der wirkenden Kräfte findet sich unter anderem bei Ivanov *et al.* ^[46].

Kinetik des Tropfenwachstums bei Koaleszenz

Deminere *et al.* ^[47] entwickelten ein Modell zur Beschreibung der Kinetik des Tropfenwachstums, wenn Koaleszenz der dominante Destabilisierungsmechanismus ist.

Dabei nahmen die Autoren an, dass die Koaleszenzwahrscheinlichkeit in konzentrierten Emulsionen (Volumenanteil der dispersen Phase $\phi > 0,64$) durch die Häufigkeit thermisch aktivierter Filmrisse zwischen den Tropfen bestimmt wird. Dadurch hängt die zeitliche Entwicklung des mittleren Tropfenradius nur von der Frequenz der Filmrisse pro Flächeneinheit ω_K [$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$] ab. Gemäß Gleichung 2.2-5 ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem inversen quadratischen Radius $\langle R \rangle^{-2}$ und der Zeit t .

$$\frac{1}{\langle R \rangle^2} = \frac{1}{\langle R \rangle_0^2} - \frac{8\pi}{3} \omega_K t \quad \text{bzw.} \quad \langle R \rangle = \left(\frac{1}{\langle R \rangle_0^2} - \frac{8\pi}{3} \omega_K t \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.2-5)$$

Obwohl das Modell für konzentrierte Emulsionen hergeleitet wurde, fand es auch Anwendung bei verdünnteren Systemen. ^[48]

Ostwald-Reifung ^[49] ist ein Prozess, bei dem größere Tropfen durch Materialtransport aus kleineren Tropfen anwachsen, wodurch sich der mittlere Tropfendurchmesser des Systems erhöht. Dieser Materialtransport ist eine Konsequenz aus dem erhöhten Druck Δp (Laplace-Druck) im Inneren der Tropfen, welcher gemäß Gleichung 2.2-6 von der

Grenzflächenspannung γ abhängt und mit sinkendem Tropfenradius r (steigender Grenzflächenkrümmung) zunimmt. ^[50]

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.2-6)$$

Daraus resultiert mit sinkender Tropfengröße eine erhöhte Löslichkeit der dispergierten Substanz in der kontinuierlichen Phase. Es kommt zu einem molekularen Diffusionsprozess, bei dem sich kleine Tropfen auflösen und das Material an größeren Tropfen rekondensiert. ^[41]

Kinetik des Tropfenwachstums bei Ostwald-Reifung

Die Theorie der Kinetik des Reifungsprozesses wurde erstmals von Lifshitz und Slyozov ^[51] sowie unabhängig von Wagner ^[52] formuliert (LSW-Theorie). Die Autoren fanden eine lineare Zunahme der dritten Potenz des partikelgewichteten mittleren Radius der Tropfen mit der Zeit (Gleichung 2.2-7). Es existiert daher nach Gleichung 2.2-8 eine konstante Rate der Ostwald-Reifung ω_{OR} [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$], wobei D der Diffusionskoeffizient, $c_{eq}(\infty)$ die Löslichkeit in einem System mit ausschließlich planaren Grenzflächen (in mol m^{-3}), V_m das molare Volumen der gelösten Substanz, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur darstellt. Da D und V_m verschiedener niedermolekularer Öle jeweils vergleichbare Größenordnungen aufweisen, hängt die Reifungsrate in O/W-Emulsionen vor allem von der Löslichkeit des Öls in der kontinuierlichen wässrigen Phase ab. ^[53]

$$\langle R \rangle^3 = \frac{8D\gamma V_m^2 c_{eq}(\infty)}{9RT} t + \langle R \rangle_0^3 \quad \text{bzw.} \quad \langle R \rangle = \left(\frac{8D\gamma V_m^2 c_{eq}(\infty)}{9RT} t + \langle R \rangle_0^3 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.2-7)$$

$$\omega_{OR} = \frac{d\langle R \rangle^3}{dt} = \frac{8D\gamma V_m^2 c_{eq}(\infty)}{9RT} \quad (2.2-8)$$

Die hier gezeigte Gleichung gilt strikt nur für isolierte Tropfen, sodass für größere Volumenanteile der dispersen Phase ein numerisch ermittelter Korrekturfaktor eingeführt werden muss. ^[54-55] Eine detailliertere Beschreibung des Formalismus der LSW-Theorie findet sich in Kapitel 4.7.1.

Die kinetische Stabilisierung von Emulsionen durch grenzflächenaktive Substanzen wie Tenside beruht auf der Ausbildung von Adsorptionsschichten an der Grenzfläche der Phasen. Zusätzlich reduzieren Tenside die Grenzflächenspannung des Systems und erleichtern dadurch die Emulgierung. Bei Annäherung geschützter Tropfen wirken abstoßende Kräfte zwischen den gleichartigen Adsorptionsschichten, wodurch die Wahrscheinlichkeit von Aggregation und Koaleszenz verringert wird. Für den einfachsten Fall mit ausschließlich elektrostatischen Abstoßungskräften durch die Verwendung ionischer Emulgatoren und

attraktiver van-der-Waals-Kräfte lässt sich die Wechselwirkungsenergie W zweier kugelförmiger Partikel mit gleichem Radius R als Funktion des Abstandes h im Rahmen der DLVO-(Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)-Theorie anhand von Gleichung 2.2-9 abschätzen. [23-25]

$$W(h) = \overbrace{-\frac{A_H R}{12h}}^{\text{Anziehung}} + \overbrace{2\pi\epsilon\epsilon_0 R \psi^2 \ln\left(1 + e^{-\frac{h}{L_D}}\right)}^{\text{Abstoßung}} \quad \text{mit} \quad L_D = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{e^2 \sum n_i z_i^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2-9)$$

Der erste Summand stellt eine Näherung für kleine Abstände der erstmals von Hamaker [56] abgeleiteten van-der-Waals-Wechselwirkung dar, deren Stärke durch die systemspezifische Hamaker-Konstante A_H bestimmt wird. Der Abstoßungsterm resultiert aus der Überlappung der elektrochemischen Doppelschichten an der Grenzfläche der Tropfen. Hierbei sind ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ die relative Permittivität der kontinuierlichen Phase und ψ das Stern-Potenzial. Die Ausdehnung der Doppelschichten wird durch die Debye-Länge L_D beschrieben, welche vor allem von der Elektrolytkonzentration (n_i : Teilchendichte der Spezies i mit der Ladungszahl z_i , e : Elementarladung, k_B : Boltzmann-Konstante) abhängt. Im Falle nichtionischer Tenside wirken anstelle elektrostatischer Kräfte sterische und osmotische Effekte zwischen den Adsorptionsschichten. [42, 57]

Eine Stabilisierung von Emulsionen gegenüber Ostwald-Reifung durch Tenside geht nach Kabalnov *et al.* [58] nicht über eine Reduzierung der Reifungsrate durch eine geringere Grenzflächenspannung hinaus. Higuchi und Misra [59] schlugen als erste die Zugabe einer weiteren Komponente zur dispersen Phase vor, die keine Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase aufweisen sollte. Während des Reifungsprozesses verkleinert sich das Volumen bereits kleiner Tropfen noch weiter, sodass die Konzentration der unlöslichen Komponente zunimmt. Dadurch wird ein osmotischer Druck aufgebaut, der dem Laplace-Druck entgegenwirkt. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, in dem der Unterschied im chemischen Potenzial der dispergierten Substanz als Resultat verschiedener Tropfengröße (Krümmungseffekt) durch Konzentrationseffekte kompensiert wird. Auf diese Weise kann die Rate der Ostwald-Reifung reduziert werden. [48, 59-60]

2.2.1 Nanoemulsionen

Als Nanoemulsionen werden eine Klasse kinetisch stabilisierter Emulsionen mit Tropfengrößen zwischen 20 und 500 nm bezeichnet. [13, 18, 40] Aufgrund der geringen Größe der dispergierten Tropfen sind Nanoemulsionen opaleszent bis transparent [18, 61] und weisen

eine im Vergleich zu konventionellen Makroemulsionen verbesserte Stabilität gegen Aufrahmen bzw. Sedimentation auf. [62] Zusätzlich resultiert aus dem größeren Verhältnis zwischen der Ausdehnung der stabilisierenden Tensidschicht und dem Radius der Tropfen eine geringe Aggregations- und Koaleszenzwahrscheinlichkeit. [42, 48] Dadurch gilt Ostwald-Reifung als häufigster Destabilisierungsmechanismus von Emulsionen mit Tropfengrößen im Nanometerbereich. [14, 62-63]

Neben den genannten Vorteilen der geringen Tropfengröße von Nanoemulsionen bedingt diese jedoch besondere Anforderungen an den Herstellungsprozess. Typischerweise werden Emulsionen durch mechanische Belastung der kontinuierlichen Phase hergestellt, wodurch die Tropfen aufgrund viskoser Reibung verkleinert werden. Zur Deformierung und schließlich Teilung von Tropfen muss die übertragene Scherspannung den Laplace-Druck übersteigen. [12] Die benötigten Scherkräfte werden vor allem in Hochdruckhomogenisierern durch Pumpen der Flüssigkeit durch Engpässe oder Poren in Membranen mit hohem Druck (vergleichbar mit Extrudern) oder mittels Ultraschall erzeugt. [15, 64-65] Gemäß Gleichung 2.2-4 ist der Laplace-Druck umgekehrt proportional zum Radius der Tropfen, sodass die Herstellung von Nanoemulsionen mit einem hohen Energieaufwand verbunden ist.

2.2.2 Phase Inversion Temperature (PIT)-Methode

Zur Rationalisierung des Herstellungsprozesses von Nanoemulsionen können die korrespondierenden Gleichgewichtsphasen der Emulsion ausgenutzt werden. Die von Shinoda und Saito [16] eingeführte *Phase Inversion Temperature* (PIT)-Methode basiert dabei auf dem temperaturabhängigen Phasenverhalten von Mischungen aus Wasser, Öl und ethoxylierten nichtionischen Tensiden. Die Phasenabfolge ist eine direkte Konsequenz aus der sich ändernden Hydratisierung der Tenside und der damit verbundenen spontanen Krümmung des Grenzflächenfilms (siehe Kapitel 2.1, Abbildung 2.1-5). Ausgehend von einer O/W-Emulsion bzw. der korrespondierenden Gleichgewichtsphase (O/W-Mikroemulsion, 2) können durch einen Heiz- und Abkühlvorgang unter nur leichtem Rühren Nanoemulsionen hergestellt werden, wobei die chemische Energie der Phasenübergänge zur Emulgierung ausgenutzt wird. [17-18] Entscheidend für eine geringe Tropfengröße und Polydispersität der Nanoemulsion ist das Durchlaufen bikontinuierlicher oder lamellarer Mikroemulsionsphasen während des Temperaturzyklus mit einer Grenzflächenkrümmung von 0 und hoher gegenseitiger Löslichkeit der Komponenten. [61, 66-67] Bei der Phaseninversionstemperatur ist die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl sehr gering [68], wodurch die

mechanische Emulgierung erleichtert wird und geringe Tropfengrößen erzielt werden können. Eine Inversion der Emulsion ist dabei nicht zwingend erforderlich. ^[69] Der Abkühlvorgang verhindert anschließend eine Rekoaleszenz der gebildeten Tropfen. ^[18, 61] In Abbildung 2.2-2 ist eine schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von O/W-Nanoemulsionen nach der PIT-Methode und eine Fotografie der dafür verwendeten Apparatur gezeigt. Eine Beschreibung der Anwendungsmöglichkeiten von PIT-Emulsionen geben von Rybinski und Förster. ^[20]

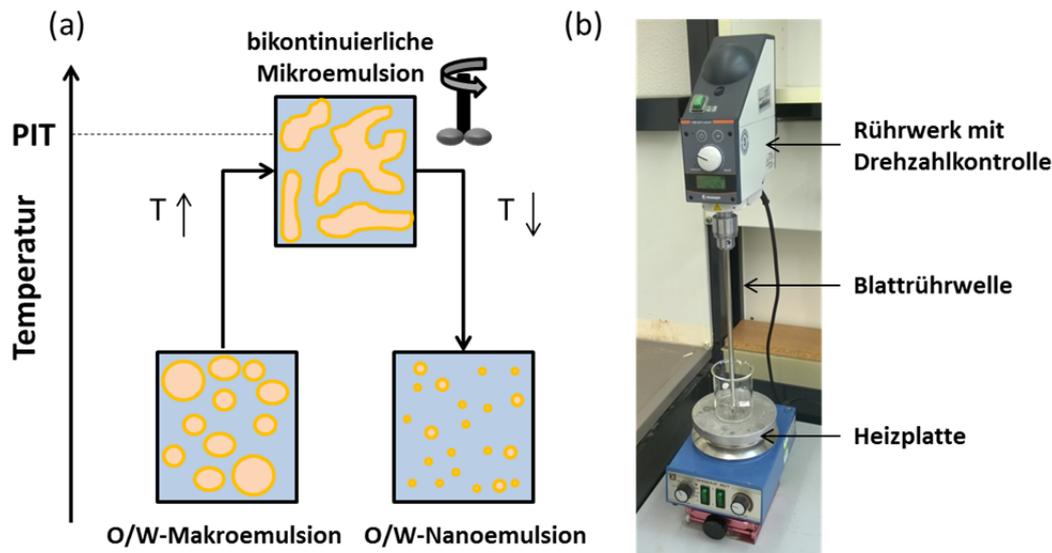


Abbildung 2.2-2: (a) Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von O/W-Nanoemulsionen nach der PIT-Methode. Eine durch ethoxylierte nichtionische Tenside stabilisierte Makroemulsion (oder O/W-Mikroemulsion) wird durch Temperaturerhöhung in den Bereich der Phaseninversionstemperatur (PIT) gebracht. Durch Dehydratisierung der Tenside ändert sich dabei die spontane Krümmung des Systems. Bei der PIT bildet sich daher eine bikontinuierliche oder lamellare Mikroemulsionsphase mit einer Krümmung von 0. Dies ist mit einer sehr geringen Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl verbunden, was die mechanische Emulgierung durch Rühren erleichtert. Anschließendes Abkühlen des Systems verhindert die Rekoaleszenz der gebildeten Tropfen und ermöglicht so die Herstellung feinteiliger Nanoemulsionen. (b) Fotografie der bei der PIT-Methode verwendeten Apparatur.

Eine verwandte Methode zur Herstellung von Nanoemulsionen ist die *Phase Inversion Composition* (PIC)-Methode. Hierbei wird die Affinität der Tenside zu Öl und Wasser durch die Änderung der Zusammensetzung bei konstanter Temperatur gesteuert. So werden O/W-Nanoemulsionen durch die sukzessive Zugabe von Wasser zu einer Mischung aus Öl und Tensiden gebildet. ^[70] Hierbei werden ebenfalls bikontinuierliche oder lamellare Mikroemulsionsphasen durchlaufen, sodass von vergleichbaren Mechanismen ausgegangen werden kann. ^[18, 71-72] Analog kann eine Phaseninversion auch durch Änderung des Verhältnisses zwischen hydrophilen und hydrophoben Emulgatoren induziert werden. ^[73]

2.3 Adsorption kolloidaler Systeme an fest/flüssig-Grenzflächen

Die Wahrscheinlichkeit der Adsorption kolloidaler Systeme wie Feststoffpartikel, Emulsionstropfen, Polymere und Tensidaggregate an planaren makroskopischen Festkörperoberflächen wird neben der Konzentration vor allem durch das abstandsabhängige Wechselwirkungspotenzial mit der Oberfläche bestimmt. ^[22] Dieses setzt sich grundsätzlich aus abstoßenden und anziehenden Beiträgen unterschiedlicher Reichweite zusammen. Eine schematische Darstellung zweier Potenzialverläufe W als Funktion des Abstandes h zwischen Kolloid und Adsorbens ist in Abbildung 2.3-1 gezeigt.

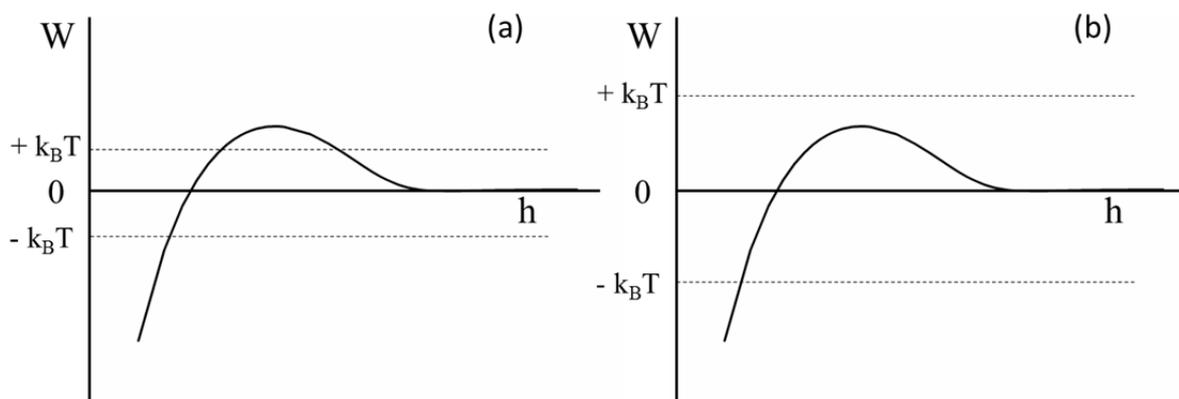


Abbildung 2.3-1: Schematische Darstellung zweier Potenzialverläufe W (a, b) mit unterschiedlicher Stärke der abstoßenden und anziehenden Beiträge als Funktion des Abstandes h zwischen Kolloid und Festkörperoberfläche. In (a) erfolgt keine Adsorption, da die abstoßende Potenzialbarriere nicht überwunden wird. Das mit einer Adsorption verbundene Potenzialminimum bei geringem Abstand kann nur erreicht werden, wenn die thermische Energie $k_B T$ das lokale Maximum übersteigt (b).

Aufgrund der ausgedehnteren räumlichen Struktur ergeben sich bei der Adsorption kolloidaler Systeme Unterschiede im Vergleich zu einzelnen Molekülen. So weisen bereits Polymere eine erhöhte Anzahl von Bindungsstellen auf, was die Wechselwirkungskräfte erhöht und die Desorptionswahrscheinlichkeit reduziert. Die Stärke der Wechselwirkung nimmt dabei mit steigendem Radius der Kolloide zu, was sich durch eine Erhöhung der Abstoßungsbarriere auch negativ auf die Adsorption auswirken kann. Zusätzlich kann an makroskopischen Festkörperoberflächen eine Verformung von weicher Materie wie Emulsionstropfen oder Tensidaggregaten auftreten, wenn nicht nur Moleküle an der unmittelbaren Grenzfläche sondern auch im Inneren der kolloidalen Systeme mit der Oberfläche wechselwirken. ^[74]

Qualitativ unterscheiden sich die dabei wirkenden Kräfte nicht von denen zwischen zwei sphärischen Partikeln, wobei die Oberfläche als Grenzfall einer Kugel mit sehr großem Radius angesehen werden kann. ^[74] Aufgrund der großen Bedeutung der in Kapitel 2.2 eingeführten DLVO-Theorie ^[23-25] für die Beschreibung von Wechselwirkungspotenzialen in

kolloidalen Systemen kann eine Einteilung der Kräfte in Abhängigkeit ihrer Berücksichtigung durch die Theorie in zwei Klassen erfolgen.^[75] Wie bereits in Kapitel 2.2 erläutert beinhaltet die DLVO-Theorie einen abstoßenden elektrostatischen Beitrag durch die Überlappung elektrischer Doppelschichten sowie attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die Wechselwirkungsenergie zweier kugelförmiger Kolloide ergibt sich dabei aus Gleichung 2.2-7. In diesem Kapitel werden daher die Effekte betrachtet, welche nicht durch die DLVO-Theorie beschrieben werden. Dazu gehören vor allem Solvatationskräfte und entropische Effekte.^[74] Erstere resultieren zum einen aus der Anordnung der Lösungsmittelmoleküle zwischen zwei Oberflächen in parallelen Schichten. Bei Annäherung der Kolloide an das Adsorbens werden die Moleküle schrittweise verdrängt, was zu einer Störung der Struktur führt. Dadurch entstehen typischerweise oszillierende Potenzialverläufe als Funktion des Abstandes.^[75-76] Zum anderen können spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und der festen Oberfläche bzw. den Kolloiden auftreten. So bildet sich im Falle wässriger Systeme und hydrophiler Oberflächen eine Hydratschicht adsorbierter Wassermoleküle aus, welche mit den Kolloiden um Adsorptionsplätze konkurrieren. Die Dehydratisierung der Festkörperoberfläche erfordert Energie, was mit einem abstoßenden Beitrag zum Wechselwirkungspotenzial verbunden ist.^[77] Analog existiert an hydrophoben Oberflächen ein anziehender Beitrag (hydrophobe Wechselwirkung), der durch fehlende Wasserstoffbrückenbindungspartner der Wassermoleküle in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche verursacht wird. Dies reduziert die möglichen Ordnungszustände des Wassers und erhöht damit die Entropie des Systems. Ein Freisetzen der Wassermoleküle an der Festkörperoberfläche durch die Adsorption von Kolloiden kann folglich die freie Enthalpie senken.

Entropische Effekte, wie sterische oder osmotische Abstoßungskräfte, treten vor allem in durch nichtionische Tenside stabilisierten kolloidalen Systemen wie Emulsionen oder Dispersionen sowie Polymerlösungen auf. Tritt z. B. die kontinuierliche Phase einer Emulsion in Kontakt mit einer makroskopischen Festkörperoberfläche, wird sich an dieser eine Adsorptionsschicht aus Tensiden ausbilden. Während der Annäherung eines Emulsionstropfens an das Adsorbens überlappen die gleichartigen Tensidschichten an der Grenzfläche des Tropfens und der Oberfläche. Dadurch ist die Kettenbeweglichkeit eingeschränkt, was eine Erhöhung der Entropie bedeutet.^[78] Die hohe lokale Konzentration der Tenside in dem Volumenelement zwischen Tropfen und Oberfläche führt gleichzeitig zur Bildung eines Konzentrationsgradienten. Dieser wird durch Diffusion von Wasser in die Zwischenräume ausgeglichen, wodurch sich ein osmotischer Druck aufbaut.^[42, 57]

2.3.1 Adsorption von Emulsionen an festen Oberflächen

Alle metastabilen Emulsionen beinhalten Tenside zur Stabilisierung gegen Koaleszenz und Aggregation der dispersen Phase. Eine Untersuchung der Struktur von Emulsionen an festen Oberflächen muss daher neben der dispersen Ölphase auch die Adsorption von Tensiden berücksichtigen.

Die verwendete Tensidkonzentration in Emulsionen muss mindestens ausreichen, um die gesamte Tropfenoberfläche zu belegen. Im Falle kugelförmiger Tropfen hängt die für eine komplette Oberflächenbelegung benötigte Stoffmenge der Tensidmoleküle pro Volumeneinheit C_s gemäß Gleichung 2.3-1 vom Platzbedarf der Tenside an der Öl/Wasser-Grenzfläche a_c , dem Volumenanteil der dispersen Phase ϕ und dem Radius der Tropfen r ab. ^[12]

$$C_s = 3\phi a_c^{-1} r^{-1} N_A^{-1} \quad (2.3-1)$$

Der Platzbedarf nichtionischer Alkylpolyglycoether in Alkan/Wasser-Mikroemulsionen wurde von Sottmann *et al.* ^[79] empirisch bestimmt und ist unabhängig vom Öl eine lineare Funktion der Anzahl der Ethylenoxideinheiten j (Gleichung 2.3-2).

$$a_c = 0,29 \text{ nm}^2 + 0,062 \text{ nm}^2 \cdot j \quad (2.3-2)$$

Für eine volle Grenzflächenbelegung muss aufgrund des Gleichgewichts zusätzlich Tensid in der kontinuierlichen Phase der Emulsion vorhanden sein. In Verbindung mit der großen Oberfläche vor allem bei Nanoemulsionen, liegt die Tensidkonzentration daher typischerweise im zwei- bis dreistelligen millimolaren Bereich. ^[12] Bei diesen hohen Konzentrationen bilden die meisten Tenside Aggregate, sodass in der kontinuierlichen Phase der O/W-Emulsionen in Abhängigkeit der verwendeten Emulgatoren Mizellen oder flüssigkristalline Strukturen vorliegen. Unabhängig vom Herstellungsprozess der Emulsionen wird sich ein Anteil des Öls in den Tensidaggregaten lösen. Die Adsorptionsstruktur von Emulsionen an festen Oberflächen wird daher durch das Gleichgewicht zwischen der Anlagerung von Tensiden, ölhaltigen Tensidaggregaten und Öltropfen bestimmt.

2.4 Methoden

2.4.1 Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS)

Als Fluoreszenz wird die Relaxation aus dem ersten angeregten elektronischen Singulettzustand S_1 unter Emission von Licht bezeichnet. Im Rahmen der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (engl.: *fluorescence correlation spectroscopy*, kurz: FCS) werden zeitliche Fluktuationen des von Farbstoffen (Fluorophoren) emittierten Fluoreszenzlichts genutzt, um Informationen über dynamische Prozesse in der Probe zu erhalten. Zugänglich sind dabei alle Vorgänge, die eine zeitliche Änderung der Fluoreszenzeigenschaften des Systems verursachen. Hierzu gehören die Änderung der Fluorophorkonzentration im Detektionsvolumen durch Diffusion, Übergänge in dunkle elektronische Zustände, Photozerstörung und chemische Reaktionen. ^[80-83] In den Kolloidwissenschaften wird FCS vor allem zur Bestimmung der hydrodynamischen Radien kolloidalen Systeme wie Polymeraggregate, Mizellen, und Mikroemulsionstropfen eingesetzt. ^[84-86] Da die Stärke der Fluktuationen in der Fluoreszenzintensität mit steigender Anzahl der Fluorophore abnimmt, werden möglichst geringe Anregungs- und Detektionsvolumina benötigt. Dies wird durch die Verwendung eines konfokalen Mikroskops realisiert, bei dem das Detektionsvolumen durch eine Lochblende in der Bildebene vor allem in Richtung der optischen Achse begrenzt wird.

FCS basiert auf der statistischen Analyse des zeitabhängigen Fluoreszenzsignals $F(t)$, welches sich gemäß Gleichung 2.4-1 als Fluktuationen $\delta F(t)$ um einen Mittelwert $\langle F \rangle$ beschreiben lässt.

$$F(t) = \delta F(t) + \langle F \rangle \quad (2.4-1)$$

Die Analyse erfolgt in Form einer normierten Autokorrelationsfunktion $G(t_c)$ mit der Korrelationszeit t_c (Gleichung 2.4-2). ^[80-81]

$$G(t_c) = \frac{\langle F(t)F(t + t_c) \rangle}{\langle F(t) \rangle^2} = 1 + \frac{\langle \delta F(t)\delta F(t + t_c) \rangle}{\langle F(t) \rangle^2} \quad (2.4-2)$$

Wird δF ausschließlich durch translative Diffusion der Fluorophore verursacht, ergibt sich die Autokorrelationsfunktion zu Gleichung 2.4-3. ^[82]

$$G(t_c) = 1 + \frac{1}{N} \cdot \frac{1}{1 + \frac{t_c}{t_d}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega_0}{z_0}\right)^2 \frac{t_c}{t_d}}} \quad (2.4-3)$$

Hierbei sind N die mittlere Anzahl an Molekülen im Detektionsvolumen, t_d die charakteristische Diffusionszeit und z_0 sowie ω_0 die Radien des konfokalen Volumens axial bzw. radial zur optischen Achse. Für das Volumen wird ein dreidimensionales Gauß-Profil angenommen. Die Radien definieren dabei einen Bereich, in dem die Intensität auf einen Anteil von e^{-2} abgefallen ist. Unter Kenntnis des Diffusionskoeffizienten D eines Fluorophors kann ω_0 gemäß Gleichung 2.4-4 aus der Messung der Diffusionszeit bestimmt werden.

$$\omega_0 = \sqrt{4Dt_d} \quad (2.4-4)$$

Auf diese Weise kann eine Kalibrierung des konfokalen Mikroskops erfolgen, sodass die Diffusionskoeffizienten und damit Strukturgrößen fluoreszenzmarkierter Systeme zugänglich werden. Nach der Stokes-Einstein-Gleichung für kugelförmige Strukturen (Gleichung 2.4-5) ist D in wässrigem Medium umgekehrt proportional zum hydrodynamischen Radius R und der Viskosität η (k_B : Boltzmann-Konstante, T : Temperatur).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (2.4-5)$$

Damit besteht nach Gleichung 2.4-6 ein linearer Zusammenhang zwischen t_d und R .

$$R = \frac{2k_B T}{3\pi\eta\omega_0^2} t_d \quad (2.4-6)$$

Weitere Prozesse, die Fluktuationen im Fluoreszenzsignal verursachen wie dunkle Tripletzustände^[82] oder eine Photozerstörung^[87-89] der Fluorophore, können jeweils durch die Einführung exponentieller Faktoren (Bunchingterme) berücksichtigt werden. Im Falle translativer Diffusion und eines zusätzlichen exponentiellen Bunchingterms mit der Amplitude B und der charakteristischen Zeit t_b ergibt sich die normierte Autokorrelationsfunktion daher zu Gleichung 2.4-7. N_F stellt die mittlere Anzahl fluoreszierender Moleküle dar.

$$G(t_c) = 1 + \frac{1}{N_F} \cdot \frac{1}{1 + \frac{t_c}{t_d}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega_0}{z_0}\right)^2 \frac{t_c}{t_d}}} \cdot \left(1 - B + B e^{-\frac{t_c}{t_b}}\right) \quad (2.4-7)$$

2.4.2 Atomkraftmikroskopie (AFM)

Atomkraftmikroskopie (engl.: *atomic force microscopy*, kurz: AFM) ist eine bildgebende Technik, mit der die topographische Untersuchung von Oberflächen ermöglicht wird. Die Abkürzung AFM wird im Folgenden sowohl für die Methode als auch für das Mikroskop verwendet. Das erste AFM wurde im Jahre 1986 durch Binnig, Quate und Gerber^[90] als

Erweiterung eines Rastertunnelmikroskops entwickelt. Zentrales Element des AFM ist der sogenannte Cantilever, ein Federbalken an dessen Ende sich eine scharfe Spitze befindet, welche die zu untersuchende Probe rastert. Während des Scannens verursachen Kräfte, die zwischen Spitze und Oberfläche wirken, eine Auslenkung des Cantilevers relativ zu seiner Ausgangslage. Diese ist gemäß dem hooke'schen Gesetz proportional zur wirkenden Kraft. Im Inneren des Mikroskops wird ein Laser über die Rückseite des Cantilevers auf eine positionssensitive Photodiode fokussiert. Jede Bewegung des Federbalkens verursacht eine Positionsänderung des Lasers auf der Diode, was eine Änderung im Stromfluss zur Folge hat. Auf diese Weise kann die Auslenkung des Cantilevers und damit die wirkenden Kräfte gemessen werden. Im einfachsten Messmodus, dem Contact-Mode, wird das detektierte Signal der Photodiode zur Erhaltung einer konstanten Kraft mittels elektronischer Regelungstechnik an einen durch den Experimentator festgelegten Wert (Setpoint) angeglichen. Dies wird durch eine Veränderung des Abstands zwischen Spitze und Probe erzielt. Dadurch folgt die Spitze der Oberflächentopographie, wobei die Bewegung durch Piezo-Elemente gesteuert wird. Die jeweilige Ausdehnung des Piezo-Elements in z-Richtung wird dann mit Hilfe eines Computers als Funktion der Positionskoordinaten x und y in einem Bild der Oberflächenstruktur dargestellt. ^[91] Aufgrund des direkten Kontakts mit der Probenoberfläche wird der Contact-Mode vor allem bei der Untersuchung harter Materialien eingesetzt, wobei die abstoßenden Kräfte aus der Überlappung der Elektronenhüllen resultieren. Weitergehende Erläuterungen zu AFM sowie eine Aufstellung weiterer Messmodi finden sich z. B. bei Magonov und Whangbo. ^[92]

Bei der Untersuchung weicher Materie wie Adsorptionsschichten von Tensiden oder Emulsionstropfen mit AFM müssen die wirkenden Kräfte reduziert werden, um die Probe nicht zu beschädigen. Manne *et al.* ^[93] gelang 1994 erstmals die Abbildung der Adsorptionsstruktur des kationischen Tensids Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) an Graphit. Die Autoren nutzten dabei die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den am Cantilever und der Substratoberfläche adsorbierten Tensiden, vergleichbar mit der Stabilisierung von Dispersionen und Emulsionen. Auf diese Weise wurden die adsorbierten Tenside und nicht die Graphitoberfläche detektiert. Dieser ersten Arbeit folgten weitere Untersuchungen ionischer ^[94-95], nichtionischer ^[96-97] und zwitterionischer Tenside ^[98] sowie von Tensidmischungen ^[26-27, 99-100] an hydrophoben und hydrophilen Oberflächen. Aufgrund der geringeren Kräfte bei ansonsten gleicher Vorgehensweise im Vergleich zum Contact-Mode wird dieser Messmodus auch Softcontact-Mode ^[96] genannt.

2.4.3 Total Internal Reflection Fluorescence Microscopy (TIRF-M)

Total Internal Reflection Fluorescence Microscopy (TIRF-M) ist eine fluoreszenzbasierte Mikroskopiemethode zur Untersuchung von Prozessen an fest/flüssig-Grenzflächen. ^[101-102]

Die Methode basiert auf dem Effekt der Totalreflexion, welcher an der Grenze zwischen zwei optisch transparenten Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes (z. B. Glas und Wasser) auftritt. Dabei wird einfallendes Licht, welches die Grenzfläche in einem größeren Winkel als dem kritischen Winkel trifft, vollständig reflektiert. Der kritische Winkel θ_c hängt gemäß Gleichung 2.4-8 vom Verhältnis der Brechungsindizes der Flüssigkeit n_2 und der Glasoberfläche n_1 ab, wobei $n_1 > n_2$ gilt.

$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (2.4-8)$$

Obwohl der einfallende Lichtstrahl reflektiert wird, erstreckt sich das elektromagnetische Feld parallel zur Grenzfläche in das Medium geringerer optischer Dichte. Die Intensität I der sogenannten evaneszenten Welle klingt nach Gleichung 2.4-9 exponentiell als Funktion des Abstandes zur Grenzfläche z ab. Hierbei sind I_0 die Intensität bei $z = 0$, λ_0 die Wellenlänge des Lichts und θ der Einfallswinkel.

$$I(z) = I_0 e^{-\frac{z}{d}} \quad \text{mit} \quad d = \frac{\lambda_0}{4\pi} [n_1^2 \sin^2(\theta) - n_2^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.4-9)$$

Die Fluoreszenzanregung durch die evaneszente Welle ist auf Fluorophore begrenzt, welche sich in einer Entfernung zur Glasoberfläche von wenigen hundert Nanometern befinden. Daraus resultiert ein im Vergleich zu konventioneller Weitfeld-Beleuchtung deutlich erhöhtes Signal-Rauschverhältnis bei der Betrachtung von Grenzflächenphänomenen wie der Adsorption kolloidaler Systeme, da Fluoreszenz von Molekülen außerhalb der Grenzfläche reduziert wird.

Die am häufigsten verwendeten experimentellen Realisierungen sind prisma ^[101]- und objektivbasierte ^[103] TIRF-M. Bei erstgenannter Methode wird die evaneszente Welle an der Grenzfläche eines Glasprismas erzeugt, wobei die Probe zwischen Prisma und Objektiv positioniert werden muss. Im Falle von objektivbasierter TIRF-M erfolgt die Totalreflexion direkt an der Deckglasoberfläche. Zur Einstellung des Einfallswinkels wird das Anregungslicht des Lasers nicht wie bei konventioneller Weitfeld-Fluoreszenzmikroskopie zentral durch das Objektiv geführt, sondern auf den Rand der Rückapertur fokussiert. Damit auf diese Weise der kritische Winkel erreicht werden kann, sind Objektive mit hoher numerischer Apertur erforderlich. Das Fluoreszenzlicht wird dann durch dasselbe Objektiv

gesammelt. Aus Abbildung 2.4-1 ist eine schematische Darstellung der beiden Methoden ersichtlich.

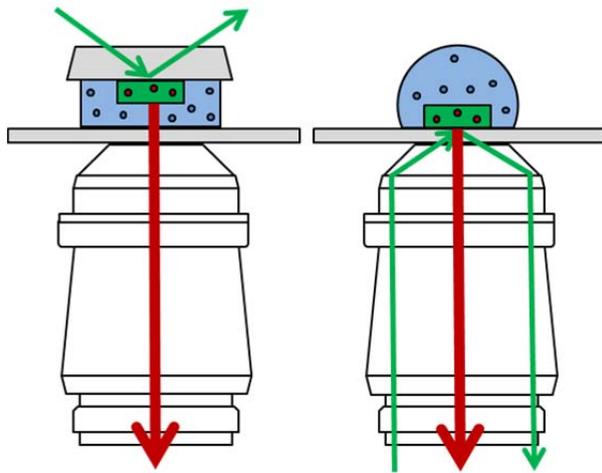


Abbildung 2.4-1: Schematische Darstellung des Messprinzips von prisma- (links) und objektivbasierter (rechts) TIRF-M. Bei erstgenannter Methode wird das Laserlicht (grüne Pfeile) seitlich in einem Winkel $\theta > \theta_c$ an die Grenzfläche zwischen einem Glasprisma und der Probe fokussiert, sodass Totalreflexion auftritt. Die evaneszente Welle regt lediglich Fluorophore in der Probe an, die sich in wenigen hundert Nanometern Entfernung zur Grenzfläche befinden. Im Falle von objektivbasierter TIRF-M erfolgt die Totalreflexion direkt zwischen Deckglas und Probe. Zur Einstellung des Einfallswinkels wird das Anregungslicht des Lasers auf den Rand der Rückapertur eines Objektivs mit hoher numerischer Apertur fokussiert. Die Fluoreszenz (rote Pfeile) wird bei beiden Methoden durch das Objektiv gesammelt.

2.4.4 Hochauflösende Fluoreszenzmikroskopie

Wird ein punktförmiger Emitter, wie z. B. ein einzelner Fluorophor, mit Hilfe eines Fluoreszenzmikroskops abgebildet, ergibt sich in der Bildebene anstelle eines Punktes eine ausgedehnte Intensitätsverteilung. Diese wird als Punktspreizfunktion (PSF) bezeichnet und resultiert aus der Beugung des emittierten Lichts am Objektiv des Mikroskops. ^[104-106] G. Airy ^[107] fand bereits 1835 heraus, dass das Bild eines an kreisförmigen Aperturen wie optischen Linsen gebeugten Lichtstrahls ein zentrales Intensitätsmaximum zeigt, welches von Ringen abnehmender Intensität umgeben ist. Die PSF in der Ebene senkrecht zur optischen Achse wird daher auch Airy-Scheibe genannt. Analog verhindern Beugungsphänomene die Fokussierung von Licht in einem Punkt, welcher kleiner ist als ca. die Hälfte der Wellenlänge. Befinden sich mehrere Fluorophore an einem ausgedehnten Objekt, entsteht dessen Mikroskopbild durch die Überlagerung der Bilder der einzelnen Emitter. ^[108] Der minimale Abstand in dem zwei getrennte Strukturen noch unterscheidbar und damit auflösbar sind ist daher von der Breite des Hauptmaximums der PSF abhängig. Gemäß den Arbeiten von Abbe ^[109] und Rayleigh ^[110] wird das Auflösungsvermögen eines Mikroskops durch die numerische Apertur des Objektivs NA und die Wellenlänge des Lichts λ bestimmt. Nach Rayleigh ist die minimale noch aufzulösende Distanz Δx identisch mit dem Abstand zwischen dem zentralen Maximum des Beugungsbildes und dem ersten Minimum. Das sogenannte Rayleigh-Kriterium kann durch Gleichung 2.4-10 ^[110] ausgedrückt werden und ergibt näherungsweise die Halbwertsbreite der lateralen PSF. ^[104]

$$\Delta x = \frac{0,61\lambda}{NA} \quad (2.4-10)$$

In den letzten Jahren wurden jedoch Methoden entwickelt, um die fundamentale Auflösungsgrenze optischer Mikroskopie zu umgehen.^[111] Entscheidend ist hierbei, dass das Signal von Fluorophoren mit einem Abstand $< \Delta x$ sequenziell an und aus geschaltet werden kann. Dadurch wird eine Überlagerung der PSF der einzelnen Emitter im Fluoreszenzbild vermieden. Dies kann entweder durch eine Modifizierung der Anregungsbedingungen mit Dimensionen jenseits des Beugungslimits verbunden mit einem Rastern der Probe oder durch eine Lokalisierung isolierter, stochastisch aktivierter Fluorophore erfolgen.^[105]

Zu den bedeutendsten Verfahren des erstgenannten Ansatzes gehören die STED^[112] (*stimulated emission depletion*)- und GSD^[113] (*ground state depletion*)-Mikroskopie. Die Methoden basieren auf der gezielten Population dunkler Zustände der Fluorophore. Im Falle von STED-Mikroskopie ist dies der elektronische Grundzustand S_0 durch stimulierte Emission. Bei GSD werden langlebige Tripletzustände ausgenutzt. Das Durchbrechen der Auflösungsgrenze wird durch die räumliche Überlagerung zweier Laser realisiert. Ein Laser dient zur Anregung der Fluorophore, während der zweite mit einem ringförmigen Strahlprofil die Fluoreszenz durch Population der dunklen Zustände am Rand des Anregungsspots löscht. Der im Zentrum entstehende effektive Anregungsfokus ist dadurch nicht mehr beugungsbegrenzt. Durch Rastern der Probe und anschließender Überlagerung der sukzessiv erhaltenen Signale kann das Gesamtbild mit erhöhter Auflösung erstellt werden.

Die lokalisierungsbasierte hochauflösende Fluoreszenzmikroskopie, zu denen Methoden wie PALM (*photoactivation localisation microscopy*)^[114], STORM (*stochastic optical reconstruction microscopy*)^[115], dSTORM (*direct STORM*)^[116-117] und PAINT (*point accumulation in nanoscale topography*)^[118] zählen, nutzt zur Erhöhung der optischen Auflösung die Tatsache, dass das Zentrum der PSF einzelner Farbstoffmoleküle durch eine computerbasierte Analyse genauer lokalisiert werden kann. Hierbei wird die PSF im einfachsten Fall durch eine zweidimensionale Gauß-Funktion (Gleichung 2.4-11) mit der Amplitude A , dem konstanten Hintergrund B , den zentralen Ortskoordinaten in x - und y -Richtung x_0 bzw. y_0 sowie den Standardabweichungen σ_x bzw. σ_y angenähert.^[119]

$$I(x,y) = A \cdot e^{-\left(\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2} + \frac{(y-y_0)^2}{2\sigma_y^2}\right)} + B \quad (2.4-11)$$

Die sequenzielle Lokalisierung einzelner Emitter in aufeinanderfolgenden Mikroskopiebildern erlaubt die Erstellung hochaufgelöster Bilder, indem die PSF jeweils durch einen Punkt an deren Zentrum ersetzt wird. Die Genauigkeit der Lokalisierung LG (Gleichung 2.4-12) wird nach Mortensen *et al.*^[120] durch die Anzahl der detektierten Fluoreszenz- und

Hintergrundphotonen N_F bzw. N_B , die effektive Pixelgröße der emCCD-Kamera a und der Standardabweichung der Gauß-Anpassung an die PSF σ bestimmt.

$$LG = \sqrt{2 \left(\frac{16}{9} \cdot \frac{\sigma^2 + \frac{a^2}{12}}{N_F} + \frac{8\pi N_B \left(\sigma^2 + \frac{a^2}{12} \right)^2}{a^2 N_F^2} \right)} \quad (2.4-12)$$

Die räumliche Trennung der Fluorophore an den zu untersuchenden Strukturen erfolgt durch stochastisches An- und Ausschalten der Fluoreszenz, wobei zu jedem Zeitpunkt nur ein geringer Anteil der Farbstoffe fluoresziert. Zur Vermeidung der Überlagerung des Signals mehrerer Fluorophore, die eine einfache Anpassung unmöglich machen, sollte nur jeweils ein fluoreszierendes Farbstoffmolekül zur gleichen Zeit in einem beugungsbegrenzten Bereich detektiert werden. ^[105] Die oben genannten Methoden lokalisierungsbasierter Fluoreszenzmikroskopie unterscheiden sich vor allem in der Vorgehensweise zur zeitlichen Separation der Emission. PALM und STORM nutzen dabei Fluorophore (PALM: fluoreszierende Proteine, STORM: organische Farbstoffe), deren Fluoreszenz sich durch Bestrahlen mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge an- und ausschalten lässt. dSTORM stellt eine Modifikation des STORM-Ansatzes dar, wobei das Verhältnis der Fluorophore in hellen und dunklen Zuständen durch den Einsatz eines Reduktionsmittels gesteuert werden kann. ^[121] Im Falle von PAINT werden umgebungssensitive Fluorophore verwendet, deren Fluoreszenz bei Bindung an die zu untersuchenden Strukturen aktiviert wird. Die Markierung der Strukturen erfolgt durch Kollision mit einzelnen frei in der Lösung diffundierenden Farbstoffmolekülen, welche dadurch kurzzeitig immobilisiert werden. Die Dichte aktivierter Fluorophore an der Struktur wird daher durch das Bindungsgleichgewicht bestimmt.

3. Material und Methoden

3.1 Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien sowie deren Reinheitsgrade und Hersteller/Lieferanten sind aus Tabelle 3.1-1 ersichtlich.

Tabelle 3.1-1: Verwendete Chemikalien sowie deren Reinheitsgrad und Hersteller/Lieferanten

Name	Reinheitsgrad	Hersteller/Lieferant
Acetonitril	Ph. Eur.	Thermo Fisher
α -Biotin- ω -carboxypolyglycolsuccinimidylester (NHS-PEG-Biotin)		Iris Biotech
Chlortrimethylsilan	98 %	Acros Organics
Chloroform	$\geq 99,9$ %	Sigma-Aldrich
Chlorwasserstoffsäure		Merck
Dimethylformamid (DMF)	$\geq 99,9$ %	Merck
Dimethylsulfoxid (DMSO)	99,9 %	Acros Organics
Dinatriumethyldiamintetraacetat (EDTA)	99 %	Sigma-Aldrich
DNA-Oligomere		Purimex
Dodecylheptaglycolether (Dehydol LT 7, C ₁₂ EO ₇)	technisch	BASF
Dodecyltetraglycolether (Brij L4, C ₁₂ EO ₄)	technisch	Sigma-Aldrich
Ethanolamin-Hydrochlorid		Merck
Hellmanex		Hellma
Hexadecan	98 %	Acros Organics
Hexadecanol	99 %	Fluka
Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB)	≥ 98 %	Roth
Magnesiumchlorid-Hexahydrat	≥ 99 %	Roth
Natriumchlorid	≥ 99 %	Roth
Natriumdodecylsulfat (SDS)	$\geq 99,5$ %	Roth
NeutrAvidin		Invitrogen
Nilrot		Sigma-Aldrich
Pluronic PE 10500 (EO ₃₇ PO ₅₆ EO ₃₇)		BASF
Rhodamin 110		Sigma-Aldrich
Tridecyl-, Pentadecylheptaglycolether (Lutensol AO7, C _{13,15} EO ₇)	technisch	BASF
Tridecyl-, Pentadecyltriglycolether (Lutensol AO3, C _{13,15} EO ₃)	technisch	BASF
Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS)	99,9 %	VWR

Die Tenside technischer Reinheit sind Mischungen von homologen Molekülen mit unterschiedlicher Länge der hydrophilen und hydrophoben Anteile, wobei die angegebene

Bezeichnung die mittlere Kettenlänge darstellt. Wasser für Tensidlösungen, Emulsionen und zur Reinigung der Glasoberflächen wurde aus einem Wasseraufbereitungssystem (Arium 611VF, Sartorius, Göttingen) entnommen. Stammlösungen von Nilrot wurden in Dimethylformamid (DMF) hergestellt.

3.2 Emulsionsherstellung

Zur Herstellung der Emulsionen wurde ein Rührwerk mit Drehzahlkontrolle (RZR 2051 Control, Heidolph, Schwabach) unter Verwendung einer Blattrührwelle eingesetzt. Die einzelnen Komponenten wurden gemäß ihrer Anteile in einem Becherglas (150 ml) eingewogen, sodass die Gesamtmasse 100 g betrug. Die Emulgierung der Makroemulsionen erfolgte durch Rühren bei 300 Umdrehungen pro Minute (rpm) für 30 Minuten. Im Falle der PIT-Emulsionen wurden die Bestandteile zunächst für 10 Minuten bei 300 rpm vordispersiert und anschließend unter Rühren (300 rpm) einem Heiz- und Abkühlvorgang unterzogen. Dafür wurden die Komponenten mit Hilfe einer Heizplatte (IkaMag, Ika, Staufen) auf 50 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 15 Minuten emulgiert. Die Abkühlung der Emulsionen wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

3.3 Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

Die Aufnahme der Absorptionsspektren von Nilrot im sichtbaren Bereich des Spektrums erfolgte mit einem Spektralphotometer vom Typ Cary 4000 (Agilent Technologies, Waldbronn) bei Raumtemperatur. Stationäre Fluoreszenzspektroskopie wurde mit einem Fluoreszenzspektrometer der Firma Horiba (Fluoromax 4) durchgeführt. Sowohl für absorptions- als auch für emissionspektroskopische Messungen wurden Quarzküvetten der Schichtdicke von 1 cm verwendet. Wenn nicht anders erwähnt betrug die Konzentration des Farbstoffs Nilrot 1 µM. Die Emissionsspektren wurden korrigiert, um Schwankungen in der Anregungsintensität der Xenon-Lampe des Spektrometers sowie eine wellenlängenabhängige Sensitivität der Detektoren zu kompensieren.

3.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Zur Messung von dynamischer Lichtstreuung (DLS) wurde ein SZ-100 der Firma Horiba verwendet. Ein diodengepumpter frequenzverdoppelter Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm diente als Lichtquelle. Die Messungen wurden im General-Mode des Geräts bei 20 °C durchgeführt. Das Streulicht wurde in einem Winkel von 90° detektiert. Als Messzelle wurden Küvetten aus Polystyrol mit einer Schichtdicke von 10 mm eingesetzt. Das Probenvolumen betrug 3 ml. Die Auswertung der Daten erfolgte durch die Betriebssoftware des Geräts unter Anwendung der Kumulanten-Methode ^[122]. Im Rahmen der Methode wird die Autokorrelationskurve G durch eine Exponentialfunktion (Gleichung 3.4-1) beschrieben.

$$G(t_c) = A \cdot e^{(-2\Gamma t_c + \mu t_c^2)} + B \quad \text{mit} \quad \Gamma = D \left(\frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \right)^2 \quad (3.4-1)$$

Hierbei sind A die Amplitude der Funktion, t_c die Korrelationszeit, μ ein Maß für die Polydispersität des Systems, B die Basislinie, D der intensitätsgewichtete mittlere Diffusionskoeffizient der Tropfen, n der Brechungsindex des Dispersionsmediums, λ die Wellenlänge des Lasers und Θ der Streuwinkel.

D ist über die Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 2.4-5) direkt vom intensitätsgewichteten mittleren hydrodynamischen Radius, dem sogenannten Z-Average, abhängig. Der Z-Average stellt damit formal das intensitätsgewichtete harmonische Mittel der Tropfenradien dar (Gleichung 3.4-2). S_i ist die Streuintensität und R_i der Radius des i -ten Tropfens.

$$\text{Z-Average} = \sum \frac{S_i}{S_i \cdot R_i^{-1}} \quad (3.4-2)$$

Neben der Berechnung des Z-Averages wurden die Ergebnisse auch als volumengewichtete Tropfengrößenverteilung dargestellt.

3.5 FCS

Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS) der Nanoemulsionen wurde an einem invertierten konfokalen Mikroskop (FV1000, Olympus, Hamburg) unter Verwendung von Nilrot als Fluoreszenzmarker durchgeführt. Zur zeitaufgelösten Aufnahme der Fluoreszenz war das Mikroskop zusätzlich mit einer Einzelphotonenzählelektronik (Hydra Harp 400, PicoQuant, Berlin) ausgestattet. Die Anregung erfolgte mit einem gepulsten Diodenlaser (LDH-DC-485, PicoQuant) bei 481 nm mit einer Pulsfrequenz von 32 MHz. Das

Anregungslicht wurde über ein Wasserimmersions-Objektiv (UPlanSApo NA 1,2 60x, Olympus) in die Probe fokussiert. Am Objektiv betrug die Anregungsleistung ca. 10 μ W. Die Emission wurde über das gleiche Objektiv erfasst, wobei zur Trennung von Anregungslicht und Fluoreszenz zusätzlich ein Strahlteiler (DM 405/488, Olympus) vorgelagert war. Das Fluoreszenzsignal wurde über zwei Langpassstrahlteiler (HC BS 560 und 630 DCXR, AHF, Tübingen) in grüne, orange und rote Bestandteile sowie jeweils in seine parallelen und senkrechten Polarisierungen aufgeteilt. Für diese Arbeit waren lediglich Photonen im grünen Spektralbereich relevant. Als Detektoren wurden zwei Avalanche-Photodioden (PDM50-CTC, Micro Photon Devices, Bolzano, Italien) verwendet. Um die Detektion von Streulicht auszuschließen, waren vor beiden Detektoren Bandpassfilter (HC 520/35, AHF) eingesetzt. Die Korrelation der Photonenspuren erfolgte softwarebasiert, wobei Bereiche zu großer Intensität nicht berücksichtigt wurden. Als Messzelle dienten Kammerdeckgläser (Nunc Lab-Tek II Chambered Coverglas System, Thermo Fisher Scientific, Rochester, USA) mit 4 Kammern. Das Messvolumen der Emulsionen betrug 400 μ l mit einer Nilrot Konzentration von 30 nM. Vor jeder Messung wurde eine Bestimmung des konfokalen Volumens mit Rhodamin 110 in wässriger Lösung vorgenommen.

3.6 AFM

AFM-Messungen der Emulsionen und Tensidlösungen erfolgten mit einem NanoWizard 3 der Firma JPK Instruments (Berlin) direkt in flüssigem Medium. Dafür wurden einfache Messzellen auf Basis kleiner Petrischalen (Durchmesser: 3,5 cm) aus Kunststoff hergestellt, die auf einen Objektträger geklebt wurden.^[26-27] Als Adsorbens wurden Glimmer (Ted Pella, Redding, USA) und HOPG (highly oriented pyrolytic graphite; kurz: Graphit; Momentive Performance Materials Quartz, Strongsville, USA) verwendet. Vor jeder Messung wurden die Oberflächen durch Spalten mit Klebeband erneuert. Das Volumen der Flüssigkeit in der Messzelle betrug 3 ml. Es wurden ausschließlich Siliciumnitrid-Cantilever (OMCL-TR400PSA, Olympus) mit einer nominellen Federkonstante von 0,02 N/m und einem Spitzenradius von 15 nm eingesetzt. Zur Minimierung einer temperaturbedingten Drift in der absoluten Position des Lasers auf der Photodiode wurde der Cantilever vor dem Start einer Messung für 30-60 Minuten in der Lösung bzw. Emulsion belassen. Alle Bilder wurden im Contact-Mode des Mikroskops mit einer Scanrate von 1 Hz erstellt. Die Kraft wurde so eingestellt, dass die Adsorptionsschicht und nicht die Oberfläche des Adsorbens abgebildet wurde (Softcontact-Mode^[96]). Aufgrund der Drift musste der Setpoint während der Messung

kontinuierlich korrigiert werden. Die Parameter des Regelkreises wurden maximiert, sodass gerade keine Oszillationen des Cantilevers auftraten. Folglich wurde näherungsweise mit konstanter Kraft gemessen bei geringfügigem Fehlersignal durch die Auslenkung des Cantilevers.

Die AFM-Bilder wurden im Anschluss an die Messung durch Subtraktion eines für jede Scanlinie unabhängigen linearen Hintergrunds nivelliert, um eine Neigung der Probe zu korrigieren.

3.7 TIRF-M

Der in dieser Arbeit verwendete TIRF-M-Aufbau basierte auf einem invertierten Mikroskop der Firma Olympus (IX70). Als Lichtquelle dienten in Abhängigkeit der Probe ein Diodenlaser (Cobolt MLD 488 nm, Cobolt, Solna, Schweden) mit einer Wellenlänge von 487 nm bzw. ein diodengepumpter Festkörperlaser (Cobolt Jive 561 nm, Cobolt) mit einer Wellenlänge von 561 nm. Zur besseren Fokussierbarkeit wurde der Strahlenquerschnitt zunächst durch ein Teleskop vergrößert. Eine weitere Linse fokussierte das Licht über einen Langpassstrahlteiler (zt 491 RDCXT bei 487 nm und Q 595 LPXR bei 561 nm, beide AHF) auf den Rand der Rückapertur eines speziellen Ölimmersions-Objektivs für TIRF-M (PlanApo NA 1,45 60x, Olympus) mit hoher numerischer Apertur, um den Totalreflexionswinkel einzustellen. Das Fluoreszenzlicht der Probe wurde durch dasselbe Objektiv gesammelt und nach Passieren des Strahlteilers sowie eines Bandpassfilters (Emulsionen/Tensidlösungen: HQ 575/70 bzw. HQ 630/60, Holliday-Junction: ET 520/40, alle AHF) mit einer emCCD-Kamera (iXon DU-897D-C00-BV, Andor, Belfast, UK) detektiert. Zur Reduzierung der effektiven Pixelgröße wurde im Strahlengang zusätzlich eine Vergrößerungslinse (x1,5) eingesetzt.

Die Messung der Emulsionen und Tensidlösungen erfolgte aufgrund eines geringen Kontaktwinkels zur Deckglasoberfläche in abgedichteten Messzellen mit einem Fassungsvermögen von 3 ml.

3.8 Oberflächenpräparation

Als Glasoberflächen für die TIRF-Mikroskopie dienten Präzisionsdeckgläser der Stärke No. 1,5H ($170 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$, Paul Marienfeld, Lauda-Königshofen).

Zur Verwendung als polare Oberflächen sowie als Aktivierungsschritt für eine weitergehende Modifizierung wurden die Gläser wie folgt gereinigt^[123-124]:

- Reinigung der Deckgläser in einem Becherglas mit etwa 300 ml Wasser und 5 % Hellmanex im Ultraschallbad für 20 Minuten
- Gründliches Spülen der Gläser mit Wasser
- Reinigung der Deckgläser in einem Becherglas mit etwa 300 ml Wasser im Ultraschallbad für 20 Minuten und anschließende Trocknung mit Stickstoff
- Aktivierung der Gläser in Luftplasma mit Hilfe eines Plasma-Cleaners (Femto, Diener electronic, Ebhausen) für 10 Minuten bei 0,4 mbar Luftdruck und 20% Generatorleistung (max. 100 W).

Methylierung

Die Methylierung der Glasoberflächen erfolgte durch Reaktion mit Chlortrimethylsilan in der Gasphase. Dazu wurden die aktivierten Deckgläser in ein Becherglas (1 l) mit ca. 0,3 ml flüssigem Chlortrimethylsilan gegeben. Die Öffnung des Becherglases wurde mit Aluminiumfolie abgedeckt, sodass das verdampfende Silan nicht entweichen konnte. Nach 10 Minuten wurde die Silanisierung beendet und die hydrophobierten Glasoberflächen entnommen.

NeutrAvidin-Beschichtung und Immobilisierung der Holliday-Junction

Zur Immobilisierung von mit Biotin modifizierten Biomolekülen wurden die aktivierten Deckgläser mit NeutrAvidin beschichtet. Es wurden in Anlehnung an ein von R. Janissen^[123] entwickeltes Protokoll folgende Schritte durchgeführt:

- Aminierung der Deckgläser mit Ethanolamin-Hydrochlorid (3 M in DMSO) in einem Glasgefäß für mindestens 12 Stunden
- Gründliches Waschen der Gläser mit Wasser und anschließende Trocknung mit Stickstoff
- Zugabe von ca. 200 µl NHS-PEG-Biotin in Chloroform (2mM) zwischen zwei aminierte Deckgläser, Inkubation der Gläser für 1 Stunde
- Gründliches Waschen der Gläser mit Acetonitril und anschließende Trocknung mit Stickstoff
- Zugabe von 300 µl NeutrAvidin in Wasser ($20 \mu\text{g ml}^{-1}$) auf je ein Deckglas und Inkubation für ca. 10 Minuten
- Kurzes Waschen der Gläser mit Wasser und anschließende Trocknung mit Stickstoff

In einem letzten Schritt erfolgte die Immobilisierung der Holliday-Junction (siehe Kapitel 4.7.3). Dazu wurden 50 µl der Substanz in Puffer (5 mM TRIS-HCl pH 7,8, 11 mM MgCl₂, 5 mM NaCl, 1 mM EDTA) mit einer Konzentration von 0,1 µM auf je ein Deckglas gegeben und für 5 Minuten inkubiert. Anschließend wurde das Glas kurz mit Wasser gewaschen und mit Stickstoff getrocknet.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Auswahl und Phasenverhalten verschiedener Emulsionssysteme

Zur Untersuchung der Eigenschaften von Emulsionen an festen Oberflächen müssen zunächst geeignete Emulsionssysteme ausgewählt und in der Volumenphase charakterisiert werden. Die Systeme sollten dabei möglichst unterschiedliche Strukturen aufweisen, um deren Einfluss auf das Verhalten an fest/flüssig-Grenzflächen bestimmen zu können. Es wurden daher eine konventionelle Makroemulsion und fünf verschiedene Nanoemulsionen mit der PIT-Methode hergestellt. Die Hauptkomponenten der Emulgatoren waren in allen verwendeten Emulsionen nichtionische Alkylpolyglycoether technischer Reinheit mit der allgemeinen Molekülstruktur C_iEO_j , wobei i und j jeweils mittlere Kettenlängen beschreiben. Als Ölphase wurde ausschließlich Hexadecan verwendet. Tabelle 4.1-1 zeigt die Zusammensetzung, den Herstellungsprozess sowie die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur der ausgewählten Emulsionen. Aufgrund der verschiedenen Substanzklassen mit unterschiedlichen Molekulargewichten hat sich in Emulsionssystemen bewährt, alle Mengen in Gew.-% anzugeben.

Tabelle 4.1-1: Zusammensetzung, Herstellungsprozess sowie die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur der ausgewählten Emulsionen. Alle Mengenangaben sind in Gew.-%.

Emulgatoren	Öl	Herstellung	Nomenklatur
$C_{12}EO_7$ 5 %	Hexadecan 5 %	mechanisch	$C_{12}EO_7$ -Makroemulsion
$C_{12}EO_4$ 8 %	Hexadecan 20 %	PIT	$C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion
$C_{13,15}EO_7$ 5,3 %, $C_{13,15}EO_3$ 10,7 %	Hexadecan 42 %	PIT	$C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ - Nanoemulsion
$C_{12}EO_4$ 8 %, SDS 0,08 %	Hexadecan 20 %	PIT	$C_{12}EO_4$ (SDS)- Nanoemulsion
$C_{12}EO_4$ 8 %, $C_{16}H_{33}OH$ 0,5 %	Hexadecan 20 %	PIT	$C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)- Nanoemulsion
$C_{12}EO_4$ 8 %, $C_{16}H_{33}OH$ 0,5 %, SDS 0,08 %	Hexadecan 20 %	PIT	$C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)- Nanoemulsion

4.1.1 Nichtionische Makroemulsion

Die Herstellung der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion erfolgte durch mechanische Emulgierung mit Hilfe eines konventionellen Laborrührers bei 300 Umdrehungen pro Minute für 30 Minuten. Die daraus zunächst resultierende weiße Emulsion zeigte eine Phasentrennung in eine

aufgerahmte, konzentrierte Emulsionsphase und eine Wasserphase innerhalb weniger Minuten. Darüber hinaus konnte keine weitere Instabilität der Emulsion beobachtet werden. Für weitergehende Untersuchungen der Emulsion und deren Verhalten an festen Oberflächen, für die eine Verdünnung mit Wasser erforderlich war, wurde daher selektiv die aufgerahmte Emulsionsphase verwendet. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass sich das Öl vollständig in dieser Phase befand. Fotografien der unverdünnten $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion sowie bei unterschiedlichen Konzentrationen nach Verdünnung mit Wasser sind in Abbildung 4.1-1 dargestellt. Bei Verdünnung bildeten sich zunächst trübe Systeme, wobei der Grad der Trübung erwartungsgemäß mit der Ölkonzentration abnahm. Mit Ausnahme der Emulsion mit dem geringsten verwendeten Ölanteil von 0,005 Gew.-%, trat bei allen Systemen nach längerer Zeit analog zur unverdünnten Emulsion eine makroskopische Phasentrennung auf. Bei allen in dieser Arbeit gezeigten Fotografien wurde darauf geachtet, dass unterschiedliche Emulsionsphasen deutlich sichtbar sind. Die relativen Volumenanteile der Phasen entsprechen daher nicht zwingend den tatsächlichen Verhältnissen.

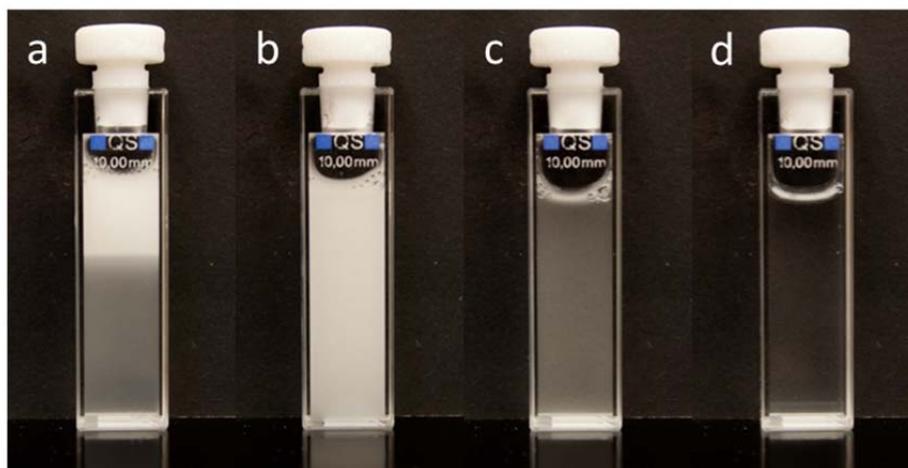


Abbildung 4.1-1: Fotografien der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion in unterschiedlichen Konzentrationen unmittelbar nach der Herstellung: (a) 5 Gew.-% Ölanteil (unverdünnt), (b) 0,5 Gew.-%, (c) 0,05 Gew.-% und (d) 0,005 Gew.-%.

Eine Charakterisierung der Strukturgrößen der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion mittels dynamischer Lichtstreuung ergab einen mittleren Durchmesser von $> 1 \mu\text{m}$, was mit dem optischen Eindruck der weißlichen Emulsion übereinstimmt. Auf Basis des binären Phasendiagramms von $C_{12}EO_7$ und Wasser kann im vorliegenden Konzentrationsbereich auf die Bildung von kugelmizellaren Tensidaggregaten in der kontinuierlichen Wasserphase geschlossen werden ohne eine weitergehende Aggregation innerhalb flüssigkristalliner Strukturen. ^[125] Die gemessenen Strukturgrößen lassen sich demnach der dispersen Ölphase zuschreiben, welche

aufgrund des hydrophilen Emulgators mit zuvor beschriebenem Aggregationsverhalten sowie des Herstellungsprozesses wahrscheinlich annähernd tropfenförmig vorliegt.

4.1.2 Nichtionische PIT-Emulsionen

$C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion

Abbildung 4.1-2 zeigt Fotografien der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion vor dem PIT-Prozess nach Rühren bei Raumtemperatur mit einer Rührgeschwindigkeit von 300 Umdrehungen pro Minute für 30 Minuten sowie nach dem Prozess in unterschiedlichen Konzentrationen nach Verdünnung mit Wasser. Ohne Phaseninversion trennte sich das System in eine wässrige Phase und eine weiße Emulsionsphase (Bild a). Die für Nanoemulsionen charakteristische bläuliche Opaleszenz ^[61] der wasserreichen Phase deutet daraufhin, dass bereits ohne Phaseninversion Nanostrukturen gebildet wurden. Eine vollständige Solubilisierung des Öls in Tensidstrukturen fand jedoch erst bei höheren Temperaturen während des PIT-Prozesses statt, wodurch es nach dem Abkühlvorgang zu Bildung einer makroskopisch homogenen Nanoemulsion kam (Bild b).

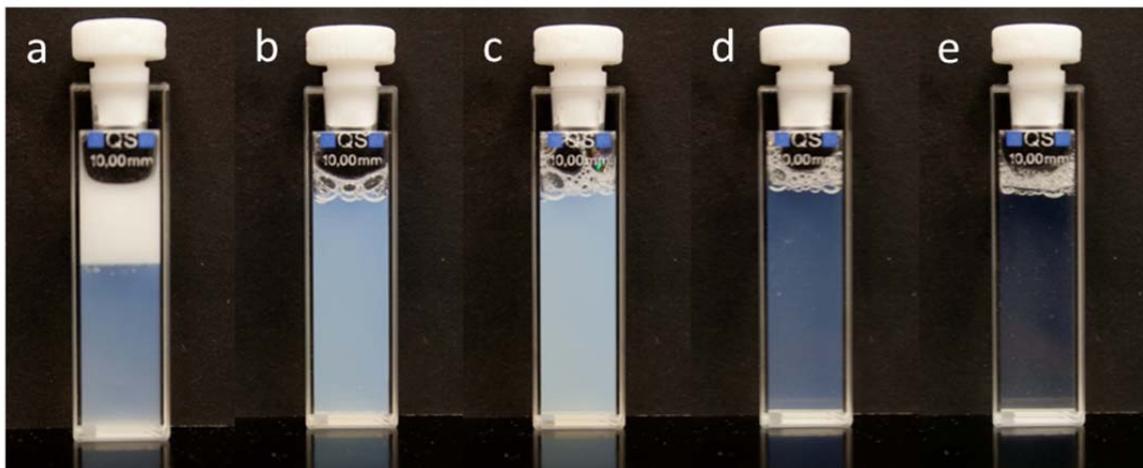


Abbildung 4.1-2: Fotografien der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion (a) vor und (b-e) unmittelbar nach dem PIT-Prozess in unterschiedlichen Konzentrationen: (b) 20 Gew.-% Ölanteil (unverdünnt), (c) 2 Gew.-%, (d) 0,2 Gew.-% und (e) 0,02 Gew.-%. Die Emulsion in (a) wurde zuvor für 30 Minuten gerührt.

Die Herstellung von Nanoemulsionen unter der Verwendung von $C_{12}EO_4$ und Hexadecan bei einem Ölanteil von 20 Gew.-% mit der PIT-Methode wurde bereits von Izquierdo *et al.* ^[48] bezüglich Phaseninversionstemperaturen, Strukturgrößen und Emulsionsstabilität in Abhängigkeit der Emulgatorkonzentration untersucht. Demnach sank die Phaseninversionstemperatur von 57 °C bei 3 Gew.-% mit steigendem Emulgatoranteil auf 41 °C bei 8 Gew.-% $C_{12}EO_4$. Der Effekt wurde der Polydispersität der technischen Tenside bezüglich der Anzahl der Ethylenoxideinheiten zugeschrieben. Tenside mit einer kürzeren

polaren Kette lösen sich bevorzugt im Öl, wodurch der Grenzflächenfilm hydrophiler wird. Mit steigender Gesamtkonzentration der Emulgatoren wird dieser Effekt kompensiert, sodass die Phaseninversionstemperatur sinkt. ^[61] Gleichzeitig konnte auch der anfängliche Tropfenradius von 66 nm bei 4 Gew.-% auf 26 nm bei 8 Gew.-% Emulgator mehr als halbiert werden. Aufgrund der günstigen Lage der Phaseninversion in ausreichender Entfernung zur Raumtemperatur und der Siedetemperatur von Wasser sowie der geringeren Tropfengröße wurde in dieser Arbeit die $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion mit 8 Gew.-% $C_{12}EO_4$ als erstes Modellsystem mit Strukturgrößen im Nanometerbereich ausgewählt. Des Weiteren zeigte die $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion Doppelbrechung bei Beobachtung zwischen gekreuzten Polarisatoren. In Verbindung mit dem binären Phasenverhalten des Emulgators in Wasser ^[33] legt dies die Bildung lamellarer flüssigkristalliner Aggregate in der kontinuierlichen Phase der Emulsion nahe. Damit unterscheidet sich die $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion zusätzlich zu der geringen Domänengröße auch in der Strukturierung der kontinuierlichen Phase von der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion.

Zur qualitativen Beschreibung der Stabilität der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion wurde die Emulsion zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Herstellung beobachtet. In Abbildung 4.1-3 sind Fotografien der Systeme mit zunehmendem Emulsionsalter dargestellt.

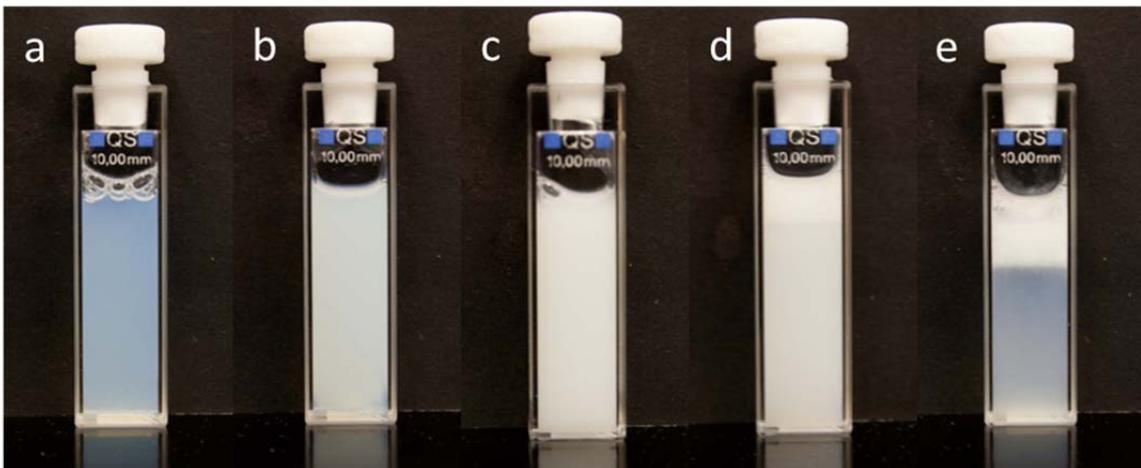


Abbildung 4.1-3: Fotografien der unverdünnten $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion mit unterschiedlichem Emulsionsalter: (a) unmittelbar nach der Herstellung, (b) nach 1 Stunde, (c) nach 7 Stunden, (d) nach 20 Stunden und (e) nach 2 Wochen.

Die Bilder zeigen eine erste Veränderung in der Trübung und damit eine Vergrößerung der Strukturen ab einem Emulsionsalter von 1 Stunde (b). Bereits nach 7 Stunden war kaum noch bläuliches Streulicht zu beobachten (c). Nach 20 Stunden war die Phasentrennung zunächst in eine aufgerahmte Emulsionsphase und eine wässrige Phase deutlich zu erkennen (d). Diese

vollzog sich im weiteren Zeitverlauf bis hin zur Bildung einer makroskopischen Ölphase (Fotografie der Emulsion nach 2 Wochen, Bild e).

$C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion

Zur Variation der nichtionischen Emulgatoren sowie des Ölanteils wurde eine PIT-Emulsion auf Basis von $C_{13,15}EO_7$ und $C_{13,15}EO_3$ bei einem Wasser/Hexadecan-Verhältnis von 1:1 entwickelt. Entscheidend für die Herstellung feinteiliger Emulsionen nach dem PIT-Prozess ist das Vorliegen von bikontinuierlichen oder lamellaren Mikroemulsionsphasen bei der Phaseninversionstemperatur zur vollständigen Solubilisierung von Wasser und Öl. [61, 66-67] Diese Strukturen liegen üblicherweise im einphasigen Mikroemulsionsbereich (siehe Abbildung 2.1-4 (b)) vor. Um die optimale Zusammensetzung der Emulgatoren ermitteln zu können, war folglich zunächst eine Charakterisierung des Systems bezüglich der Phaseninversionstemperaturen sowie der Lage des einphasigen Mikroemulsionsbereichs nötig.

Die Phaseninversionstemperaturen des Systems Tensid/Hexadecan/Wasser für $C_{13,15}EO_7$, $C_{13,15}EO_3$ sowie $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ (1:2 nach Gewicht) als Funktion der Tensidkonzentration, sowie der Schnitt durch das Phasenprisma bei konstantem Wasser/Hexadecan-Verhältnis von 1:1 für die Emulgatormischung sind in Abbildung 4.1-4 dargestellt. Diese Untersuchungen wurden von A. Willmes durchgeführt und ausgewertet. [126]

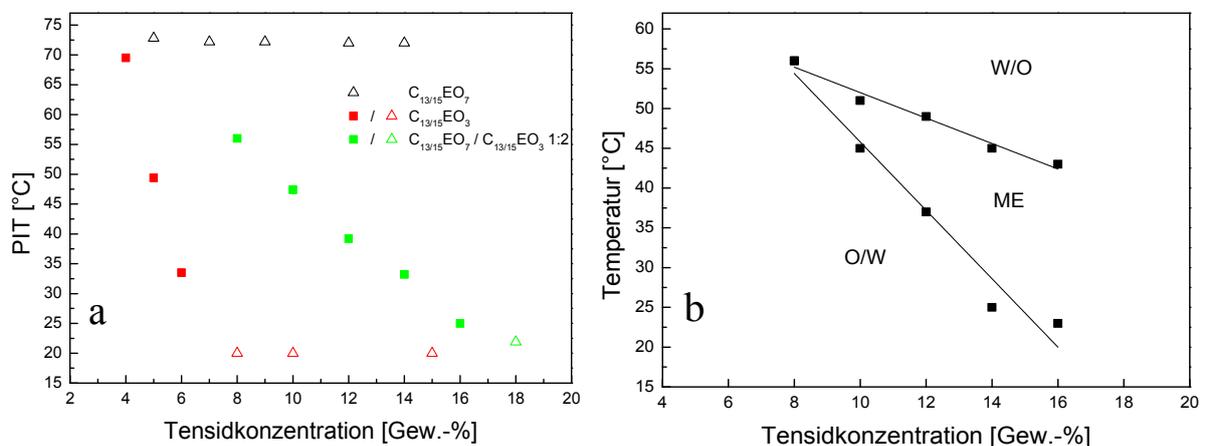


Abbildung 4.1-4: (a) Phaseninversionstemperaturen des Systems Tensid/Hexadecan/Wasser für $C_{13,15}EO_7$, $C_{13,15}EO_3$ sowie $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ (1:2 nach Gewicht) in Abhängigkeit der Tensidkonzentration. Es gilt $m(\text{Hexadecan})/(m(\text{Hexadecan})+m(\text{Wasser})) = 0,5$. Die Dreiecke zeigen an, dass die jeweiligen Phaseninversionstemperaturen bei diesen Konzentrationen außerhalb des Messbereichs lagen und daher nicht näher bestimmt werden konnten. Im Falle von $C_{13,15}EO_7$ trat bis ca. 70 °C keine Phaseninversion auf. Die Systeme mit $C_{13,15}EO_3$ ab 3 Gew.-% und $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ ab 18 Gew.-% waren bei Raumtemperatur (20 °C) bereits invertiert. (b) Ternäres Phasenverhalten des Systems $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ (1:2)/Hexadecan/Wasser. Gezeigt ist nur der einphasige Mikroemulsionsbereich (ME). [126]

Es wurde in einem Temperaturintervall von 20–70 °C gemessen. Inversionstemperaturen außerhalb dieses Bereichs konnten daher nicht näher bestimmt werden und sind als Dreiecke

gekennzeichnet. Für $C_{13,15}EO_7$ lagen alle Phaseninversionstemperaturen aufgrund der starken Hydrophilie oberhalb von $70\text{ }^\circ\text{C}$, womit der Emulgator für die Herstellung der PIT-Emulsion ungeeignet ist. Da die Inversionstemperaturen mit steigender Tensidkonzentration abnahmen, war eine Phaseninversion mit dem hydrophoben Tensid $C_{13,15}EO_3$ im genannten Temperaturintervall nur bei geringen Konzentrationen möglich. Das Absinken der Phaseninversionstemperatur resultiert dabei aus der Kettenlängenverteilung der technischen Emulgatoren. Hydrophobere Anteile lösen sich bevorzugt im Öl, wodurch der Grenzflächenfilm hydrophiler wird. Dieser Effekt tritt besonders bei geringen Anteilen des Emulgators auf und wird mit steigender absoluter Konzentration der Tenside kompensiert.^[61] Durch die Mischung von hydrophilen und hydrophoben Emulgatoren kann die Lage der Phaseninversion gesteuert werden. Dabei ist die Phaseninversionstemperatur der Mischung eine lineare Funktion der Zusammensetzung.^[127] Bei einem Verhältnis von 1:2 nach Gewicht ergaben sich für $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ Phaseninversionstemperaturen mit ausreichender Entfernung zur Raumtemperatur und zur Siedetemperatur von Wasser bis zu einer Gesamtkonzentration von 16 Gew.-%. Das Phasendiagramm zeigt, dass der einphasige Mikroemulsionsbereich (ME) ab 8 Gew.-% vorliegt. Eine stabile Nanoemulsion konnte jedoch erst bei einem Anteil der Emulgatormischung von 16 Gew.-% hergestellt werden. Dies deutet darauf hin, dass neben der vollständigen Solubilisierung bei der Inversionstemperatur auch eine ausreichende Strukturierung der Emulsion bei Raumtemperatur vorhanden sein muss, um die Emulsion zu stabilisieren. Fotografien der $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion in unterschiedlichen Konzentrationen sind in Abbildung 4.1-5 dargestellt.

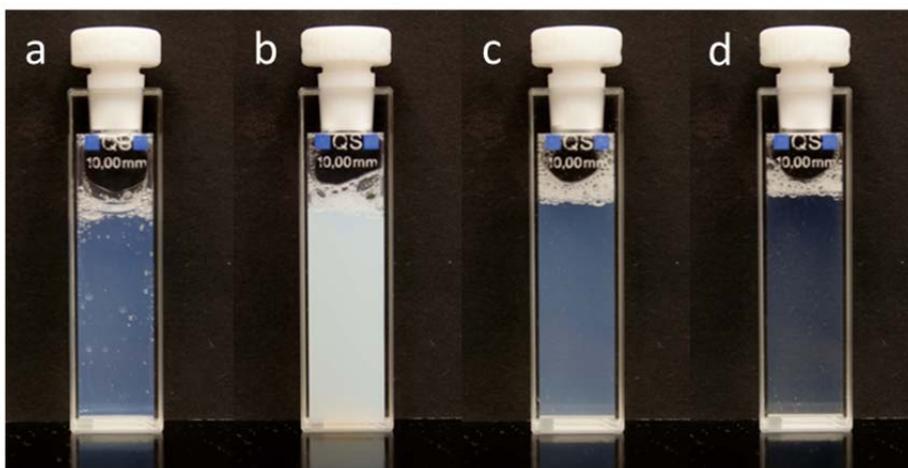


Abbildung 4.1-5: Fotografien der $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion in unterschiedlichen Konzentrationen unmittelbar nach der Herstellung: (a) 42 Gew.-% Ölanteil (unverdünnt), (b) 4,2 Gew.-%, (c) 0,42 Gew.-% und (d) 0,042 Gew.-%.

Die unverdünnte Emulsion hatte eine deutlich erhöhte Viskosität, was sich im Bild durch Luftblasen zeigt, welche in die flüssigkristalline Gelstruktur eingebettet sind. Wurden diese Strukturen in Wasser dispergiert, stellte sich eine deutliche Trübung ein. Die in Abbildung 4.1-6 gezeigten Ergebnisse von DLS-Messungen, durchgeführt von A. Willmes^[126], ergaben jedoch keine Anzeichen für ausgedehnte Strukturen. Unmittelbar nach der Herstellung lag der Modus der volumengewichteten Radienverteilung bei 37 nm und der Z-Average aus der Anwendung der Kumulanten-Methode^[122] bei 33 nm. Dies lässt darauf schließen, dass die Gelstruktur nur bei einer hohen Raumerfüllung bestehen blieb und sich in verdünnten Systemen auflöste. Die Stabilität der Nanoemulsion wurde anhand des Z-Average als Funktion des Emulsionsalters bestimmt. Eine Beschreibung der Daten mit Modellen für Tropfenwachstum in Emulsionen (siehe Kapitel 2.2) ergab Ostwald-Reifung als dominanten Mechanismus. Die Anpassung von Gleichung 2.2-7 an $(Z\text{-Average})^3$ als Funktion des Emulsionsalters lieferte eine Reifungsrate von $1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Diese Rate enthält dabei auch die Abweichung des Z-Average vom zahlengewichteten mittleren Radius.

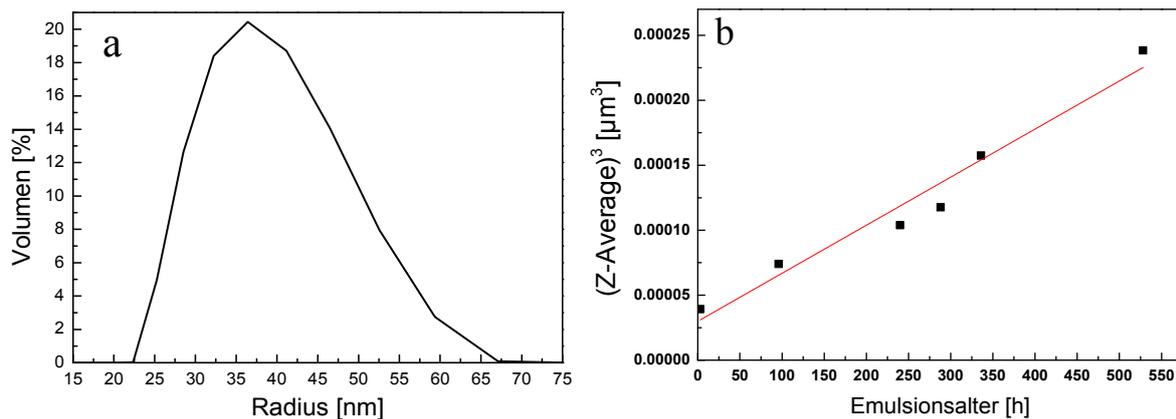


Abbildung 4.1-6: (a) Volumengewichtete Radienverteilung der $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion unmittelbar nach der Herstellung. (b) Dritte Potenz des Z-Average als Funktion des Emulsionsalters sowie die Anpassung von Gleichung 2.2-7 an die Daten ($\omega_{OR} = 1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $(Z\text{-Average})_0^3 = 3 \pm 1 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$).

4.1.3 Zusatz von SDS zu einer nichtionischen PIT-Emulsion

Zur Untersuchung des Einflusses geladener Emulgatoren auf die Struktur von Nanoemulsionen in der Volumenphase und an fest/flüssig-Grenzflächen wurde ein System gesucht, dass trotz der Verwendung von ionischen Tensiden noch für die Herstellung einer PIT-Emulsion geeignet ist.

Gillberg *et al.*^[128] fanden heraus, dass bereits der Zusatz kleiner Mengen des anionischen SDS zum Emulgator $C_{12}EO_4$ in einem Massenverhältnis von 1:99 das ternäre Phasenverhalten in der Mischung mit Wasser und Hexadecan zwar drastisch verändert, die grundsätzliche

Inversion der Phasen aber nicht unterbindet. Zur weiteren Charakterisierung des Systems wurde zunächst das binäre Phasendiagramm von $C_{12}EO_4$ (SDS) und Wasser bestimmt (Abbildung 4.1-7). Die Phasenuntersuchungen wurden von J. Koenzgen durchgeführt. ^[129]

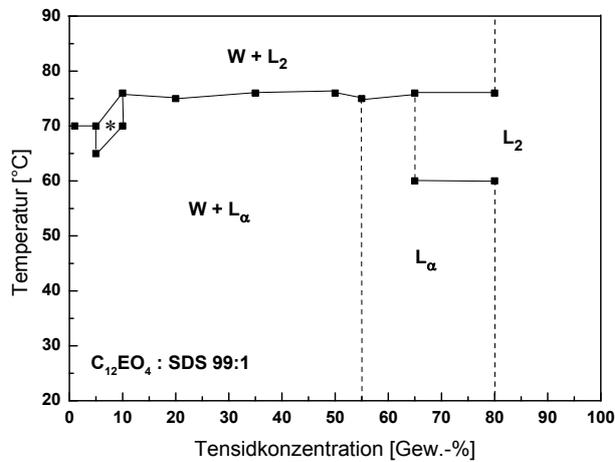


Abbildung 4.1-7: Phasenverhalten des Systems $C_{12}EO_4$ (SDS)/Wasser im Temperaturbereich von 20-90 °C, $m(\text{SDS})/(m(\text{SDS})+m(C_{12}EO_4)) = 0,01$; W: tensidarme Wasserphase, L_α : lamellare Phase, L_2 : isotrope Lösung, *: opaleszente, doppelbrechende Phase. Gestrichelte Linien kennzeichnen nicht näher bestimmte Phasengrenzen. ^[129]

Aufgrund der ausgeglichenen Volumenverhältnisse des hydrophilen und hydrophoben Molekülteils von $C_{12}EO_4$ liegen im gesamten relevanten Konzentrations- und Temperaturbereich lamellare flüssigkristalline Phasen vor. Ein Vergleich mit dem Phasenverhalten von $C_{12}EO_4$ und Wasser nach Mitchell *et al.* ^[33] (Abbildung 2.1-1) ergibt, dass SDS bei diesem Konzentrationsverhältnis keinen signifikanten Einfluss auf die grundsätzliche Phasenabfolge hat.

Das ternäre Phasenverhalten nach Gillberg *et al.* ^[128] der Systeme $C_{12}EO_4$ /Hexadecan/Wasser und $C_{12}EO_4$ (SDS)/Hexadecan/Wasser ist in Abbildung 4.1-8 als Schnitt durch das Phasenprisma bei einem konstanten Öl/Wasser-Verhältnis von 1:1 dargestellt.

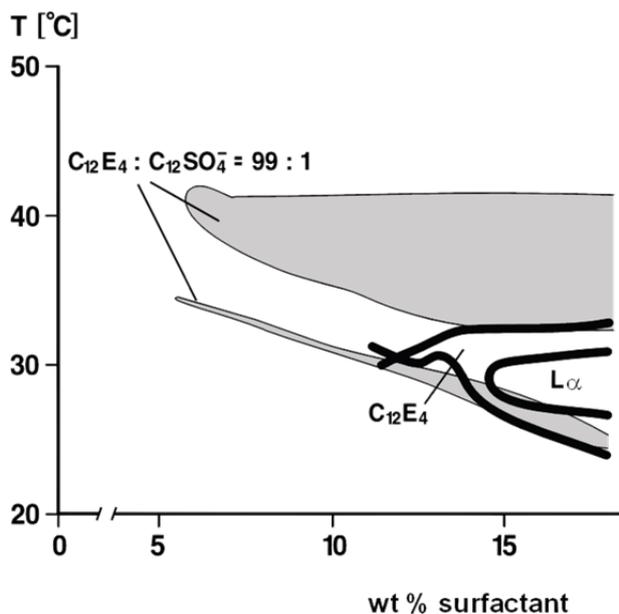


Abbildung 4.1-8: Phasenverhalten der Systeme $C_{12}EO_4$ /Hexadecan/Wasser (schwarze Kontur) und $C_{12}EO_4$ (SDS = $C_{12}SO_4^-$)/Hexadecan/Wasser (graue Flächen) im Temperaturbereich von 20-50 °C nach Gillberg *et al.* ^[128], $m(\text{SDS})/(m(\text{SDS})+m(C_{12}EO_4)) = 0,01$, $m(\text{Hexadecan})/(m(\text{Hexadecan})+m(\text{Wasser})) = 0,5$. Gezeigt ist nur der einphasige Mikroemulsionsbereich. L_α : lamellare Phase

Gezeigt ist jeweils nur der einphasige Mikroemulsionsbereich, dessen Beginn durch den Zusatz von SDS zu deutlich geringeren Tensidkonzentration verschoben wird. Die

Solubilisierungskapazität der Emulgatoren wird folglich stark erhöht. Dies ist qualitativ mit dem „Efficiency Boosting“^[130-132] durch kleine Mengen amphiphiler Blockpolymere in nichtionischen Mikroemulsionen zu vergleichen. Der Effekt wird mit dem Einfluss der Polymere auf die Krümmungselastizität des Tensidfilms in bikontinuierlichen Strukturen erklärt, was eine Vergrößerung der Öl- und Wasserdomänen ermöglicht.^[132]

Zusätzlich reagiert das System weniger sensitiv gegenüber Temperaturänderungen. Dadurch ist die einphasige Mikroemulsion auch noch bei Temperaturen über 40 °C stabil. Die Diskontinuität des Mikroemulsionsbereichs im dargestellten Phasendiagramm nach Zugabe von SDS deutet auf die Bildung einer lamellaren Phase hin.

Durch Veränderung des ternären Phasenverhaltens ergibt sich, dass SDS in den Grenzflächenfilm zwischen Wasser und Hexadecan eingebaut wird und so die Struktur der Emulsion verändert. Eine PIT-Emulsion basierend auf der Emulgatormischung C₁₂EO₄/SDS ist daher geeignet den Einfluss hydrophiler ionischer Tenside auf die Struktur und das Verhalten an festen Oberflächen zu untersuchen.

Abbildung 4.1-9 zeigt Fotografien der unverdünnten C₁₂EO₄ (SDS)-Nanoemulsion (a) und in verschiedenen Konzentrationen nach Verdünnung mit Wasser von 2–0,02 Gew.-% Ölanteil (b-d). Im Vergleich zur C₁₂EO₄-Nanoemulsion wies die C₁₂EO₄ (SDS)-Nanoemulsion eine geringere Trübung auf, was auf kleinere oder homogenere Strukturen schließen lässt.

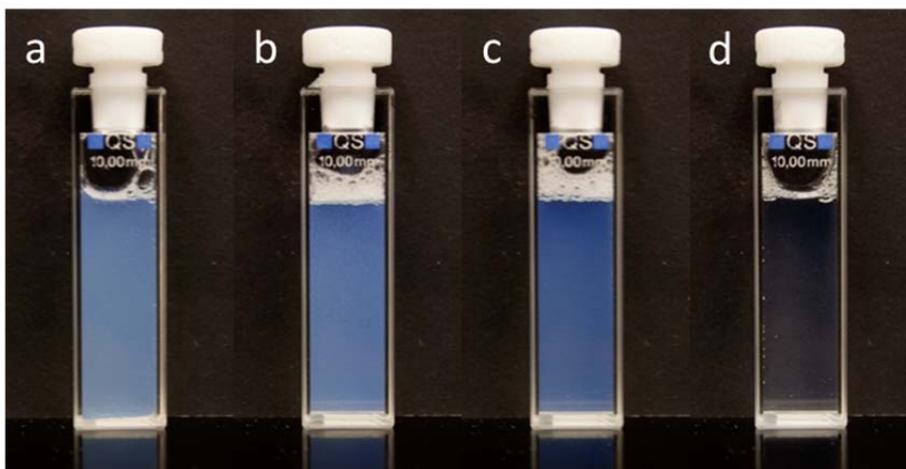


Abbildung 4.1-9: Fotografien der C₁₂EO₄ (SDS)-Nanoemulsion in unterschiedlichen Konzentrationen unmittelbar nach der Herstellung: (a) 20 Gew.-% Ölanteil (unverdünnt), (b) 2 Gew.-%, (c) 0,2 Gew.-% und (d) 0,02 Gew.-%.

4.1.4 Zusatz von 1-Hexadecanol zu PIT-Emulsionen

Aufgrund der bereits nach einer Stunde deutlich sichtbaren Trübung und des damit verbundenen Tropfenwachstums der C₁₂EO₄-Nanoemulsion wurde nach Möglichkeiten

gesucht, die Stabilität der Emulsion zu erhöhen ohne die grundsätzliche Zusammensetzung des Systems zu verändern.

Es zeigte sich, dass die zusätzliche Verwendung von 0,5 Gew.-% 1-Hexadecanol bei der Herstellung der Nanoemulsion mit ansonsten gleichbleibender Menge an Öl (20 %) und $C_{12}EO_4$ (8 %) die Stabilität deutlich erhöhte. Auch nach einigen Monaten konnte qualitativ keine Destabilisierung der Nanoemulsion beobachtet werden. Fotografien der unverdünnten $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion mit 1-Hexadecanol (a) und in verschiedenen Konzentrationen nach Verdünnung mit Wasser von 2–0,02 Gew.-% Ölanteil (b-d) sind in Abbildung 4.1-10 dargestellt. Durch einen Vergleich mit den Bildern der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion ohne die Zugabe von 1-Hexadecanol in Abbildung 4.1-2 lässt sich eine erhöhte Trübung und damit eine Veränderung der Strukturen durch den Alkohol feststellen.

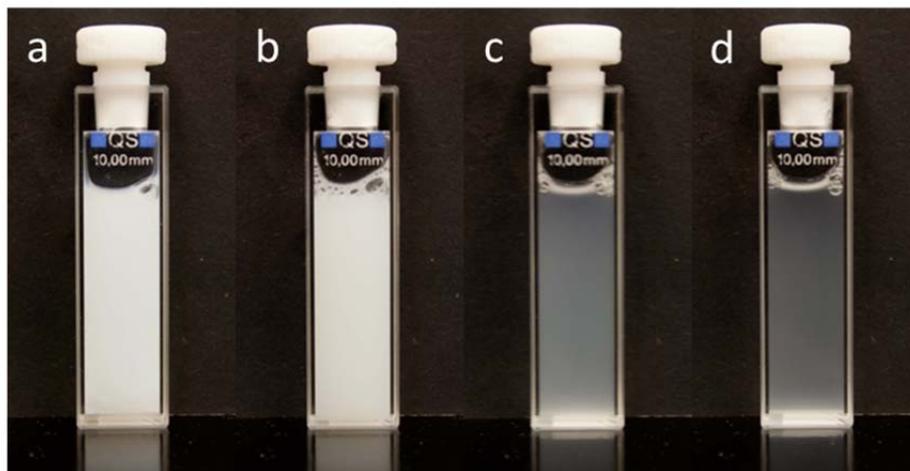


Abbildung 4.1-10: Fotografien der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion in unterschiedlichen Konzentrationen unmittelbar nach der Herstellung: (a) 20 Gew.-% Ölanteil (unverdünnt), (b) 2 Gew.-%, (c) 0,2 Gew.-% und (d) 0,02 Gew.-%.

Durch die Zugabe gleicher Mengen Alkohol zum binären System $C_{12}EO_4$ /Wasser wurde die Viskosität sichtbar erhöht, nachdem das System zum Aufschmelzen von 1-Hexadecanol auf 50 °C erhitzt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Bildung von Gelnetzwerken in Mischungen von langkettigen Alkoholen mit nichtionischen und ionischen Tensiden ist aus der Literatur bekannt. Die Strukturen waren dabei in wässrigen Systemen ohne Öl vergleichbar mit denen in der kontinuierlichen Phase von Emulsionen. ^[133-135] Im Falle der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion konnte keine Erhöhung der Viskosität durch die Zugabe von 1-Hexadecanol beobachtet werden. Aufgrund der verstärkten Trübung ist jedoch zumindest die lokale Bildung vernetzter Strukturen nicht auszuschließen.

Die Stabilität der Nanoemulsion mit kleinen Mengen SDS konnte ebenfalls durch Zugabe des langkettigen Alkohols deutlich verbessert werden. In Abbildung 4.1-11 sind Fotografien der

$C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion dargestellt. Auf dem Bild der unverdünnten Emulsion ist eine separate, sedimentierte Phase am Boden der Küvette erkennbar. Diese Phase hatte eine gelartige Konsistenz und zeigte starke Doppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren. Dies deutet auf flüssigkristalline Strukturen hin. Aufgrund der Molekülgeometrie der Emulgatoren kann von der Bildung einer lamellaren Gelphase ausgegangen werden. Die im Vergleich zur korrespondierenden Nanoemulsion ohne Alkohol (Abbildung 4.1-9) erhöhte Trübung legt nahe, dass Fragmente des lamellaren Gels in der kontinuierlichen Phase der Emulsion dispergiert waren.

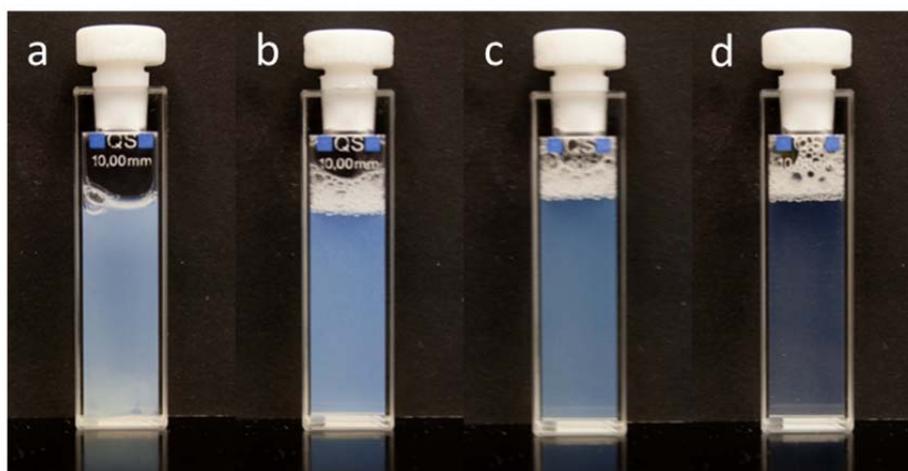


Abbildung 4.1-11: Fotografien der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion mit 1-Hexadecanol in unterschiedlichen Konzentrationen unmittelbar nach der Herstellung: (a) 20 Gew.-% Ölanteil (unverdünnt), (b) 2 Gew.-%, (c) 0,2 Gew.-% und (d) 0,02 Gew.-%. In (a) ist die Bildung einer separaten Gelphase am Boden der Emulsion sichtbar.

4.2 Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Nilrot

Nilrot ist ein hydrophober Phenoxazin-Farbstoff (Abbildung 4.2-1), der sich aufgrund seiner starken Solvatochromie in Abhängigkeit von der Polarität der unmittelbaren Umgebung ^[136-137] besonders als Fluoreszenzsonde zur Untersuchung kolloidaler Systeme eignet. ^[138-140]

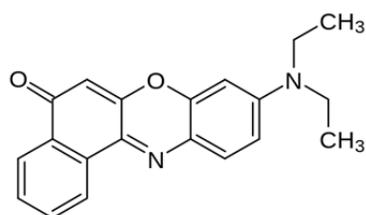


Abbildung 4.2-1: Strukturformel des Phenoxazin-Farbstoffs Nilrot.

Die Löslichkeit und Fluoreszenz des Farbstoffes in Wasser ist dabei vernachlässigbar, nimmt aber in organischen Lösungsmitteln stark zu. Nach Greenspan und Fowler^[136] liegt das Absorptionsmaximum von Nilrot in Wasser bei 591 nm und das Emissionsmaximum bei 657 nm. In Dodecan verschiebt sich das Absorptionsmaximum auf 492 nm und das Emissionsmaximum auf 531 nm bei einer gleichzeitigen Zunahme der Fluoreszenzintensität an den entsprechenden Maxima um das Vierzigfache.

In Abbildung 4.2-2 sind Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Nilrot in Hexadecan, der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion, der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion sowie den korrespondierenden wässrigen Tensidlösungen dargestellt.

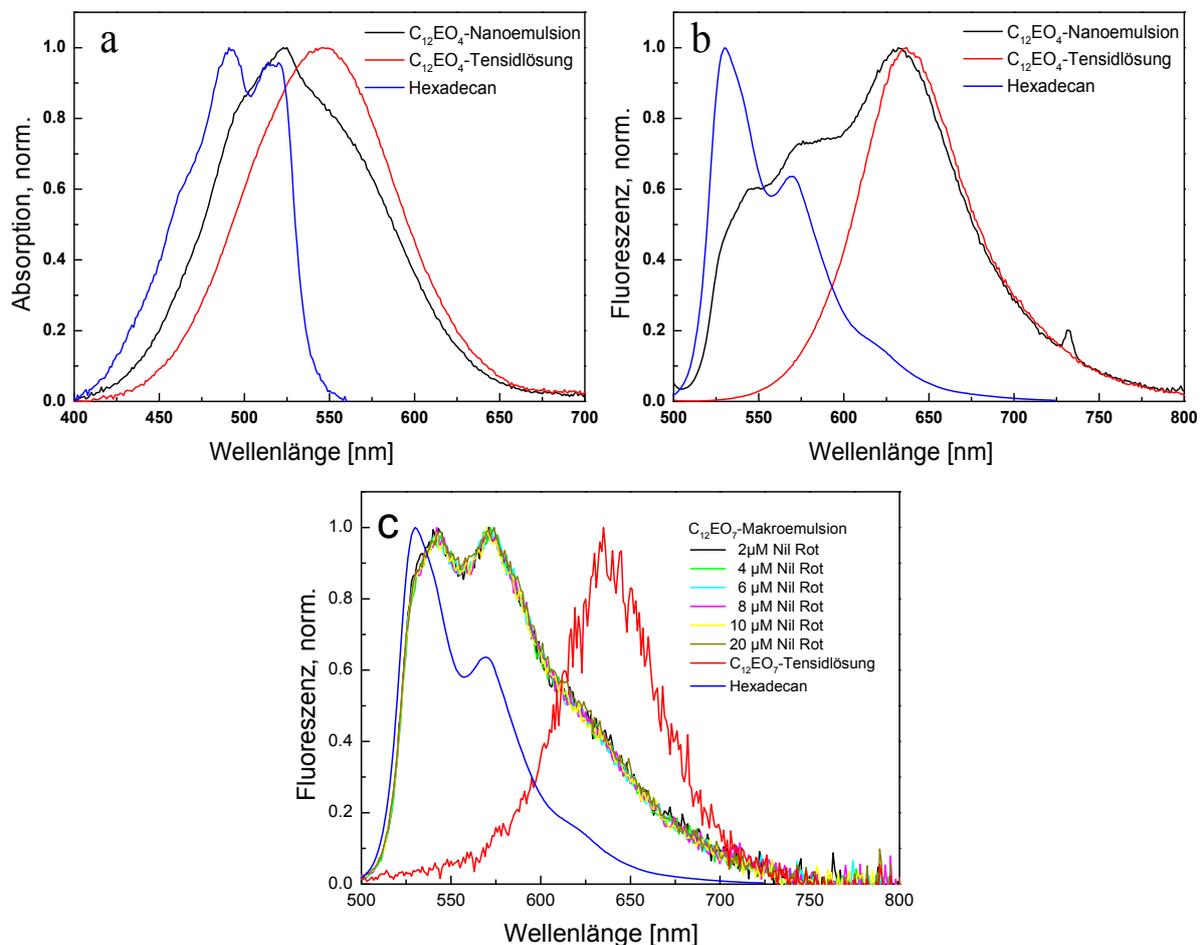


Abbildung 4.2-2: (a) Absorptions- und (b) Fluoreszenzspektren von Nilrot in der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion, einer wässrigen $C_{12}EO_4$ -Lösung und in Hexadecan. Vor der Messung der Spektren wurde die Emulsion mit Wasser auf 0,2 Gew.-% Ölteil verdünnt. Die Tensidkonzentration in der Lösung entspricht der Konzentration in der verdünnten Emulsion (0,08 Gew.-%). (c) Fluoreszenzspektrum von Nilrot in der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen und in der korrespondierenden, wässrigen $C_{12}EO_7$ -Tensidlösung (0,05 Gew.-%). Die Emulsion wurde auf 0,005 Gew.-% Öl verdünnt. Das Spektrum in Hexadecan ist zum Vergleich nochmals dargestellt. Bei den Fluoreszenzmessungen erfolgte die Anregung bei 485-491 nm.

Entsprechend den Polaritätsunterschieden zwischen der wässrigen $C_{12}EO_4$ -Tensidlösung und linearen Alkanen sind die Absorptions- und Emissionsmaxima von Nilrot in Hexadecan hypsochrom verschoben. Sowohl das Absorptions- als auch das Fluoreszenzspektrum in

Hexadecan zeigt eine vibronische Struktur.^[141] Im Falle der Tensidlösung wird basierend auf der geringen Wasserlöslichkeit von Nilrot sowie der hypsochromen Verschiebung des Absorptions- und Emissionsspektrums im Vergleich zu reinem Wasser davon ausgegangen, dass die Fluorophore in den lamellaren Aggregaten von C₁₂EO₄ solubilisiert werden. Die Absorptions- und Emissionsmaxima von Nilrot in allen untersuchten Systemen sind in Tabelle 4.2-1 zusammengefasst.

Tabelle 4.2-1: Absorptions- und Emissionsmaxima von Nilrot in Hexadecan, der C₁₂EO₄-Nanoemulsion, der C₁₂EO₇-Makroemulsion sowie den korrespondierenden wässrigen Tensidlösungen.

System	λ_{\max} Absorption [nm]	λ_{\max} Emission [nm]
Hexadecan	491	530
C ₁₂ EO ₄ -Tensidlösung	546	637
C ₁₂ EO ₄ -Nanoemulsion	523	632
C ₁₂ EO ₇ -Tensidlösung	n. b.	635
C ₁₂ EO ₇ -Makroemulsion	n. b.	543/573

n. b.: nicht bestimmt

Die Struktur der Spektren in der C₁₂EO₄-Nanoemulsion gleicht qualitativ der Summe der Spektren in den einzelnen Komponenten der Emulsion. Dies zeigt das gleichzeitige Vorhandensein von öl- und tensidreichen Domänen unterschiedlicher Polarität in der Nanoemulsion. Oliveira *et al.*^[142] erzielten vergleichbare Ergebnisse bezüglich des Fluoreszenzspektrums von Nilrot in einer bikontinuierlichen Mikroemulsion des Systems C₁₂EO₅/Hexadecan/Wasser. Das Fluoreszenzmaximum entspricht dabei dem Maximum in der Tensidlösung. Da die Absorption bei der verwendeten Anregungswellenlänge von 487 nm im Ölspektrum höher ist, deutet dies auf eine höhere Löslichkeit der Fluorophore in tensidreichen Domänen hin. In Kombination mit zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen kann zusätzlich auch auf einen Resonanzenergietransfer von Farbstoffmolekülen in Öl auf Moleküle in Domänen mit größerer Polarität geschlossen werden, der durch die große spektrale Überlappung ermöglicht wird. In Abbildung 4.2-3 sind charakteristische Fluoreszenzzerfälle von Nilrot in der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, SDS)-Nanoemulsion nach Anregung bei 485 nm und Detektion bei 530 nm (schwarz) bzw. 710 nm (rot) gezeigt. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch für die C₁₂EO₄-Nanoemulsion beobachtet. Die konvexe Krümmung des Fluoreszenzzerfalls im roten Spektralbereich (Anstieg der roten Kurve bei kurzen Zeiten) entsteht durch die im Vergleich zum Laserpuls zeitversetzte Anregung der Fluorophore in tensidreichen Domänen durch den Resonanzenergietransfer. Da die Effizienz eines solchen Energietransfers abstandsabhängig ist, könnte dies möglicherweise auf ausgedehnte Tensidstrukturen in unmittelbarer Nähe zu ölreichen Domänen hindeuten.

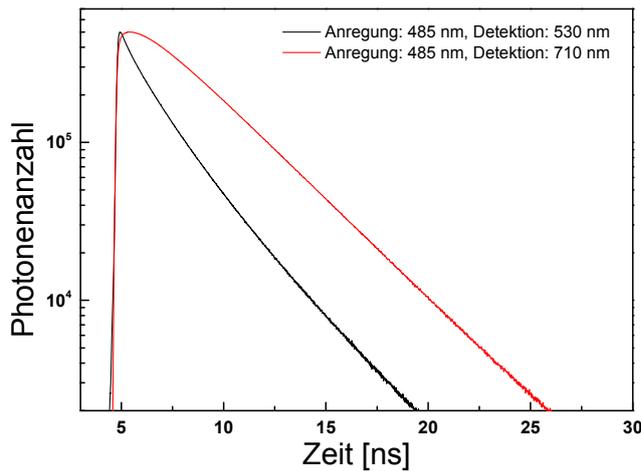


Abbildung 4.2-3: Zeitaufgelöste Fluoreszenz von Nilrot in der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion nach Anregung bei 485 nm und Detektion bei 530 nm (schwarz) bzw. 710 nm (rot). Im grünen Spektralbereich fällt die Fluoreszenz unmittelbar nach der Anregung durch den Laser ab. Die konvexe Krümmung des Fluoreszenzzerfalls (Anstieg der Kurve bei kurzen Zeiten) im roten Spektralbereich entsteht durch die im Vergleich zum Laserpuls zeitversetzte Anregung der Fluorophore in tensidreichen Domänen durch den Resonanzenergieübertrag.

Das Fluoreszenzspektrum von Nilrot in der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion dagegen wird deutlich weniger durch das Tensidspektrum beeinflusst, sodass sich das Emissionsmaximum im Vergleich zu Hexadecan lediglich auf den bathochromen Teil des vibronischen Doppelpeaks verlagert. Mögliche Ursachen hierfür wären ein kleineres Grenzfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Tropfen in der Makroemulsion aufgrund des größeren mittleren Durchmessers sowie eine geringere Strukturierung und damit Domänenbildung in der wässrigen Phase durch den hydrophileren Emulgator $C_{12}EO_7$. Wenn ausschließlich die Größenverhältnisse in der Emulsion ursächlich für die unterschiedliche Verteilung der Fluorophore wären, sollte eine höhere Farbstoffkonzentration unterschiedliche Ergebnisse liefern. Bei der schrittweisen Erhöhung der Farbstoffkonzentration von 2 μM auf 20 μM ergab sich jedoch keine Veränderung der spektralen Eigenschaften des Systems.

4.3 Charakterisierung der Nanoemulsionen mit FCS

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse zur Strukturgrößenuntersuchung der Nanoemulsionen in der Volumenphase mittels FCS dargestellt. Die klassische Berechnung des Z-Average aus dynamischen Lichtstreuungsmessungen (DLS) ist bei der Bestimmung der Öltropfengrößen im vorliegenden Fall nicht ausreichend, da die mittleren Strukturdimensionen durch die flüssigkristallinen Aggregate des Emulgators $C_{12}EO_4$ beeinflusst werden. Weitere Messungen mit DLS wurden daher nicht weiter verfolgt. Mit der fluoreszenzbasierten Methode FCS wurde unter Auswahl geeigneter Bandpassfilter die Detektion auf einen Spektralbereich beschränkt. Aufgrund der Solvatochromie von Nilrot kann auf diese Weise das Signal der Fluorophore in tensidreichen Domänen zumindest reduziert werden. Entscheidend ist dabei auch die Entfernung von Bereichen zu großer Intensität in der Photonenspur vor der Korrelation, um den Einfluss großer Aggregate auf die

Korrelationskurve zu reduzieren. Grundsätzlich denkbar wäre dadurch auch eine getrennte Analyse der verschiedenen Spezies der Emulsion durch Korrelation der Fluoreszenz in verschiedenen Spektralbereichen (Abbildung 4.3-1).

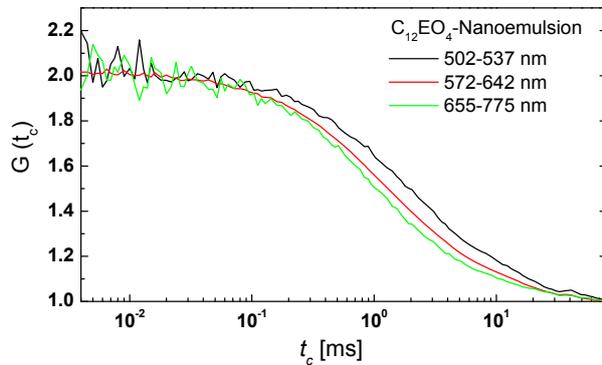


Abbildung 4.3-1: Normierte Fluoreszenzkorrelationskurven von Nilrot in der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion im grünen (502-537 nm), gelben (572-642 nm) und roten (655-775 nm) Spektralbereich nach Anregung bei 487 nm. Die Diffusionszeit im grünen Spektralbereich ist länger als im roten und gelben Bereich, was eine unterschiedliche mittlere Größe von Öltröpfen und Tensidaggregaten anzeigt.

Im grünen Spektralbereich (Filter: 520/35) sollten die gemessenen Diffusionszeiten gemäß Gleichung 2.4-6 direkt proportional zur mittleren Öltröpfengröße sein.

4.3.1 Strukturgrößen und Stabilität

Die Ergebnisse der quantitativen Charakterisierung der Strukturgrößen mittels FCS sind aus Abbildung 4.3-2 ersichtlich.

In (a) und (b) sind die normierten Fluoreszenzkorrelationskurven von Nilrot in der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion und der $C_{12}EO_4$ (SDS)-Nanoemulsion sowie die korrespondierenden Fitkurven und Residuen im grünen Spektralbereich gezeigt. Im Falle der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion erfolgte die Anpassung der Korrelationsfunktion zur Bestimmung der Diffusionszeit mit Gleichung 2.4-7. Der zusätzlich zur translativen Diffusion benötigte exponentielle Bunchingterm wurde bei den Nanoemulsionen unterschiedlichen Alters global angepasst ($B = 0,1$; $t_b = 0,4$ ms). Gemessen an den Residuen wurde die Anpassung durch die Einführung des zusätzlichen Terms dabei jedoch nur ab einem Emulsionsalter von 5 Stunden verbessert. Bei allen weiteren Kurven hätte somit auch der Diffusionsterm zur Beschreibung ausgereicht mit vergleichbaren Ergebnissen bezüglich der Diffusionszeit. Die Daten der $C_{12}EO_4$ (SDS)-Nanoemulsion konnten nur durch einen Diffusionsterm (Gleichung 2.4-3) beschrieben werden. Die Berechnung der mittleren Radien der Öldomänen unmittelbar nach der Herstellung für beide Nanoemulsionen mit Gleichung 2.4-6 lieferte im Rahmen der Genauigkeit ähnliche Ergebnisse von 18 nm für die $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion und 12 nm für die $C_{12}EO_4$ (SDS)-Nanoemulsion (Abbildung 4.3-2 (c)). Die Werte sind vergleichbar mit DLS-Messungen von Izquierdo *et al.* ^[48], welche einen Radius von 26 nm für die nichtionische

Emulsion ergaben. Die Reduzierung der Trübung der Emulsion nach der Zugabe von SDS ist daher nicht auf eine Verkleinerung der Tropfengröße zurückzuführen.

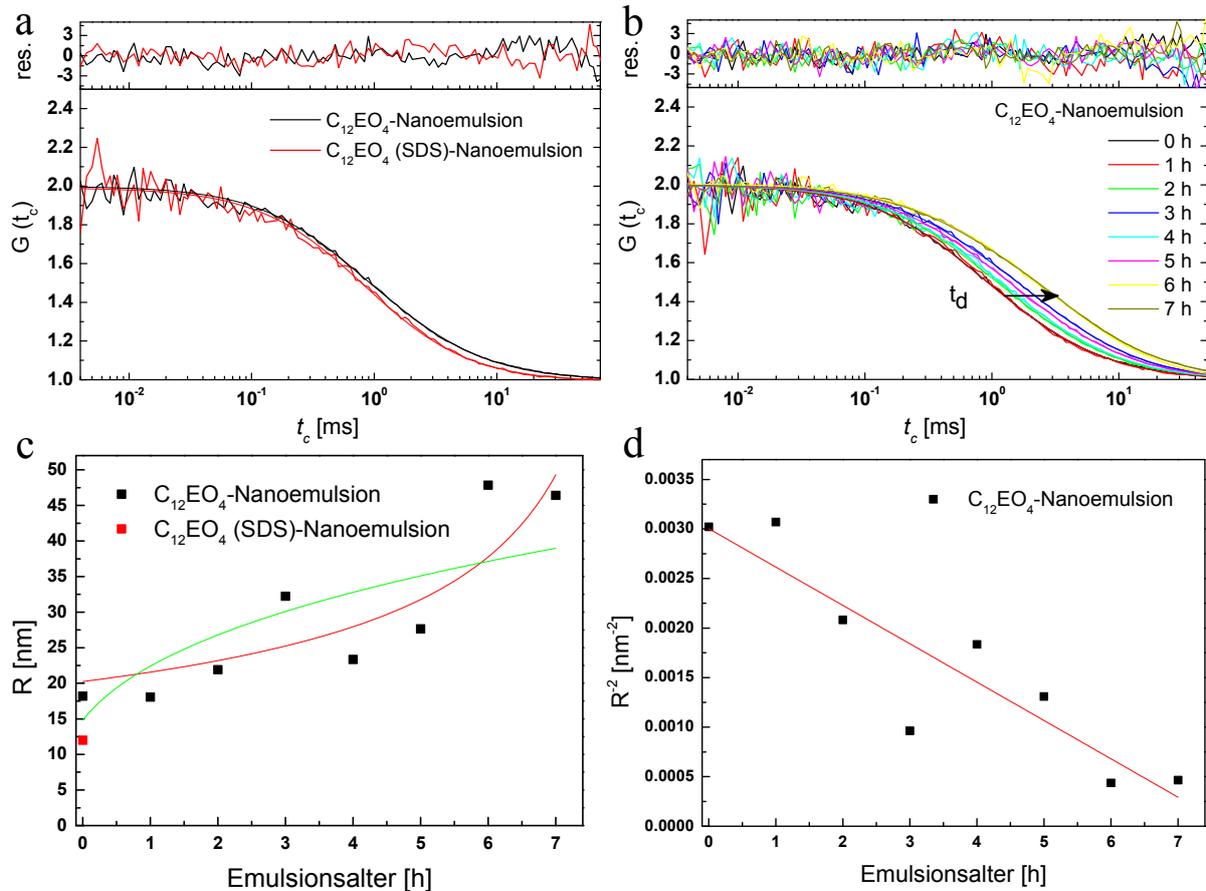


Abbildung 4.3-2: (a) Normierte Fluoreszenzkorrelationskurven von Nilrot in der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion und der $C_{12}EO_4$ (SDS)-Nanoemulsion sowie die korrespondierenden Fitkurven und Residuen unmittelbar nach der Herstellung. Die Emulsionen wurden mit Wasser auf 0,02 Gew.-% Ölanteil verdünnt. (b) Normierte Fluoreszenzkorrelationskurven, Fitkurven und Residuen des Systems $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion/Nilrot zu verschiedenen Zeitpunkten zwischen 0–7 h nach der Emulsionsherstellung zur Bestimmung der Stabilität. Der schwarze Pfeil zeigt den Trend in der Zunahme der Diffusionszeit t_d mit steigendem Emulsionsalter. Es wurden Photonen im grünen Spektralbereich (502-537 nm) nach Anregung bei 487 nm korreliert. (c) Tropfenradien der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion und der $C_{12}EO_4$ (SDS)-Nanoemulsion unmittelbar nach der Herstellung sowie die Entwicklung der Radien der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion als Funktion des Emulsionsalters. Zusätzlich sind die Anpassungen der nichtlinearisierten Form der Modelle zur Koaleszenz aus Gleichung 2.2-5 (rot, $R_0 = 2,0 \cdot 10^{-8}$ m, $\omega_K = 9,6 \cdot 10^9$ m² s⁻¹) und Ostwald-Reifung aus Gleichung 2.2-7 (grün, $R_0 = 1,5 \cdot 10^{-8}$ m, $\omega_0 = 2,2 \cdot 10^{-27}$ m³ s⁻¹) an die Radienentwicklung gezeigt. Die bessere Beschreibung der Daten gelang mit Hilfe des Koaleszenzmodells mit einem Chi-Quadrat von 36 im Vergleich zu 62 im Falle des Modells zur Ostwald-Reifung. (d) R^2 der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion als Funktion des Emulsionsalters sowie die Anpassung von Gleichung 2.2-5 an die Daten. Die Steigung der linearen Anpassung ($-8\pi\omega_K/3$) beträgt $-1,1 \pm 0,2 \cdot 10^{11}$ m⁻² s⁻¹ und der Ordinatenabschnitt $R_0^{-2} = 3 \pm 0,3 \cdot 10^{15}$ m⁻².

Die Korrelationskurven der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Herstellung zeigen deutlich eine Vergrößerung der Diffusionszeit mit steigendem Emulsionsalter. Daraus resultiert die in Abbildung 4.3-2 (c) dargestellte Entwicklung des mittleren Tropfenradius, welcher sich innerhalb von 7 Stunden von 18 auf 47 nm erhöhte. Die wahrscheinlichsten Destabilisierungsmechanismen für Nanoemulsionen sind Koaleszenz und Ostwald-Reifung. ^[48] Die beste Beschreibung der Daten gelang mit der Anpassung von

Gleichung 2.2-5 an R^{-2} als Funktion des Emulsionsalters. Obwohl unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Messung auch ein linearer Anstieg des mittleren Tropfenradius möglich wäre, deutet dies auf Koaleszenz als dominanter Mechanismus innerhalb der ersten 7 Stunden nach der Herstellung der Nanoemulsion hin. Die Frequenz der Filmrisse pro Flächeneinheit ω_K beträgt basierend auf der Steigung der Anpassung an R^{-2} $\omega_K = 1,3 \pm 0,2 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Im Rahmen des Modells wird ein starker Anstieg des Tropfenwachstums mit der Zeit und damit die Zerstörung der Emulsion nach 7,5 Stunden erwartet, dem Schnittpunkt mit der Zeitachse.^[47] Tatsächlich wurde eine Phasentrennung in eine aufgerahmte Emulsionsphase und eine Wasserphase in einem Zeitrahmen zwischen 7 und 20 Stunden nach der Herstellung (Abbildung 4.1-3) beobachtet. Izquierdo *et al.*^[48] dagegen schlossen basierend auf DLS-Messungen des gleichen Emulsionssystems auf Ostwald-Reifung mit einer Rate von $3,97 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ als bestimmender Destabilisierungsprozess. Da die Geschwindigkeit des Tropfenwachstums im Falle von Ostwald-Reifung im Gegensatz zu Koaleszenz mit steigendem Radius deutlich abnimmt, ist eine Destabilisierung der Emulsion bis zur Phasentrennung und der Bildung einer separierten Ölphase unwahrscheinlich.^[47, 54] In der vorliegenden Arbeit kann Ostwald-Reifung als bestimmender Mechanismus folglich sowohl aufgrund der qualitativen Beobachtungen als auch der quantitativen Messungen ausgeschlossen werden.

4.3.2 Einfluss von SDS auf die Aggregatgröße von $C_{12}EO_4$ in wässriger Lösung

Die Reduzierung der Trübung durch den Zusatz kleiner Mengen SDS zur $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion kann gemäß den Ergebnissen der FCS-Messungen nicht durch einen geringeren Tropfenradius erklärt werden. Dies legt nahe, dass vor allem die Tensidstrukturen in der kontinuierlichen Phase der Emulsion durch SDS verändert werden. Zur Charakterisierung des Aggregationsverhaltens von $C_{12}EO_4$ und SDS wurden daher die wässrigen Lösungen der Tensidmischung bei verschiedenen Mischungsverhältnissen mit FCS im roten Spektralbereich (600-660 nm) untersucht. Dabei wurde der Anteil an $C_{12}EO_4$ bei einer konstanten SDS-Konzentration von 20 mM ($\sim 2,5 \cdot \text{CMC}$) sukzessive erhöht. Die Messungen der Tensidlösungen und die Bestimmung des konfokalen Volumens des verwendeten Mikroskops mit Tetramethylrhodamin (Messung und Auswertung) wurden von J. Koenzgen durchgeführt.^[129] Die Zugabe von SDS zu einer $C_{12}EO_4$ -Lösung konstanter Konzentration war nicht möglich, da $C_{12}EO_4$ in Wasser bereits bei geringen Tensidkonzentrationen ein Zweiphasengebiet ausbildet (Abbildung 2.1-1).^[33] Die

umgekehrte Vorgehensweise war folglich notwendig, um einen Einfluss der Phasentrennung des Systems in eine lamellare Phase und eine tensidarme Wasserphase auf die Diffusion der Aggregate auszuschließen. Auf diese Weise wurde bis zu einer Konzentration von 90 mM $C_{12}EO_4$ keine makroskopische Phasentrennung beobachtet.

Die normierten Fluoreszenzkorrelationskurven von Nilrot in den wässrigen Tensidlösungen, die korrespondierenden Fitkurven und Residuen sowie die aus den Diffusionszeiten berechneten axialen Dimensionen der Tensidaggregate sind in Abbildung 4.3-3 gezeigt.

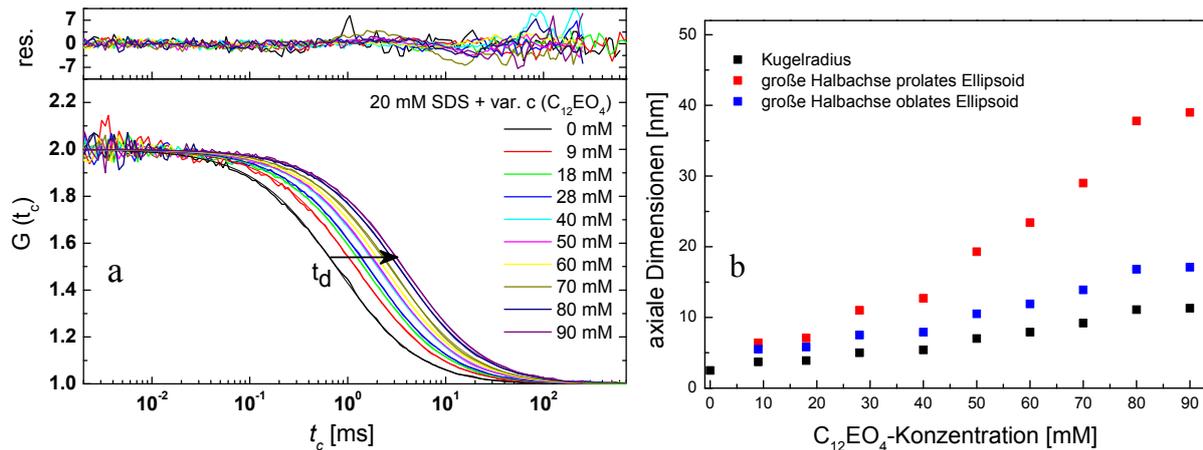


Abbildung 4.3-3: (a) Normierte Fluoreszenzkorrelationskurven von Nilrot in wässriger Lösung von SDS ($c = 20$ mM) und $C_{12}EO_4$ bei verschiedenen Konzentrationen des nichtionischen Tensids von 0–90 mM sowie die korrespondierenden Fitkurven und Residuen. Der schwarze Pfeil zeigt die Zunahme der Diffusionszeit t_d mit steigender Konzentration von $C_{12}EO_4$. Es wurden Photonen im roten Spektralbereich (600–660 nm) nach Anregung bei 487 nm korreliert. (b) Axiale Dimensionen der Tensidaggregate als Funktion der $C_{12}EO_4$ -Konzentration. Dargestellt sind der hydrodynamische Radius (kugelförmiges Aggregat) sowie die großen Halbachsen eines oblaten und prolates Ellipsoids als drei mögliche strukturelle Grenzfälle, welche jeweils die gleiche Diffusionszeit ergeben. Für die ellipsoiden Strukturen erfolgte die Berechnung der axialen Dimensionen mit Hilfe der Perrin-Gleichungen ^[143-144] (Gleichung 4.3-1 und 4.3-2). Die kleine Halbachse der Ellipsoide wurde bei der Berechnung auf 2,5 nm (Radius der SDS-Mizelle) festgelegt.

Die Anpassung der Korrelationskurven erfolgte mit Gleichung 2.4-3. Der Radius der reinen SDS-Mizelle betrug 2,5 nm. Mit steigendem Anteil von $C_{12}EO_4$ verschieben sich die Kurven deutlich sichtbar zu längeren Diffusionszeiten, was einem Wachstum der Aggregate entspricht. Unter Verwendung von Gleichung 2.4-6 ergab sich die in (b) dargestellte Entwicklung der hydrodynamischen Radien mit steigender $C_{12}EO_4$ -Konzentration in der Mischung mit SDS bis zu einem Radius von 11 nm bei 90 mM. Da die Größe von Kugelmizellen durch die molekularen Dimensionen der Tenside bestimmt wird, ist ein isotropes Wachstum der Aggregate jedoch unwahrscheinlich. Zwei mögliche von der Kugelgeometrie abweichende Strukturen der gemischten Mizellen sind prolata bzw. oblate Ellipsoide. Der hydrodynamische Radius von Ellipsoiden kann mit Hilfe der Perrin-Gleichungen ^[143-144] (Gleichung 4.3-1 bzw. 4.3-2) berechnet werden. Dieser entspricht dabei dem Produkt aus dem Radius einer Kugel mit dem gleichen Volumen R_0 und einem

vom Achsenverhältnis p (Verhältnis aus großer zu kleiner Halbachse) abhängigen Korrekturterm für den Einfluss der Geometrie auf die Diffusion.

$$R_{\text{Prolate}} = R_0 \frac{\sqrt{p^2 - 1}}{p^{\frac{1}{3}} \ln(p + \sqrt{p^2 - 1})} \quad (4.3-1)$$

$$R_{\text{Oblate}} = R_0 \frac{\sqrt{p^2 - 1}}{p^{\frac{2}{3}} \tan^{-1}(p + \sqrt{p^2 - 1})} \quad (4.3-2)$$

R_0 wird gemäß Gleichung 4.3-3 aus den polaren und äquatorialen Halbachsen a und b der Ellipsoide bestimmt.

$$R_0 = \sqrt[3]{ab^2} \quad (4.3-3)$$

Eine schematische Darstellung der beiden ellipsoiden Strukturen befindet sich in Abbildung 4.3-4.

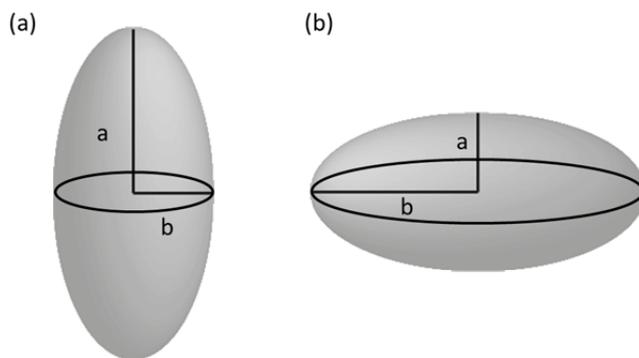


Abbildung 4.3-4: Schematische Darstellung eines (a) prolaten und (b) oblaten Ellipsoids mit den polaren und äquatorialen Halbachsen a bzw. b . Es gilt $a > b$ bei prolaten und $b > a$ bei oblaten Strukturen.

Für beide ellipsoide Strukturen wurde numerisch derjenige Wert für die große Halbachse bestimmt, der bei einer kleinen Halbachse von 2,5 nm (Radius der SDS-Mizelle) eine Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem anhand der Perrin-Gleichungen berechneten hydrodynamischen Radius lieferte. Die auf diese Weise ermittelten axialen Dimensionen in Abhängigkeit der $C_{12}EO_4$ -Konzentration sind in Abbildung 4.3-3 (b) dargestellt. Eine nähere Bestimmung der tatsächlichen Aggregatstruktur ist auf Basis der vorliegenden Messdaten jedoch nicht möglich, sodass die berechneten Dimensionen als strukturelle Grenzfälle betrachtet werden müssen. Aufgrund der Molekülstruktur von $C_{12}EO_4$ und der damit verbundenen Neigung zur Bildung lamellarer Phasen erscheinen oblate ellipsoide Strukturen in Form von Scheibchenmizellen am wahrscheinlichsten. Durch einen Vergleich der Rotationskorrelationszeit von Nilrot in den Tensidaggregaten, welche möglicherweise durch eine Messung der zeitaufgelösten Anisotropie des Farbstoffs bestimmt werden kann, wäre eine Unterscheidung der prolaten und oblaten Strukturen möglich.

In Verbindung mit der ausbleibenden Phasentrennung und Bildung einer lamellaren Phase zeigen die FCS-Messungen, dass SDS die spontane Krümmung der Tensidmischung im

Vergleich zu reinem $C_{12}EO_4$ erhöht und so die Struktur der Aggregate verändert. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich SDS aufgrund des in stärker gekrümmten Bereichen niedrigeren chemischen Potentials^[145] in den sphärischen Endkappen potenziell ellipsoider Aggregate anreichert. Mit steigendem Anteil an $C_{12}EO_4$ in der Mischung sinkt der Einfluss von SDS auf die Struktur und die Bereiche der Aggregate mit geringer Krümmung wachsen.

4.3.3 Einfluss von 1-Hexadecanol auf die Struktur der Nanoemulsionen

Auch die Nanoemulsionen mit 1-Hexadecanol wurden bezüglich der Strukturgrößen und Stabilität der Öldomänen quantitativ untersucht. Die Ergebnisse der FCS-Messungen sind in Abbildung 4.3-5 dargestellt.

Die Anpassung der Korrelationskurven erfolgte mittels Gleichung 2.4-6 und 2.4-7, wobei die charakteristische Zeit des exponentiellen Bunchingterms in allen Fällen zwischen 4 und 9 ms lag. Die Ursache für diesen Term ist nicht bekannt. Eine Erklärung wäre jedoch ein Bleichen der Fluophore vor Verlassen des konfokalen Volumens. Zusätzlich ist eine Beeinflussung sowohl der Zeit als auch der Amplitude des Bunchingterms durch die der Korrelation vorgelagerte Burstauswahl wahrscheinlich. Ein möglicher Triplettzustand wurde aufgrund der bei Korrelationszeiten $< 10 \mu s$ vorhandenen statistischen Rauschens der Korrelationskurven nicht berücksichtigt. Im folgenden Absatz werden daher nur die Diffusionszeiten diskutiert.

In Abbildung 4.3-5 (a) sind die normierten Fluoreszenzkorrelationskurven von Nilrot in der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion und der $C_{12}EO_4$ (SDS)-Nanoemulsion jeweils mit und ohne 1-Hexadecanol sowie die Fitkurven und Residuen unmittelbar nach der Herstellung gezeigt. Durch den Zusatz von 1-Hexadecanol verschieben sich die Korrelationskurven zu größeren Diffusionszeiten. Die größeren Residuen vor allem der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion bei langen Korrelationszeiten zeigen an, dass die Daten nicht vollständig durch das Modell mit einer Diffusionszeit und einem exponentiellen Bunchingterm beschrieben werden können. Dies deutet auf größere Aggregate in der Emulsion hin, die nicht im Rahmen des Ausschlusses von Bereichen zu großer Intensität in der Photonenspur entfernt wurden. Die veränderte Kurvenform im Falle der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion wird durch einen größeren Anteil des exponentiellen Bunchingterms (siehe Tabelle 6.1-3 im Anhang) sowie durch eine möglicherweise geringere Anzahl der größeren Aggregate verursacht.

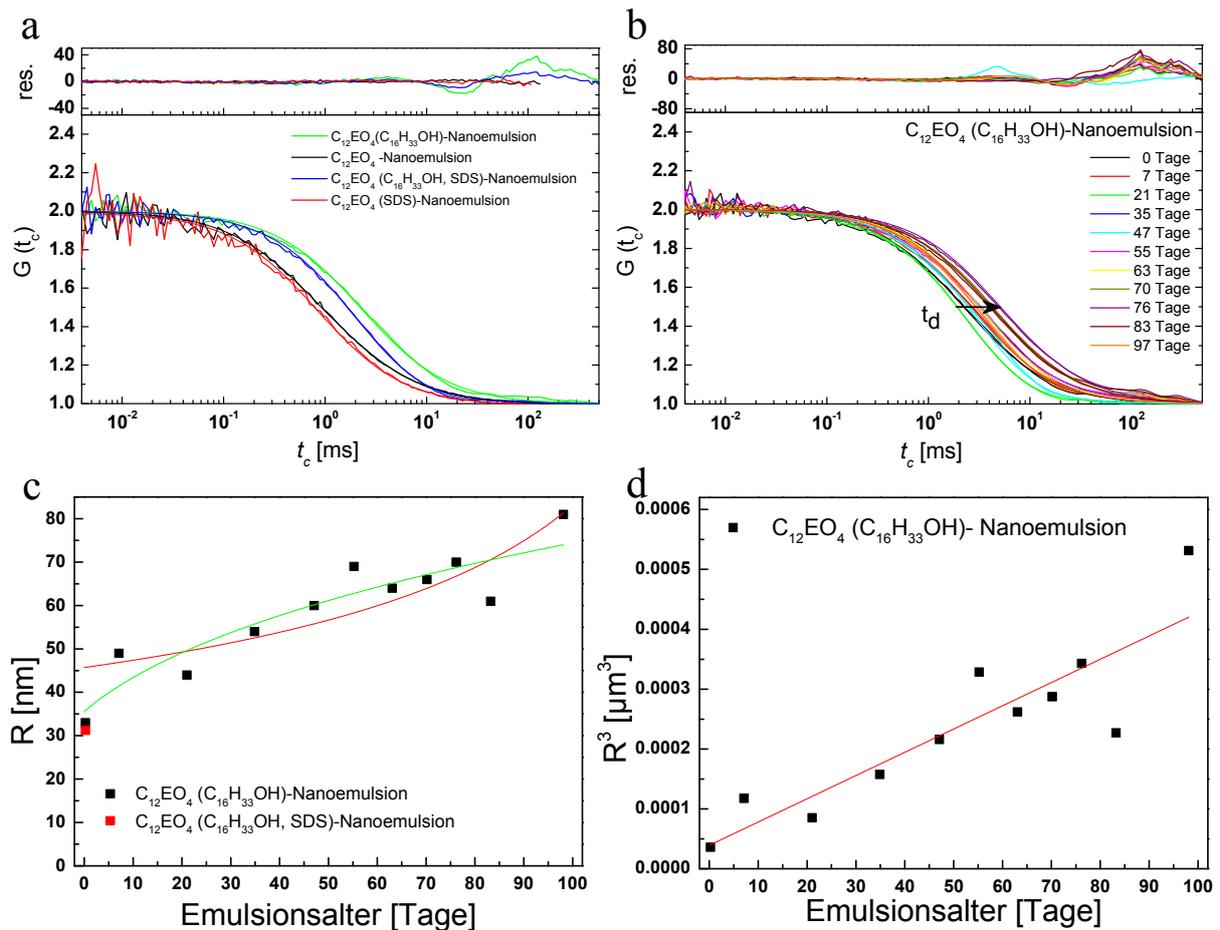


Abbildung 4.3-5: (a) Normierte Fluoreszenzkorrelationskurven von Nilrot in der $C_{12}EO_4 (C_{16}H_{33}OH)$ -Nanoemulsion und der $C_{12}EO_4 (C_{16}H_{33}OH, SDS)$ -Nanoemulsion sowie die korrespondierenden Fitkurven und Residuen unmittelbar nach der Herstellung. Die Emulsionen wurden mit Wasser auf 0,02 Gew.-% Ölanteil verdünnt. Zum Vergleich sind auch nochmals die Kurven ohne Alkohol aus Abbildung 4.3-2 a gezeigt. (b) Normierte Fluoreszenzkorrelationskurven, Fitkurven und Residuen des Systems $C_{12}EO_4 (C_{16}H_{33}OH)$ -Nanoemulsion/Nilrot zu verschiedenen Zeitpunkten zwischen 0–97 Tagen nach der Emulsionsherstellung zur Bestimmung der Stabilität. Der schwarze Pfeil zeigt den Trend in der Zunahme der Diffusionszeit t_d mit steigendem Emulsionsalter. Es wurden Photonen im grünen Spektralbereich (502–537 nm) nach Anregung bei 487 nm korreliert. (c) Tropfenradien der $C_{12}EO_4 (C_{16}H_{33}OH)$ -Nanoemulsion und der $C_{12}EO_4 (C_{16}H_{33}OH, SDS)$ -Nanoemulsion unmittelbar nach der Herstellung sowie die Entwicklung der Radien der $C_{12}EO_4 (C_{16}H_{33}OH)$ -Nanoemulsion als Funktion des Emulsionsalters. Zusätzlich sind die Anpassungen der nichtlinearisierten Form der Modelle zur Koaleszenz aus Gleichung 2.2-5 (rot, $R_0 = 4,6 \cdot 10^{-9}$ m, $\omega_K = 4,6 \cdot 10^6$ m² s⁻¹) und Ostwald-Reifung aus Gleichung 2.2-7 (grün, $R_0 = 3,6 \cdot 10^{-8}$ m, $\omega_O = 4,2 \cdot 10^{-29}$ m³ s⁻¹) an die Radientwicklung gezeigt. Die bessere Beschreibung der Daten gelang mit Hilfe des Modells zur Ostwald-Reifung mit einem Chi-Quadrat von 31 im Vergleich zu 50 im Falle des Koaleszenzmodells. (d) R^3 der $C_{12}EO_4 (C_{16}H_{33}OH)$ -Nanoemulsion als Funktion des Emulsionsalters sowie die Anpassung von Gleichung 2.2-7 an die Daten. Die Steigung der linearen Anpassung beträgt $\omega_O = 4,5 \pm 0,8 \cdot 10^{-29}$ m³ s⁻¹ und der Ordinatenabschnitt $R_0^3 = 4 \pm 4 \cdot 10^{-23}$ m³.

Der aus den gemessenen Diffusionszeiten berechnete mittlere Anfangsradius beträgt 33 nm für die $C_{12}EO_4 (C_{16}H_{33}OH)$ -Nanoemulsion und 31 nm für die $C_{12}EO_4 (C_{16}H_{33}OH, SDS)$ -Nanoemulsion. Damit sind die Werte um einen Faktor 2 größer als die der korrespondierenden Emulsionen ohne Zusatz des langkettigen Alkohols. Die größeren Anfangsradien sind dabei konsistent mit der verstärkten Trübung der Emulsionen. Als Ursache der langsameren Diffusion ist sowohl eine Vergrößerung der Öltröpfchen, als auch eine

Veränderung der Tensidschichten an der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser durch die Einlagerung des Alkohols denkbar. Letzteres wird durch die verstärkte Strukturierung der Emulsion bei der Bildung der separaten Gelphase in der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, SDS)-Nanoemulsion unterstützt.

Die Korrelationskurven der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH)-Nanoemulsion zwischen 0 und 97 Tagen nach der Herstellung der Emulsion zeigen tendenziell eine Vergrößerung der Diffusionszeit mit steigendem Emulsionsalter. Ein stetiger Anstieg der Diffusionszeit konnte jedoch nicht beobachtet werden. Gründe hierfür sind Unterschiede in den Messtemperaturen (22–26 °C) und den konfokalen Volumina an den jeweiligen Messtagen. Beide Effekte wurden bei der Bestimmung der Radien berücksichtigt, indem die bei der Berechnung verwendete Viskosität der kontinuierlichen Wasserphase an die jeweilige Temperatur angeglichen sowie jeweils eine Kalibrierung des konfokalen Volumens mit Rhodamin 110 durchgeführt wurde (siehe Kapitel 6.1 im Anhang). Zusätzlich traten unterschiedliche Amplituden des exponentiellen Bunchingterms auf, was die Form der Kurven veränderte. In der zeitlichen Entwicklung des mittleren Tropfenradius ergab sich dennoch ein klarer Trend. Die beste Beschreibung der Daten gelang mit der Anpassung von Gleichung 2.2-7 an R^3 als Funktion des Emulsionsalters. Dies deutet auf Ostwald-Reifung mit einer Rate von $4,5 \pm 0,8 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ als dominanter Destabilisierungsmechanismus hin. Der Befund ist konsistent mit der beobachteten Stabilität der Emulsion, da die Wachstumsgeschwindigkeit der Öltröpfchen im Falle von Ostwald-Reifung mit steigendem Tropfenradius abnimmt. Eine Phasentrennung wie bei der korrespondierenden Nanoemulsion ohne 1-Hexadecanol ist daher nicht zu erwarten. Die für dieses System anhand von Gleichung 2.2-6 berechnete theoretische Reifungsrate basierend auf den in Tabelle 4.3-1 dargestellten Parametern beträgt $2,0 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ und ist damit in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die experimentelle Rate beinhaltet auch die Abweichung des durch FCS zugänglichen helligkeitsgewichteten mittleren Radius vom zahlengewichteten mittleren Radius. Es ist wahrscheinlich, dass größere Tropfen mehr Farbstoffmoleküle solubilisieren können und somit aufgrund des quadratischen Einflusses der Fluoreszenzintensität auf die Korrelationsfunktion stärker gewichtet werden. Dies könnte mittels *Fluorescence-intensity Distribution Analysis* (FIDA) ^[146] genauer untersucht werden.

Tabelle 4.3-1: Löslichkeit $c_{\text{eq}}(\infty)$ und Diffusionskoeffizient D in Wasser, molares Volumen V_m , sowie die Grenzflächenspannung γ zur wässrigen $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Lösung ($c = 2$ mM) von Hexadecan zur Bestimmung der theoretischen Reifungsrate $\omega_{\text{OR}} = 2,0 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 20 °C. Es wurde ein Korrekturfaktor $f(\phi)$ für einen Volumenanteil des Öls $\phi = 0,25$ verwendet.

Parameter	Wert	Quelle
$c_{\text{eq}}(\infty)$ [mol l^{-1}]	$9,2 \cdot 10^{-11}$	nach ^[53] basierend auf ^[147-148]
D [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$]	$4,7 \cdot 10^{-10}$	berechnet mit Hayduk-Laudie-Gleichung ^[149]
V_m [$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$]	292	berechnet aus Dichte ^[150]
γ [mN m^{-1}]	7	gemessen
$f(\phi)$	2,1	nach ^[55]

Experimentell ermittelte Ostwald-Reifungsraten, die um einen Faktor 2-3 größer waren als die Vorhersage durch die LSW-Theorie, wurden bereits für andere Emulsionen gefunden. ^[53-54]

Die Ergebnisse der FCS-Messungen zur Stabilität der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion mit und ohne 1-Hexadecanol sowie die gezeigten Fotografien legen eine Strukturänderung der Nanoemulsion nach Zugabe des langkettigen Alkohols nahe, wodurch die Emulsion effektiv gegen Koaleszenz stabilisiert wird. Engels *et al.* ^[151] erzielten eine verbesserte Stabilität von PIT-Emulsionen gegen Koaleszenz durch die Verwendung von Glycerolmonostearat als Coemulgator in der Mischung mit $C_{16/18}EO_{12}$ in einem Mischungsverhältnis von 1:1,6 nach Gewicht. Die Autoren erklärten den Effekt basierend auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit der Bildung einer lamellaren Gelstruktur in der kontinuierlichen Phase der Emulsion, in welche die Emulsionstropfen eingebettet waren. Ein vergleichbarer Mechanismus wäre auch im vorliegenden Fall denkbar.

4.4 AFM-Untersuchungen der Emulsionen an festen Oberflächen

Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Emulsionen an fest/flüssig-Grenzflächen wurde die Struktur ausgewählter Emulsionssysteme an festen Oberflächen unterschiedlicher Polarität zunächst mit AFM abgebildet. Aufgrund der experimentellen Anforderungen an die Oberflächen bezüglich hoher Planheit und geringer Rauigkeit wurde in dieser Arbeit Glimmer als polare und HOPG (highly oriented pyrolytic graphite; kurz: Graphit) als unpolare Oberfläche verwendet. Alle gezeigten Bilder sind Höhenbilder, wobei sich der Kontrast aus der unterschiedlichen Ausdehnung des Piezoelements ergibt.

In einem ersten Schritt wurde eine Validierung der Methode durchgeführt.

4.4.1 Adsorption von Tensiden - Validierung der Methode

In vorhergegangenen Arbeiten zur Adsorption von Tensiden und Tensidmischungen konnte gezeigt werden, dass sich AFM durch eine hohe räumliche Auflösung auszeichnet. ^[26-27] Dies wird anhand der Abbildung des Modellsystems PE 10500, einem amphiphilen EO-PO-EO-Triblockcopolymeren (EO: Ethylenoxid, PO: Propylenoxid) mit je 37 EO-Einheiten pro Block und 56 PO-Einheiten, an polarem Glimmer verdeutlicht. Abbildung 4.4-1 zeigt die Glimmeroberfläche in Wasser (a) und in wässrigen Lösungen von PE 10500 unterschiedlicher Konzentration (b und c).

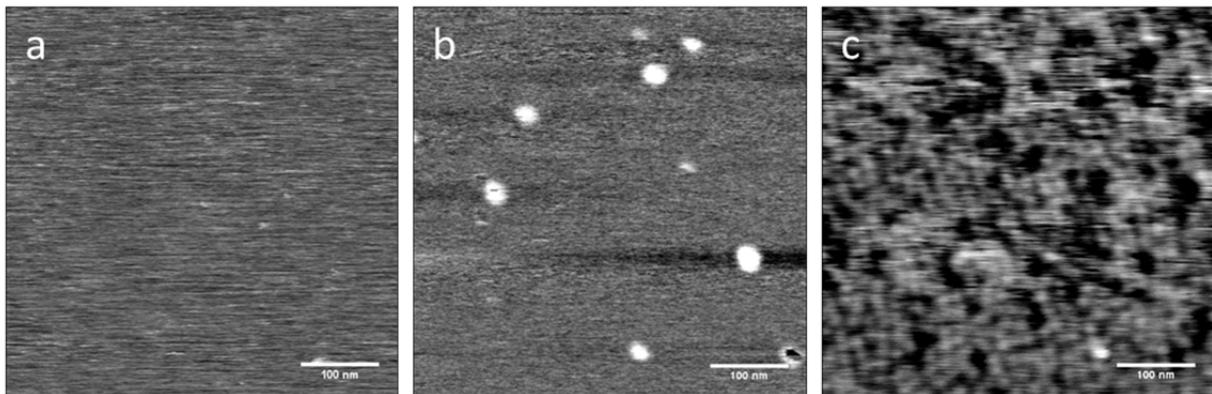


Abbildung 4.4-1: AFM-Höhenbilder von (a) Glimmer in Wasser und der Tensidadsorption aus wässriger PE 10500-Lösung an Glimmer: (a) $c = 5 \text{ mM}$ ^[27], (b) $c = 0,12 \text{ mM}$.

Bereits in Wasser ist eine leichte Strukturierung der Oberfläche zu erkennen. Streifen parallel zur Scanrichtung sind Messartefakte. Neben einer Veränderung der Oberflächenstruktur, die auch durch eine Adsorption von Tensiden am Cantilever verursacht werden kann, sind bei einer PE 10500-Konzentration von 5 mM (Abbildung 4.4-1 (b)) globuläre Strukturen (weiß) des Triblockcopolymeren mit einem mittleren Durchmesser von 27 nm zu erkennen. ^[27] Dunkle Bereiche geringerer Höhe im AFM-Bild in unmittelbarer Umgebung zu den Aggregaten sind dabei Artefakte. Unter Berücksichtigung der Geometrie des Cantilevers (siehe Kapitel 3.6) können die Objekte kleinen Aggregaten einzelner Polymermoleküle zugeschrieben werden. Zur weiteren Validierung der Methode wurde die Konzentration des polymeren Tensids auf 0,12 mM reduziert (Abbildung 4.4-1 (c)). Die Messungen ergaben globuläre Strukturen mit einem mittleren Durchmesser von 20 nm und einer hohen Flächendichte an der Oberfläche. Basierend auf der im Vergleich zu höherer Tensidkonzentration geringeren Größe der Strukturen kann auf die Adsorption einzelner Polymermoleküle geschlossen werden.

Auffallend ist die höhere Dichte der Tenside an der Oberfläche bei einer geringeren Konzentration in der Volumenphase. Eine mögliche Erklärung wäre die Bildung einer dichten

Monoschicht zusätzlich zu den Aggregaten bei höheren Konzentrationen. Eine solche Monoschicht könnte mit AFM auch aufgrund der wahrscheinlichen Adsorption der Tenside an der Cantileverspitze nicht von der Glimmeroberfläche unterschieden werden.

Denkbar wäre auch, dass eine Aggregation der Polymermoleküle in der Lösung oberhalb der CMC im Vergleich zur Adsorption an der Glimmeroberfläche bevorzugt ist und so bei einer Konzentration von 5 mM die adsorbierte Menge der Tenside reduziert wird.

4.4.2 Einfluss der Ölsolubilisierung auf die Adsorptionsstruktur von Tensiden

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 erläutert, muss eine Untersuchung der Struktur von Emulsionen an festen Oberflächen neben der dispersen Ölphase aufgrund der hohen Emulgatorkonzentration auch die Adsorption von Tensiden und Tensidaggregaten berücksichtigen.

Unabhängig vom Herstellungsprozess der Emulsionen wird sich ein geringer Anteil des Öls in den Tensidaggregaten lösen. Zur Bestimmung des Einflusses von Ölsolubilisierung in der Volumenphase auf die Adsorptionsstruktur von Tensiden an festen Oberflächen wurde die wässrige Lösung von $C_{12}EO_7$ ($c = 100$ mM) an Graphit vor und nach der Zugabe von $0,7$ g l^{-1} Hexadecan sowie nach Sättigung mit Hexadecan mit AFM untersucht. Die Tensidlösung diente dabei als Modellsystem für die kontinuierliche Phase einer Emulsion ohne flüssigkristalline Strukturen (siehe Abbildung 2.1-1). Die Ergebnisse sowie eine schematische Darstellung der Adsorptionsstruktur sind in Abbildung 4.4-2 dargestellt.

Die AFM-Bilder der Adsorption von $C_{12}EO_7$ in Abbildung 4.4-2 (a) zeigen parallele Streifen mit unterschiedlicher Ausrichtung der Längsachse. ^[27, 99-100] Dies ist vergleichbar mit der Adsorptionsstruktur anderer ionischer ^[93, 95] und nichtionischer Tenside ^[96] an Graphit. Nach Manne *et al.* ^[93] kann die Struktur am besten durch periodische halbzyklindrische Aggregate erklärt werden. Die Grundfläche der Halbzyklinder wird durch zwei Alkylkette-Alkylkette angeordnete Moleküle bestimmt, die parallel zur Oberfläche adsorbiert sind. Die Periodizität der Strukturen beträgt im Falle von $C_{12}EO_7$ 5-6 nm. Die Ausrichtungen der Halbzyklinder mit jeweils ca. 60° zueinander korrespondieren dabei mit den drei Symmetrieachsen der hexagonalen Graphitstruktur ^[93, 95], wobei die Abstände der Atome im Kristallgitter ($0,142$ nm ^[152]) mit denen in der Alkylkette ($0,154$ nm ^[153]) vergleichbar sind und so die starke Anpassung an die Graphitstruktur ermöglichen könnten. ^[153-154] Manne und Gaub ^[94] fanden jedoch vergleichbare Aggregate an hydrophobem Molybdänsulfid, in welchem die Schwefelatome andere Abstände einnehmen als Kohlenstoff in Graphit. Die Autoren erklärten

die richtungsabhängige Adsorption der Tenside daher mit einer Anisotropie in den van-der-Waals-Wechselwirkungen kristalliner Strukturen.

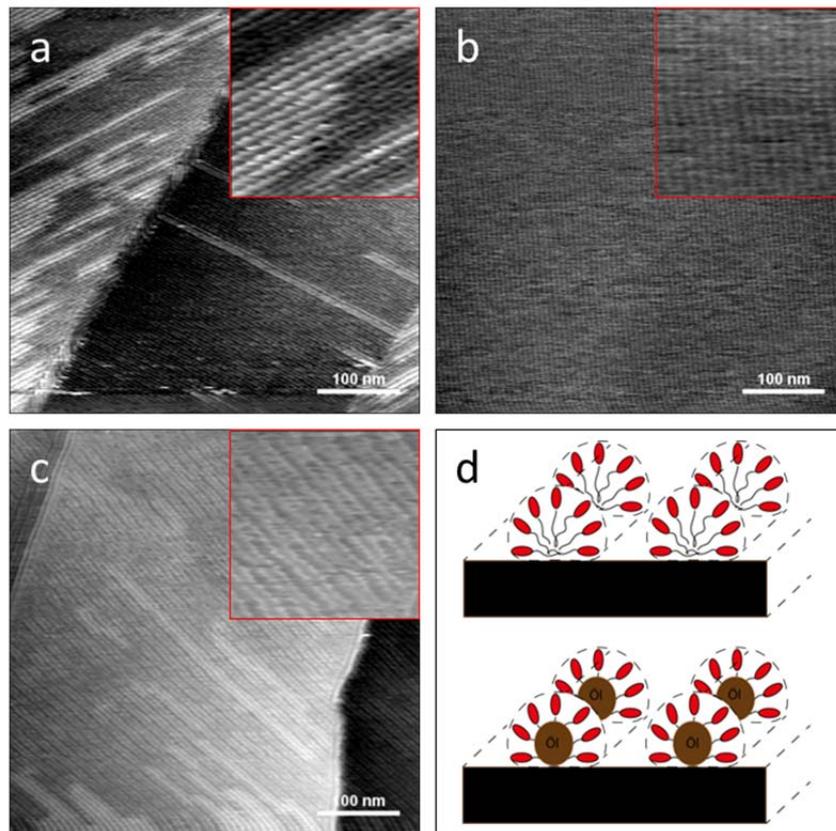


Abbildung 4.4-2: AFM-Höhenbilder der Tensidadsorption an Graphit aus (a) wässriger $C_{12}EO_7$ -Lösung ($c = 100 \text{ mM}$), (b) nach Zusatz von $0,7 \text{ g l}^{-1}$ Hexadecan zu der Tensidlösung sowie (c) nach Sättigung mit Hexadecan. (d, oben) Schematische Darstellung der Adsorptionsstruktur der Tenside in halbzyklindrischen Aggregaten in Anlehnung an Manne *et al.* [93] (d, unten) Potenzielle Solubilisierung von Hexadecan im Inneren der Halbzyklinder ohne Beeinflussung der Adsorptionsstruktur.

Nach der Zugabe von $0,7 \text{ g l}^{-1}$ Hexadecan zu der Tensidlösung konnte keine Änderung der grundsätzlichen Adsorptionsstruktur beobachtet werden (Abbildung 4.4-2 (b)). Da das System in der Volumenphase keine Trübung zeigte, kann von einer vollständigen Solubilisierung des Öls ausgegangen werden. Diese Menge an Hexadecan bedeutet bei einer $C_{12}EO_7$ -Konzentration von 100 mM ($CMC = 0,016 \text{ mM}$ [155]) und einer Aggregationszahl von 90 Tensidmolekülen [156] ca. drei Hexadecanmoleküle pro Mizelle. Die Zahl der Hexadecanmoleküle unter Sättigungsbedingungen lässt sich durch einen Vergleich mit Tween 20 (Polyethylenglycol-sorbitan-monododecanoat, $c = 0,8 \text{ mM}$, $CMC = 0,011 \text{ mM}$ [157]) abschätzen. Nach Weiss *et al.* [158] beträgt die maximale Löslichkeit von Hexadecan in mizellarer Lösung von Tween 20 $3 \cdot 10^{-4} \text{ ml ml}^{-1}$ bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei einer Aggregationszahl von 90 [159] entspricht dies einer Solubilisierung von 100 Ölmolekülen pro Mizelle. Aufgrund der vergleichbaren Größe der Mizellen, der CMC und der Aggregationszahl [156, 159-160] werden für $C_{12}EO_7$ ähnliche Werte erwartet. Folglich ist die verwendete Ölkonzentration von $0,7 \text{ g l}^{-1}$

gemessen an der Solubilisierungskapazität einer $C_{12}EO_7$ -Lösung mit deutlich höherer Konzentration eher gering und eine Strukturänderung der Aggregate ist nicht zu erwarten. Zur weiteren Untersuchung des Einflusses von solubilisiertem Öl auf die Aggregationsstruktur an der Graphitoberfläche wurde die Tensidlösung daher mit Hexadecan gesättigt, indem das Alkan schrittweise unter Rühren bis zu einer Bildung von makroskopischen Öltröpfen hinzugegeben wurde. Gemäß dem AFM-Höhenbild in Abbildung 4.4-2 (c) konnte jedoch auch bei maximaler Solubilisierung von Hexadecan kein Einfluss auf die Adsorptionsstruktur von $C_{12}EO_7$ an der Graphitoberfläche beobachtet werden.

In nichtionischen Tensidlösungen erfolgt die Einlagerung von Ölmolekülen unter Aufquellen der Aggregate bis die Krümmung des Tensidfilms der spontanen Krümmung des Systems entspricht.^[54] Dies bedeutet für das in dieser Arbeit untersuchte System, dass entweder kein Hexadecan in den Aggregaten an der Graphitoberfläche eingelagert oder die optimale Struktur des Tensidfilms auch unter Berücksichtigung der Oberfläche bereits erreicht war. Die erste Möglichkeit erscheint aufgrund der starken Wechselwirkung der in der ersten Schicht adsorbierten Tensidmoleküle mit der Graphitoberfläche unwahrscheinlich, da eine vergleichbare Affinität auch für Hexadecan zu erwarten wäre. Die Struktur von Tensiden an hydrophoben Oberflächen wird neben der Krümmung des Tensidfilms auch durch van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der Oberfläche und der Grenzflächenspannung der Oberfläche zu Wasser bestimmt. Die Gleichgewichtsstruktur beinhaltet folglich einen Kompromiss zwischen einem möglichst großen Bedeckungsgrad bei geringer Abweichung der Aggregationsstruktur von der spontanen Krümmung des Tensidfilms. Die Krümmung von Halbzylindern ist bereits geringer als die der kugelförmigen Aggregate von $C_{12}EO_7$ in der Volumenphase. Es kann daher spekuliert werden, dass eine Einlagerung des Öls potenziell nur bis zu einem Grad erfolgt, bei dem kein nennenswertes Aufquellen der Strukturen erfolgt. Basierend auf der Dichte von flüssigem Hexadecan von $0,77 \text{ g ml}^{-1}$ ^[150] beträgt das Volumen von 100 Hexadecanmolekülen ca. 50 nm^3 . Das Volumen der hydrophoben Umgebung eines Halbzylinderfragments (Länge der Alkylkette = 2 nm) mit einer Ausdehnung entlang der Längsachse von 10 nm, dessen Aggregationszahl von $C_{12}EO_7$ -Molekülen in etwa der einer Kugelmizelle entspricht, beträgt 75 nm^3 . Unter Annahme additiver Volumina würde die Einlagerung von Hexadecan (100 Moleküle) eine Vergrößerung der Periodizität um ca. 2 nm verursachen. Diese Änderung sollte mit AFM messbar sein, sodass unter den getroffenen Annahmen auf eine geringere Anzahl an Hexadecanmolekülen innerhalb der Adsorptionsschicht geschlossen werden kann.

4.4.3 $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion

Die Struktur der $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion an Glimmer und Graphit wurde ebenfalls mit AFM untersucht und mit der Adsorption aus der korrespondierenden wässrigen Tensidlösung verglichen. In Abbildung 4.4-3 sind die Ergebnisse der Messungen sowie eine schematische Darstellung der Struktur an Glimmer gezeigt.

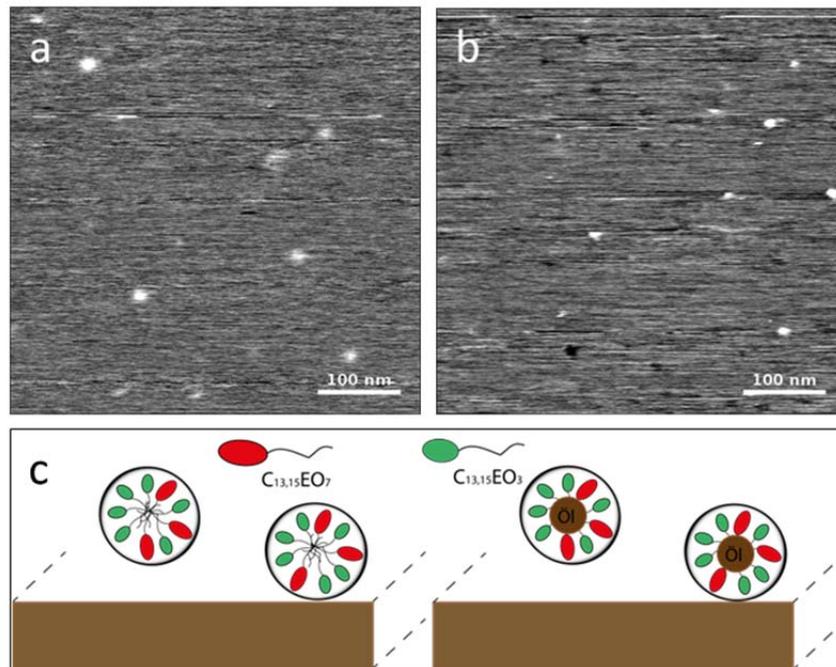


Abbildung 4.4-3: AFM-Höhenbilder der Adsorption an Glimmer (a) aus wässriger Lösung von $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ (1:2 nach Gewicht, $c = 0,4$ mM) und (b) aus der $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion. Die Emulsion wurde mit Wasser auf 0,042 Gew.-% Ölanteil verdünnt. (c, links) Schematische Darstellung der Adsorptionsstruktur der Tenside in gemischten kugelförmigen Aggregaten. (c, rechts) Potenzielle Solubilisierung von Hexadecan im Inneren der Mizellen ohne Beeinflussung der Adsorptionsstruktur.

Die AFM-Höhenbilder der Adsorption aus sowohl der Tensidlösung als auch der Nanoemulsion zeigen sphärische Strukturen mit einer lateralen Ausdehnung von 20 nm. Die Auflösung der Methode wird durch die endlichen Dimensionen des Cantilevers begrenzt, sodass die anhand von Linienprofilen gemessenen Strukturgrößen nicht den tatsächlichen Ausmaßen entsprechen. Unter Berücksichtigung der Spitzengeometrie (Radius: 15 nm), die in der Größenordnung der beobachteten Strukturen lag, ergibt sich ein Radius von ca. 2 nm. Der Wert ist vergleichbar mit Mizellradien ähnlicher Alkylpolyglycoether. ^[156] Es kann daher auf die Adsorption von kugelförmigen Tensidaggregaten bei beiden Systemen geschlossen werden. Damit konnte auch im Falle der $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion keine Änderung der Adsorptionsstruktur durch eine Solubilisierung von Öl in den Tensidaggregaten beobachtet werden. Manche Aggregate hatten eine scheinbar niedrigere Höhe als die Glimmeroberfläche und erscheinen daher im Höhenbild der Emulsion schwarz. Dies wurde

durch anziehende Wechselwirkungen zwischen den Strukturen an Glimmer und den Adsorptionsschichten am Cantilever verursacht und trat nur bei Messungen der Nanoemulsion auf.

Adsorptionsmechanismen von Emulsionen an festen Oberflächen müssen berücksichtigen, dass Wasser, Tensidmoleküle, Aggregate und Öltröpfen um Adsorptionsplätze konkurrieren. Die geringe Adsorptionsdichte der Mizellen bei gleichzeitigem Fehlen jeglicher Öltröpfen zeigt, dass keine bevorzugte Adsorption an Glimmer vorlag. Projiziert man die Konzentration der Mizellen in der Lösung auf ein gedachtes Volumenelement an der Oberfläche, ergibt sich eine mit der adsorbierten Menge vergleichbare Anzahl und somit ein Grenzflächenüberschuss der Mizellen von ungefähr 0. Anhand der vorliegenden AFM-Messungen konnte jedoch das zusätzliche Vorliegen eines monomeren Tensidfilms nicht ausgeschlossen werden, da sich ein solcher Film durch die wahrscheinliche Adsorption von Tensiden am Cantilever nicht ausreichend von der reinen Glimmeroberfläche unterscheiden würde. Die Anzahl der Tensidaggregate in der Volumenphase der Emulsion überwog die Anzahl der Öltröpfen um ca. 2 Größenordnungen. So konnten ohne eine Anreicherung an der Oberfläche auch keine Tropfen detektiert werden.

Die Bildung gemischter Aggregate ist wahrscheinlich, da es sich bei den beiden verwendeten Tensiden um homologe Alkylpolyglycoether handelt, die sich nur in der Anzahl der hydrophilen Ethylenoxideinheiten unterscheiden. Gemäß Gleichung 4.4-1 hängt der Molenbruch des Tensids 1 in der gemischten Mizelle x_1^m unter der Voraussetzung idealen Mischungsverhaltens nur von den Molenbrüchen der Komponenten in der Lösung x_1 und x_2 sowie deren CMC ab. ^[161]

$$x_1^m = \frac{x_1 \text{CMC}_2}{x_1 \text{CMC}_2 + x_2 \text{CMC}_1} \quad (4.4-1)$$

Die CMC von Alkylpolyglycoethern mit identischer Alkylkette unterscheidet sich nur geringfügig ^[162], sodass die Zusammensetzung der Mizellen im Rahmen des Modells mit der Lösung übereinstimmt. Bemerkenswert ist die vergleichsweise hohe Krümmung des Tensidfilms in den kugelförmigen Aggregaten an der Glimmeroberfläche. Aufgrund des größeren molaren Anteils von $\text{C}_{13,15}\text{EO}_3$ ($x_2 = 0,75$) wären eher Strukturen mit geringerer Krümmung wie Scheibchenmizellen oder lamellare Aggregate zu erwarten gewesen. Die Ergebnisse legen jedoch nahe, dass auch geringe Anteile von $\text{C}_{13,15}\text{EO}_7$ ausreichen, um die spontane Krümmung des Systems zu erhöhen. Dieser Effekt ist vergleichbar mit der Strukturänderung in der kontinuierlichen Phase der C_{12}EO_4 -Nanoemulsion nach Zugabe kleiner Mengen SDS.

Die Adsorptionsstruktur der $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion wurde auch an unpolarem Graphit untersucht. Die Ergebnisse der AFM-Messungen der Nanoemulsion sowie der korrespondierenden Tensidlösung an Graphit sind in Abbildung 4.4-4 dargestellt. Vergleichbar mit $C_{12}EO_7$ zeigen die Bilder halbzyklindrische Aggregate^[93] an der gesamten Oberfläche. Auch an Graphit wurde die gleiche allgemeine Adsorptionsstruktur beobachtet, unabhängig davon ob die Adsorption aus der wässrigen Tensidlösung oder der kontinuierlichen Phase der Nanoemulsion stattfand. Die Periodizität der Strukturen lag im Falle der Tensidlösung bei 5,6 nm und der Emulsion bei 5,2 nm. Innerhalb des Messfehlers wurde folglich auch für $C_{13,15}EO_7$ und $C_{13,15}EO_3$ kein Aufquellen der Halbzyylinder durch eingelagertes Öl gemessen.

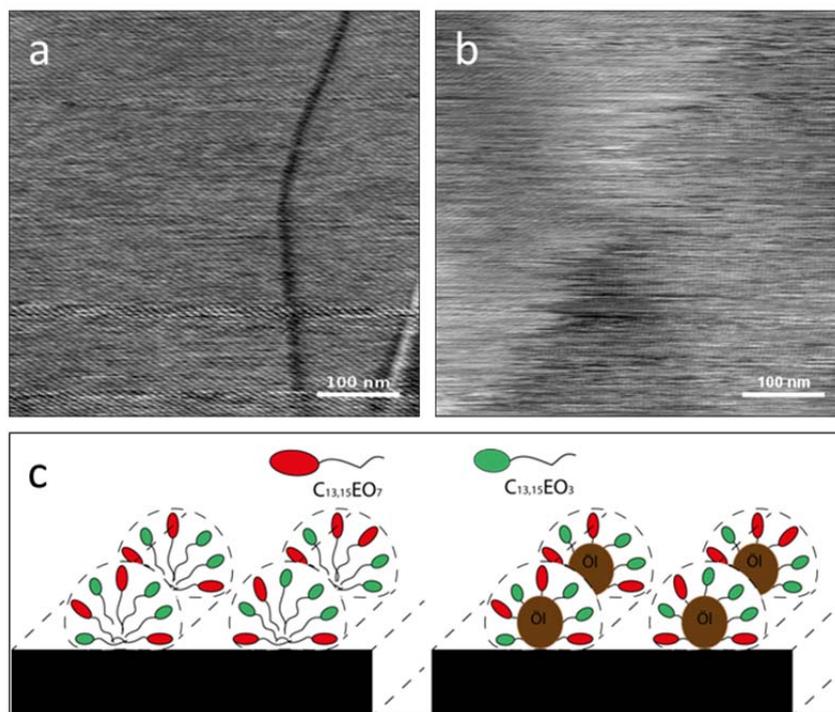


Abbildung 4.4-4: AFM-Höhenbilder der Adsorption an Graphit (a) aus wässriger Lösung von $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ (1:2 nach Gewicht, $c = 0,4$ mM) und (b) aus der $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion. Die Emulsion wurde mit Wasser auf 0,042 Gew.-% Ölanteil verdünnt. (c, links) Schematische Darstellung der Adsorptionsstruktur der Tenside in gemischten halbzyklindrischen Aggregaten. (c, rechts) Potenzielle Solubilisierung von Hexadecan im Inneren der Halbzyylinder ohne Beeinflussung der Adsorptionsstruktur.

Direkt an der Oberfläche konnten analog zu Glimmer keine Emulsionstropfen detektiert werden. Eine Anreicherung von Öltröpfen oberhalb der abgebildeten Ebene in oberflächennahen Schichten kann mit AFM jedoch nicht ausgeschlossen werden. Adhäsion zwischen dem Cantilever und den Adsorptionsschichten an Graphit erschwerte eine optimale Einstellung der Kraft während der Messung, woraus eine undeutlichere Abbildung der Strukturen resultierte. Die Adsorptionsstruktur der Tenside an Graphit in zylindrischen Strukturen ist konform mit der Beobachtung kugelförmiger Aggregate an Glimmer. Beide

Geometrien weisen eine höhere Krümmung auf, als für reines $C_{13,15}EO_3$ zu erwarten wäre. Patrick *et al.* [96] untersuchten die Aggregatstruktur verschiedener Alkylpolyglycoether mit gleicher Alkylkettenlänge von 12 C-Atomen in Abhängigkeit der Anzahl an Ethylenoxideinheiten an Graphit. Die Autoren fanden periodische Doppelschichten für $C_{12}EO_3$ und halbzyllindrische Aggregate ab 5 EO-Einheiten. Die Ergebnisse zeigen, dass sobald eine hexagonale Aggregatstruktur im Phasendiagramm der Volumenphase vorhanden ist, auch Halbzylinder an Graphit gebildet werden. Die mittlere Anzahl an EO-Einheiten für die in dieser Arbeit verwendete Mischung aus $C_{13,15}EO_7$ und $C_{13,15}EO_3$ beträgt 4. Da für $C_{12}EO_4$ keine hexagonale Phase bekannt ist [33], verhält sich die Mischung der technischen $C_{13,15}$ -Tenside trotz der längeren Alkylkette eher wie $C_{12}EO_5$, was sowohl in der Volumenphase [33] als auch an Graphit zylindrische Strukturen bildet. [96] Dies legt auch die Bildung einer hexagonalen flüssigkristallinen Struktur in der unverdünnten Nanoemulsion nahe, welche sowohl die hohe Viskosität als auch die Doppelbrechung erklären könnte. An polarem Glimmer erfolgte keine Ordnung der Adsorptionsschichten durch richtungsabhängige Wechselwirkungen, sodass, wie aus Abbildung 4.4-3 ersichtlich, Kugelmizellen aus der Volumenphase adsorbierten. Hexagonale Strukturen waren bei der geringen Tensidkonzentration in der Lösung und der verdünnten Emulsion ($c = 0,4 \text{ mM}$) nicht zu erwarten.

4.4.4 $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion

Im folgenden Kapitel sind die AFM-Messungen der wässrigen Lösung von $C_{12}EO_4$ (SDS) sowie der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion an Glimmer dargestellt.

Im Falle der Tensidlösung (Abbildung 4.4-5) ergaben sich im Mittel ca. 20 nm große Strukturen, deren Form sich jedoch deutlich von den sphärischen Aggregaten der $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Tensidmischung an Glimmer unterschied. Das AFM-Höhenbild zeigt eine Verzerrung der Strukturen in Scanrichtung (von links nach rechts), was auf eine weniger starre Geometrie der Aggregate schließen lässt. Die Beobachtungen lassen sich am besten durch die Adsorption von lamellaren Aggregaten oder Scheibchenmizellen aus der Lösung erklären, deren Schichten leicht gegeneinander verschiebbar sind (Abbildung 4.4-5 (b)). Dies wird auch durch die Bildung lamellarer Strukturen in der Volumenphase über weite Temperatur- und Konzentrationsbereiche unterstützt, welche aus dem Phasendiagramm des Systems in Abbildung 4.1-7 ersichtlich ist.

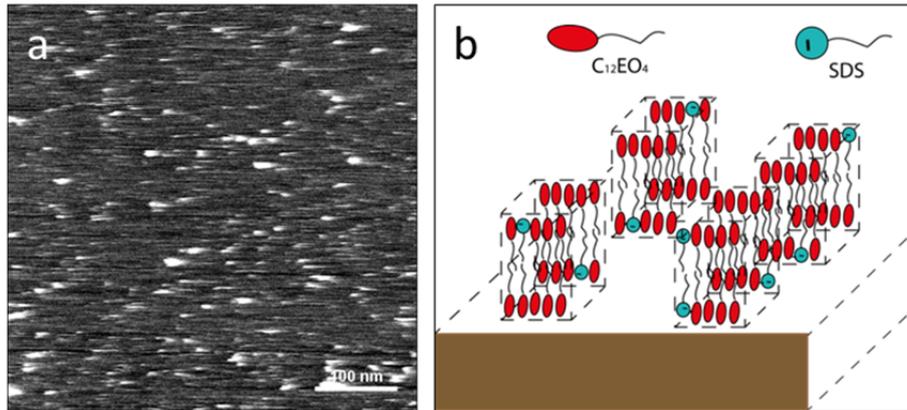


Abbildung 4.4-5: (a) AFM-Höhenbild der Tensidadsorption an Glimmer aus wässriger $C_{12}EO_4$ (SDS)-Lösung ($c = 2$ mM). (b) Schematische Darstellung der Adsorptionsstruktur der Tenside in lamellaren Aggregaten.

Bei dem eingesetzten Verhältnis der beiden Tenside $C_{12}EO_4$ und SDS (99:1 nach Gewicht) und der deutlich größeren Grenzflächenaktivität der nichtionischen Komponente sind nur geringe Mengen an SDS in den Aggregaten zu erwarten. Dadurch wird die spontane Krümmung des Tensidfilms nur geringfügig erhöht, sodass keine kugelförmigen Aggregate gebildet werden. Eine sichtbare Reduzierung der Trübung der Tensidlösung und damit der Aggregatgröße wurde erst bei einem SDS-Anteil von 15 Gew.-% festgestellt. Die FCS-Messungen der Tensidmischung (Abbildung 4.3-5) ergaben jedoch eine stetige Vergrößerung des hydrodynamischen Radius mit ansteigender $C_{12}EO_4$ -Konzentration bis zur Phasentrennung bei einem SDS-Anteil < 15 Gew.-%. Denkbar ist daher auch eine Reduzierung der Aggregatgröße im Vergleich zu reinem $C_{12}EO_4$ durch SDS bei einem Massenverhältnis von 99:1.

Da bei einer Konzentration von 2 mM noch isolierte Strukturen abgebildet wurden, war die Wechselwirkung der Aggregate mit der Glimmeroberfläche auch in diesem Tensidsystem schwach mit einem Grenzflächenüberschuss nahe 0. Dies zeigt ebenfalls die geringe Grenzflächenspannung (Oberflächenenergie) der polaren Glimmeroberfläche zu Wasser, auch wenn eine zusätzliche Ausbildung eines im Rahmen der Auflösung von AFM unstrukturierten Tensidfilms zwischen den Aggregaten nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Oberflächenstruktur der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion an Glimmer schien basierend auf AFM-Messungen eines größeren Bereichs ($5 \times 5 \mu m^2$) wie in Abbildung 4.4-6 (a) zunächst zumindest bezüglich der Dichte der Strukturen vergleichbar mit der Tensidlösung. Eine Diskussion der Form der Aggregate ist bei dieser geringen Auflösung nicht möglich. Öltröpfchen wurde nicht beobachtet. Dies ist vergleichbar mit der Adsorption der $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion. Es gelten daher die gleichen Überlegungen bezüglich der geringen Affinität der Tropfen und Tensidstrukturen für die Glimmeroberfläche.

Die AFM-Messungen zeigen, dass die schwachen Wechselwirkungen der Öltröpfen mit der Oberfläche durch Brownsche Bewegungen und Auftriebskräfte kompensiert werden.

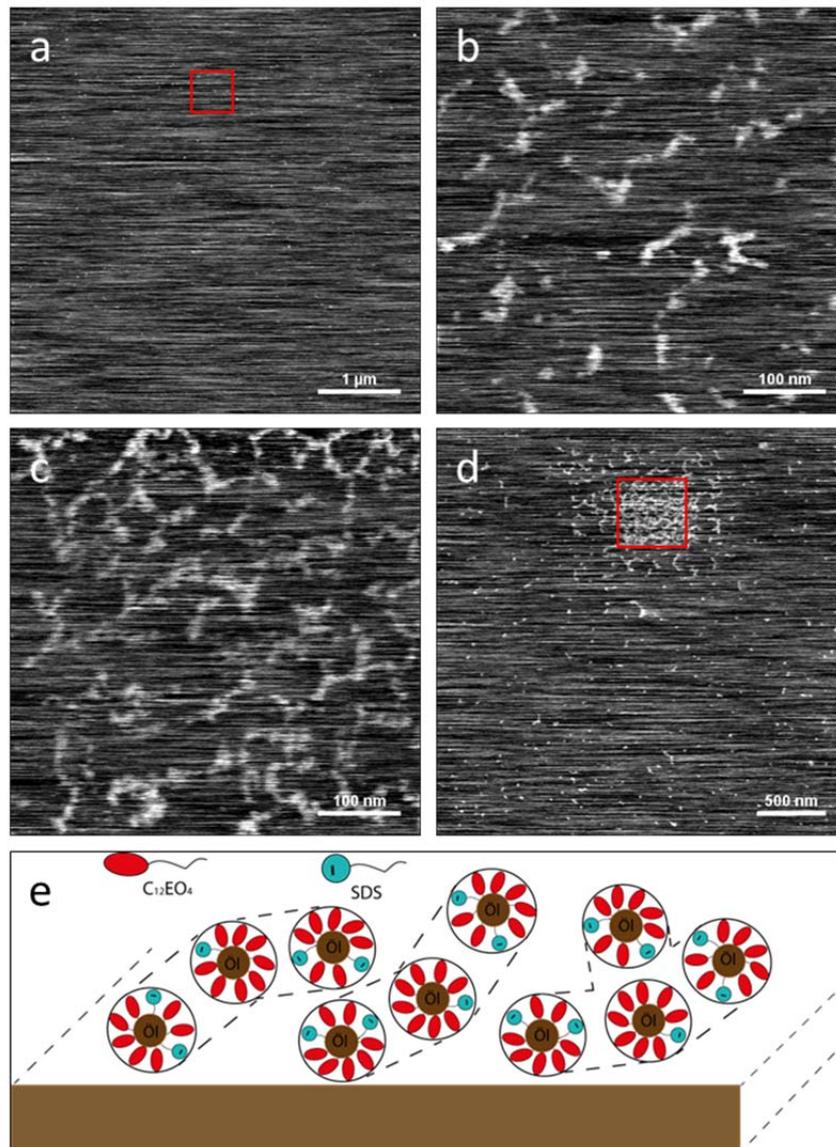


Abbildung 4.4-6: (a-d) AFM-Höhenbilder der Adsorption an Glimmer aus der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion. Die Emulsion wurde mit Wasser auf 0,2 Gew.-% Ölanteil verdünnt. Alle Bilder zeigen den gleichen Ausschnitt der Oberfläche in unterschiedlicher Auflösung zu unmittelbar aufeinander folgenden Zeitpunkten. Die roten Umrandungen markieren jeweils die Positionen von (b) und (c) in (a) bzw. (d). (e) Schematische Darstellung der Adsorptionsstruktur. Die Bilder legen die Bildung oder Adsorption elongierter Aggregate nahe, in die potenziell Öl eingelagert ist.

In Abbildung 4.4-6 (b) ist ein Ausschnitt der Oberfläche (rote Umrandung) mit erhöhter Auflösung dargestellt. Das Bild zeigt jedoch längliche Strukturen, deren Dimensionen senkrecht zur Längsachse denen der lamellaren Fragmente der Tensidlösung entsprechen. Dies deutet auf elongierte Tensidaggregate hin. Öltröpfen konnten nicht beobachtet werden. Strukturelle Änderungen im Vergleich zur wässrigen Lösung von $C_{12}EO_4$ und SDS sind, auch unter Berücksichtigung der Ergebnisse zur Adsorption aus anderen Emulsionssystemen,

wahrscheinlich vor allem dem Zusatz von 1-Hexadecanol zuzuschreiben. Vernetzte Gelstrukturen in Mischungen von langkettigen Alkoholen mit nichtionischen und ionischen Tensiden sind aus der Literatur bekannt. ^[133-135] Eine Erhöhung der Längenskalen der Tensidaggregate an der Glimmeroberfläche durch den Zusatz des Alkohols im vorliegenden System erscheint daher plausibel, auch weil für die C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, SDS)-Nanoemulsion die Bildung einer Gelphase beobachtet werden konnte.

Die Anzahl der bei der Messung mit hoher Auflösung (Abbildung 4.4-6 (b)) detektierten Aggregate war größer als basierend auf dem Bild der Übersichtsmessung zu erwarten war. Eine erneute Messung des identischen Ausschnitts der Oberfläche (Abbildung 4.4-6 (c)) ergab nochmals eine deutliche Zunahme der Strukturen. Die ansteigende Adsorptionsdichte war dabei kein zeitlicher Effekt, sondern wurde durch den Abbildungsvorgang induziert. Dies wird unter Betrachtung des AFM-Höhenbilds in (d) deutlich, welches die Oberfläche nochmals bei geringerer Auflösung zeigt. Die hohe Strukturdichte beschränkte sich dabei auf den Ausschnitt (rote Umrandung), der zuvor bei hoher Auflösung gemessen wurde. Eine Erklärung hierfür wäre eine Anreicherung von Aggregaten in Volumenelementen zwischen der Glimmeroberfläche und dem Cantilever durch die Bewegung während des Abbildungsvorgangs. Dies würde die Adsorption aus der Lösung verstärken. Da die Abbildungsfrequenz, also die Anzahl der Scanlinien pro Sekunde, bei der Messung unabhängig von der Auflösung konstant gehalten wurde, sank die absolute Geschwindigkeit der Cantileverbewegung proportional zur Verkleinerung des Oberflächenausschnitts (Vergrößerung der Auflösung). Dadurch ist die Aufenthaltsdauer des Cantilevers oberhalb eines Oberflächenelements verlängert, was möglicherweise die Wahrscheinlichkeit eines Einschusses von Tensidaggregaten erhöht.

Prinzipiell möglich wäre auch die Bildung der Aggregate aus einem großflächigen Tensidfilm in Analogie zu einer Keimbildung durch einen mechanischen Einfluss des Cantilevers. Ein solcher Film könnte aufgrund geringer Strukturierung durch die in dieser Arbeit durchgeführten AFM-Messungen wie bereits erwähnt nicht von der Glimmeroberfläche unterschieden werden, sodass dessen Vorhandensein weder bestätigt noch ausgeschlossen werden kann. Bei einem solchen Prozess wäre jedoch eine stärkere Ausrichtung der Strukturen an der Bewegungsrichtung des Cantilevers zu erwarten. Die zufällige Anordnung deutet auch in Verbindung mit den Überlegungen zur Struktur der Nanoemulsion in der Volumenphase eher auf einen adsorptiven Mechanismus hin. Eine Erhöhung der Adsorptionsdichte aufgrund einer Anreicherung von Aggregaten in oberflächennahen

Schichten durch die Bewegung des Cantilevers während der Messung erscheint damit wahrscheinlicher.

4.5 TIRF-M-Untersuchungen der Emulsionen an festen Oberflächen

Zur weiteren Untersuchung des Verhaltens von Emulsionen an fest/flüssig-Grenzflächen wurden im Rahmen dieser Arbeit TIRF-M-Messungen verschiedener Emulsionssysteme mit unterschiedlichen Strukturen in der Volumenphase mit Nilrot als Fluoreszenzfarbstoff durchgeführt. Durch die Verwendung von Nilrot sind aufgrund der spektralen Eigenschaften des Fluorophors Domänen unterschiedlicher Polarität an der Oberfläche zugänglich. Somit konnten nach Anregung bei 487 nm und Detektion im grünen Spektralbereich zwischen 535 und 605 nm (Bandpassfilter: 575/70) falls vorhanden verstärkt ölreiche Strukturen abgebildet werden. Messungen der Tensidlösungen fanden analog im roten Spektralbereich zwischen 600 und 660 nm (630/60) nach Anregung des Farbstoffs bei 561 nm statt. Zusätzlich zu der spektralen Unterscheidung bietet TIRF-M aufgrund einer im Vergleich zur AFM deutlich höheren Zeitauflösung die Möglichkeit dynamische Prozesse sichtbar zu machen.

Als hydrophile Oberfläche wurde gereinigtes Glas verwendet. Zur Untersuchung der Emulsionsstruktur an hydrophoben Oberflächen wurde das Glas nach der Reinigung zusätzlich mit Methylsilan methyliert. Falls nicht anders erwähnt stellen die gezeigten Bilder jeweils die Addition einer kinetischen Serie von bis zu 1000 Einzelbildern mit einer Belichtungszeit von 100 ms dar.

4.5.1 $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion

Zur Charakterisierung der Struktur der nichtionischen $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion an hydrophilen Glasoberflächen mit TIRF-M und Nilrot als Fluoreszenzsonde wurde zunächst untersucht, wie sich das Fluoreszenzsignal an der Oberfläche durch die Anwesenheit von Tensiden im Vergleich zu reinem Wasser verändert. TIRF-M-Bilder von Nilrot in Wasser und der wässrigen $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Lösung sind in Abbildung 4.5-1 dargestellt.

Die Konzentration der Tenside in der Lösung entsprach dabei dem Anteil in der auf 0,2 Gew.-% Öl verdünnten Nanoemulsion. In Wasser waren nur vereinzelt schwache und bewegliche Signale mit einer Flächendichte von ca. 1 Signal pro $100 \mu\text{m}^2$ an der Oberfläche zu erkennen, welche einzelnen Farbstoffmolekülen zugeschrieben werden können. Die

niedrige Intensität der detektierten Fluoreszenz von Nilrot kann dabei auf die geringe Fluoreszenzquantenausbeute in Wasser^[136] zurückgeführt werden.

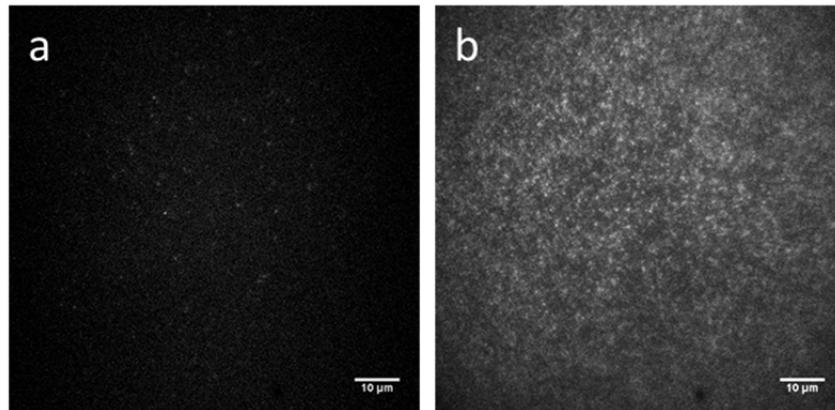


Abbildung 4.5-1: TIRF-M-Bilder von Nilrot ($c = 5$ (a) bzw. 10 nM (b)) in (a) Wasser und (b) in wässriger $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Lösung an Glas im roten Spektralbereich nach Anregung bei 561 nm. Die Zusammensetzung der Tenside in der Lösung entspricht der Emulgatorzusammensetzung in der auf $0,2$ Gew.-% Ölanteil verdünnten $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion. Dargestellt sind jeweils Einzelbilder (Belichtungszeit: 100 ms), damit die isolierten Signale erkennbar sind.

Im Falle der Tensidlösung befanden sich deutlich mehr Fluorophore an der Glasoberfläche, was die Adsorption von Tensiden anzeigt. Unter der Voraussetzung, dass die gesamte eingesetzte Menge an Nilrot in Wasser molekular gelöst vorliegt, wird die Konzentration an freiem Farbstoff in der Volumenphase der Tensidlösung durch Solubilisierung in Tensidaggregaten im Vergleich zu reinem Wasser verringert. Die Verdopplung der Konzentration im Vergleich zur Messung in Wasser sollte diesen Effekt nicht gänzlich kompensieren. Dies lässt darauf schließen, dass durch die Tensidadsorption hydrophobe Domänen entstanden, wodurch die Farbstoffmoleküle aufgrund einer erhöhten Affinität zur Oberfläche im Vergleich zu reinem Wasser angereichert wurden. Da trotz der erhöhten Anzahl von Fluorophoren noch isolierte Signale detektiert wurden, bildet $C_{12}EO_4$ zumindest bei der verwendeten Konzentration möglicherweise keine kontinuierliche Adsorptionsschicht an Glas. Denkbar wäre auch eine Adsorptionsstruktur, die den Zugang der Fluorophore zu den hydrophoberen Domänen einschränkt. Im grünen Spektralbereich war erwartungsgemäß sowohl in Wasser als auch in der Tensidlösung faktisch keine Fluoreszenz messbar.

Die TIRF-M-Messungen der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion ergaben eine von der Tensidlösung abweichende Struktur an der Glasoberfläche. In Abbildung 4.5-2 sind charakteristische Bilder zweier Ansätze der Emulsion sowie eine schematische Darstellung der Oberflächenstruktur gezeigt. Die Emulsionsansätze, im Folgenden als Ansatz 1 und Ansatz 2 bezeichnet, wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten vor der Messung mit Wasser auf einen Ölanteil von $0,2$ Gew.-% verdünnt. Bei Ansatz 1 erfolgte die Verdünnung bereits

ca. 3-5 Stunden vor der Messung. TIRF-M-Bilder dieser verdünnten Nanoemulsion an Glas unmittelbar nach Kontakt mit der Oberfläche (Abbildung 4.5-2 (a)) zeigen ein großflächiges Signal im grünen Spektralbereich ohne sichtbare Strukturierung durch die Oberfläche.

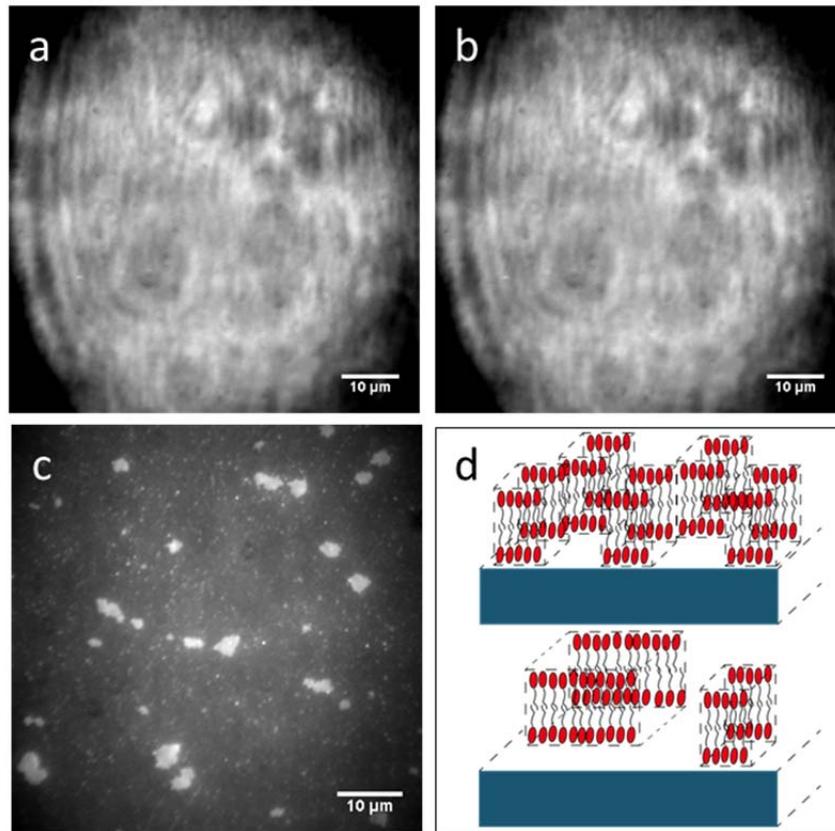


Abbildung 4.5-2: TIRF-M-Bilder der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion an Glas. Gezeigt sind Aufnahmen zweier unterschiedlicher Emulsionsansätze (oben und unten). Ansatz 1 (a) innerhalb 1 Minute und (b) 15 Minuten nach Kontakt mit der Oberfläche. (c) Ansatz 2 innerhalb 1 Minute. Ansatz 1 wurde ca. 3-5 Stunden im Voraus und Ansatz 2 unmittelbar vor der Messung mit Wasser auf 0,2 Gew.-% Ölanteil verdünnt. Die Bilder wurden nach Anregung von Nilrot ($c = 10$ nM) bei 487 nm im grünen Spektralbereich aufgenommen. (d) Schematische Darstellung der Adsorption der Emulsion in lamellaren Strukturen unterschiedlicher Homogenität und Größe.

Ringförmige Strukturen in dem Bild entstanden aus der Beugung des Anregungslasers am Objektiv und sind daher Messartefakte. Im roten Spektralbereich war das Signal so groß, dass die Kamera gesättigt wurde. Die Messbedingungen bezüglich Anregungsleistung und Integrationszeit stimmten dabei mit denen der Messung der Tensidlösung überein. Folglich befanden sich deutlich mehr Fluorophore an der Oberfläche. Dadurch kann auf die Bildung ausgedehnter hydrophober Schichten geschlossen werden, die in einer erhöhten Affinität des Farbstoffs zur Oberfläche resultierte. Da sich die Spektren von Nilrot in Hexadecan und in der wässrigen $C_{12}EO_4$ -Lösung in dem gewählten Detektionsbereich teilweise überschneiden, war auch im grünen Spektralbereich Signal vorhanden, obwohl keine diskreten Öltröpfchen zu beobachten waren. Eine Einlagerung von Öl in die Adsorptionsschichten ist jedoch denkbar. Auch 15 Minuten nach Kontakt mit der Oberfläche (Abbildung 4.5-2 (b)) änderte sich das

Bild nicht, sodass von einer schnellen Einstellung des Gleichgewichts an der Oberfläche ausgegangen werden kann.

Ansatz 2 wurde unmittelbar vor der Messung verdünnt. Das TIRF-M-Bild in Abbildung 4.5-2 (c) zeigt isolierte Strukturen im Mikrometerbereich bei geringerem Hintergrund. Kleinere isolierte Signale sind freien Farbstoffmolekülen zuzuschreiben. Die Doppelbrechung der Emulsion in Verbindung mit dem binären Phasenverhalten des Emulgators $C_{12}EO_4$ in Wasser^[33] weist auf die Bildung einer lamellaren flüssigkristallinen Phase in der Nanoemulsion hin. Damit lassen sich die Strukturen an der Glasoberfläche durch die Adsorption von Fragmenten dieser lamellaren Phase erklären, wie in Abbildung 4.5-2 (d) schematisch dargestellt. Die lamellaren Aggregate in der Volumenphase stehen im Gleichgewicht mit der wässrigen kontinuierlichen Phase der Emulsion. Daher ist eine Änderung der Strukturen nach der Verdünnung mit Wasser zu erwarten. Gelangt die verdünnte Emulsion in Kontakt mit der Glasoberfläche, bevor sich ein neues Gleichgewicht einstellen kann, ergeben sich deutlich ausgedehntere Strukturen, die keine zusammenhängende Adsorptionsschicht ausbilden können. Dies war bei Ansatz 2 zu beobachten. Es kann postuliert werden, dass die Adsorptionsschicht im Falle von Ansatz 1 ebenfalls aus fragmentierten doppel- oder multischichtigen Aggregaten bestand. Aufgrund der gleichmäßigeren Verteilung der Fluoreszenz auf alle Kamerapixel des Beobachtungsfeldes kann von kleineren Fragmenten und einer homogeneren Adsorptionsschicht ausgegangen werden. Die Solubilisierung von Hexadecan in solchen Aggregaten scheint auch aufgrund des Herstellungsprozesses nach der PIT-Methode wahrscheinlich.

4.5.2 $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion

Analoge Messungen mit TIRF-M wurden auch von der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion an hydrophilem Glas durchgeführt. Ein charakteristisches Bild sowie die schematische Darstellung der Adsorption sind in Abbildung 4.5-3 dargestellt.

Die Messungen ergaben nur vereinzelte dynamische Fluoreszenzsignale bei geringem Hintergrund im grünen Spektralbereich nach Anregung bei 487 nm. Wie bei der korrespondierenden Nanoemulsion ohne SDS konnten keine diskreten Öldomänen beobachtet werden. Im roten Spektralbereich waren ebenfalls lediglich isolierte Fluorophore sichtbar. Die Beobachtungen deuten auf eine im Vergleich zur $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion geringeren Affinität von Nilrot zur Oberfläche hin. Eine mögliche Erklärung wäre eine hydrophilere Adsorptionsschicht aufgrund der Einlagerung von SDS in die Tensidaggregate

der Emulsion. Da die Bilder der TIRF-M-Messungen jedoch vor allem im roten Spektralbereich mit der Messung der wässrigen $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Lösung vergleichbar sind, ist eine Schicht geringerer Dichte und ohne die Adsorption von größeren Aggregaten wahrscheinlicher. Trotz des geringen Anteils des anionischen SDS in der Emulgatormischung verhindert die Einführung der negativen Ladung folglich eine Adsorption von ausgedehnten Tensidstrukturen an der Glasoberfläche. Dies ist konsistent mit Adsorptionsmessungen von SDS an Silikagel-Pulver, welche keine Anreicherung des Tensids an der negativ geladenen Oberfläche ergaben. ^[163]

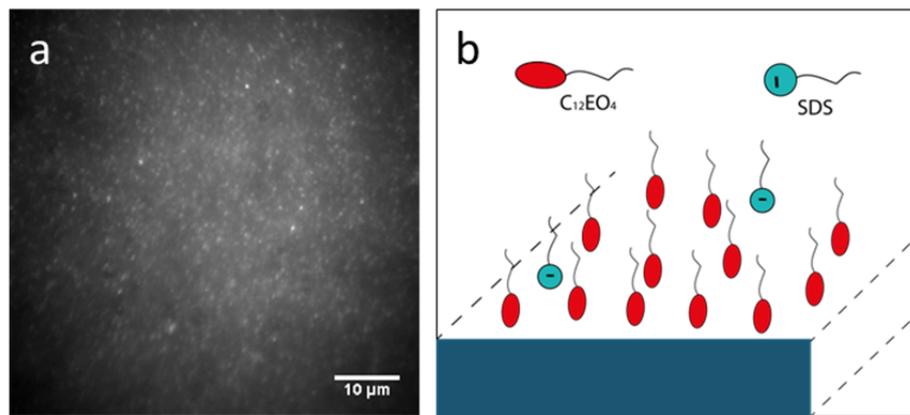


Abbildung 4.5-3: (a) TIRF-M-Bild der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion an Glas im grünen Spektralbereich nach Anregung von Nilrot ($c = 10 \text{ nM}$) bei 487 nm. Die Emulsion wurde vor der Messung mit Wasser auf 0,2 Gew.-% Ölanteil verdünnt. (b) Schematische Darstellung der Bildung eines Tensidfilms durch die Adsorption von mehrheitlich nichtionischen Emulgatormolekülen. Die niedrige Intensität des Fluoreszenzsignals deutet auf das Fehlen von ausgedehnten Emulsionsstrukturen an der Oberfläche sowie eine geringe Adsorptionsdichte hin.

Die aus Abbildung 4.1-11 ersichtliche Gelphase am Boden der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion war zumindest bei der verdünnten Emulsion nicht an der Glasoberfläche zu beobachten, wodurch ein reiner Sedimentationsprozess ausgeschlossen werden kann. Es ist anzunehmen, dass sich die Gelstrukturen nach der Verdünnung mit Wasser in kleinere Fragmente auflösen und die Brownsche Bewegung eine Sedimentation verlangsamt oder ganz unterbindet. Dies unterstützt den vor allem für die $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion vorgeschlagenen Adsorptionsmechanismus.

4.5.3 Modifikation der Eigenschaften der Feststoffoberfläche

Der Einfluss der Oberflächenpolarität auf die Struktur von Emulsionen an fest/flüssig-Grenzflächen wurde anhand der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion an methyliertem und damit hydrophobiertem Glas untersucht. An hydrophilem Glas konnten analog zu den Nanoemulsionen keine Öltröpfen beobachtet werden, wobei das detektierte Fluoreszenzsignal

vor allem im roten Spektralbereich auf eine Adsorption des Emulgators hindeutete. Charakteristische TIRF-M-Bilder der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion an methyliertem Glas mit einem Ölanteil von 0,05 und 0,005 Gew.-% sind in Abbildung 4.5-4 dargestellt.

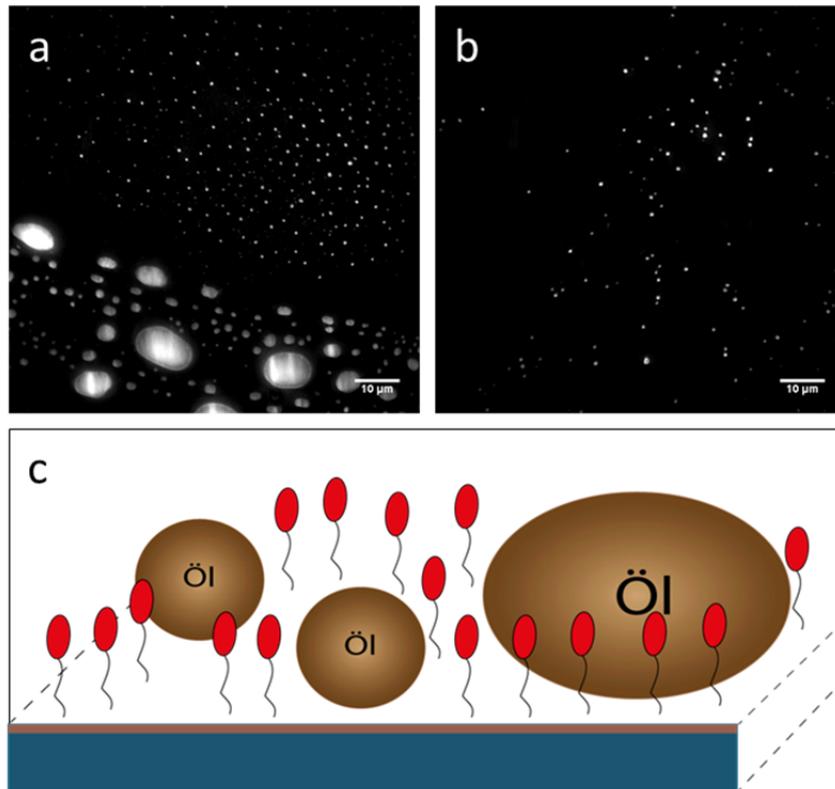


Abbildung 4.5-4: TIRF-M-Bilder der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion an methyliertem Glas mit unterschiedlicher Ölkonzentration. Vor der Messung wurde die Emulsion mit Wasser auf (a) 0,05 Gew.-% und (b) 0,005 Gew.-% Ölanteil verdünnt. Die Bilder wurden nach Anregung von Nilrot ($c = 5 \text{ nM}$) bei 487 nm im grünen Spektralbereich aufgenommen. (c) Schematische Darstellung der Anlagerung von Öltröpfen an der methylierten Glasoberfläche.

Beide Bilder zeigen sphärische Domänen mit großer Signalintensität im grünen Spektralbereich, die dadurch eindeutig Öltröpfen zugeordnet werden können. Bei einem Ölanteil von 0,05 Gew.-% wurden neben Tropfen im Nanometerbereich an vereinzelt Stellen der Oberfläche auch größere Strukturen mit Durchmessern von bis zu 10 μm abgebildet. Diese Mikrotropfen entsprachen in etwa der nach DLS erwarteten Größe von $> 1 \mu\text{m}$ und dem optischen Eindruck der weißlichen Emulsion. Es kann daher von einer Adsorption aus der Volumenphase ausgegangen werden. Die Hauptspezies an der Oberfläche bildeten aber Öltröpfen mit Durchmessern von einigen hundert Nanometern. Bei einem Ölanteil von 0,005 Gew.-% waren ausschließlich Nanotropfen vorhanden. Dies deutet auf eine hohe Polydispersität der Emulsion hin. Da die Tropfendurchmesser in der Volumenphase zu groß waren für die in dieser Arbeit zugängliche Lichtstreuungsmethodik, konnten nur ein ungefähre mittlerer Durchmesser und keine Größenverteilung bestimmt werden. TIRF-M

bietet daher auch eine Möglichkeit zumindest qualitative Aussagen über die Tropfenverteilung treffen zu können. Eine quantitative Betrachtung würde voraussetzen, dass die Anteile der adsorbierten Tropfen an der methylierten Glasoberfläche den Anteilen in der Volumenphase entsprechen. Vor allem die Bilder der Makroemulsion bei einem Ölanteil von 0,005 Gew.-% ohne Mikrotropfen zeigen, dass dies nicht der Fall ist und bevorzugt Tropfen im Nanometerbereich adsorbieren. Die DLS-Messungen der Makroemulsion wurden bei 0,005 Gew.-% Öl durchgeführt.^[126]

Gemäß Gleichung 2.2-2 hängt die Auftriebsgeschwindigkeit der dispersen Phase quadratisch vom Radius der Öltropfen ab. Ein schnelles Aufrahmen der Emulsion zeigte sich auch bei der Herstellung sowie jeweils bei der Verdünnung mit Wasser bis zu einem Ölanteil von einschließlich 0,05 Gew.-%. Es ist daher davon auszugehen, dass die Konzentration von Mikrotropfen in oberflächennahen Schichten an der unteren Grenzfläche im Vergleich zur Volumenphase abnimmt. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit einer Adsorption an der hydrophoben Glasoberfläche reduziert. Dieser Effekt wird umso deutlicher je geringer der Volumenanteil der dispersen Phase ist. Aus diesem Grund wurden im Falle der Emulsion mit einem Ölanteil von 0,005 Gew.-% keine Tropfen im Mikrometerbereich beobachtet.

Neben der Konzentration der Öltropfen wird die Adsorptionswahrscheinlichkeit durch die Höhe der Wechselwirkung zwischen Tropfen und Oberfläche bestimmt.^[21] Grundsätzlich setzt sich das Wechselwirkungspotenzial sowohl aus anziehenden als auch aus abstoßenden Beiträgen zusammen. Im Falle nichtionischer Emulsionen an methyliertem Glas sind die anziehenden Komponenten van-der-Waals- und hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Ethylenoxideinheiten der Tenside am Äußeren der Tropfen und der Oberfläche. Ein abstoßender Beitrag zum Wechselwirkungspotenzial entsteht aus sogenannten Hydratationswechselwirkungen.^[21] Damit ein sich der hydrophoben Oberfläche annähernder Öltropfen adsorbieren kann, müssen die Emulgatoren dehydratisiert werden. Der Vorgang der Dehydratisierung benötigt Energie, woraus abstoßende Kräfte resultieren.^[77]

Ob sich bei den Messungen der Emulsion an der methylierten Glasoberfläche eine zusätzliche Adsorptionsschicht durch den Emulgator C₁₂EO₇ gebildet hat, kann mit TIRF-M und Nilrot als Fluoreszenzsonde nicht untersucht werden. Da die Affinität des Farbstoffs für die hydrophobe Oberfläche bereits in Wasser sehr hoch ist, kann nicht zwischen den Methylgruppen und einer Tensidschicht unterschieden werden. Aufgrund der energetisch ungünstigen Grenzfläche zwischen Wasser und methyliertem Glas und der damit verbundenen hydrophoben Wechselwirkung der Oberfläche mit C₁₂EO₇ ist eine Adsorption des Emulgators jedoch anzunehmen. Sollte die gesamte Oberfläche durch adsorbierte Tenside

belegt sein, würde eine Adsorption von Öltröpfen an der Tensidschicht erfolgen. In diesem Fall müssten zusätzlich sterische Wechselwirkungen zwischen sich überlappenden Adsorptionsschichten am Tropfen und der Oberfläche berücksichtigt werden. Durch die Überlappung wird die Beweglichkeit der Ethylenoxidketten eingeschränkt und so die Entropie verringert. Die hohe Stabilität der aufgerahmten Makroemulsion deutet jedoch auf starke Abstoßungskräfte zwischen den Tropfen hin. Die Adsorption von stabilisierten Öltröpfen an einer zuvor gebildeten Adsorptionsschicht des Emulgators erscheint daher unwahrscheinlich, sodass ein kompetitiver Adsorptionsmechanismus postuliert werden kann. Dies stimmt mit den Ergebnissen der AFM-Messungen zur Adsorption der $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion an Graphit in Abbildung 4.4-4 überein, die aufgrund einer vollständig belegten Oberfläche keine Adsorption von Öltröpfen zeigen. Denkbar ist dabei auch ein Abflachen der Öltröpfen ^[21], um eine möglichst kleine Wasser/methyliertes Glas-Grenzfläche zu erzielen, was durch die Form der Mikrotropfen in Abbildung 4.5-4 unterstützt wird.

Beim Adsorptionsprozess der Makroemulsion an hydrophilem Glas spielen hydrophobe Wechselwirkungen trotz der Adsorption des Emulgators keine Rolle, da keine Hydrophobierung der Oberfläche festgestellt werden konnte. Es ist anzunehmen, dass die Struktur der Adsorptionsschicht durch die bevorzugte Krümmung der Tenside bestimmt wird. Bei einer für die Bildung von Oberflächenaggregaten ausreichenden adsorbierten Menge würde dies für $C_{12}EO_7$ globuläre Strukturen bedeuten, deren Äußeres hydrophil ist. Da im Gegensatz zu methyliertem Glas keine Adsorption von Öltröpfen beobachtet wurde, überwogen die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und den Tensiden. Im Falle hydrophiler Glasoberflächen müssen dabei neben Hydratationseffekten auch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den negativen Oberflächenladungen und polaren Ethylenoxideinheiten berücksichtigt werden, die in Abwesenheit hydrophober Effekte eine Adsorption von Öldomänen unterbinden.

4.6 Entwicklung von Emulsionssystemen unter Verwendung von CTAB

Die Ergebnisse der TIRF-M-Messungen der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion an methyliertem Glas haben gezeigt, dass eine Adsorption von Öltröpfen stattfindet, sobald anziehende Wechselwirkungen zwischen dem Tensidfilm am Tropfenäußeren und der Oberfläche überwiegen. Bei hydrophoben Oberflächen ist dies inhärent durch die energetisch ungünstige Grenzfläche zu Wasser bei gleichzeitiger Abwesenheit von Oberflächenladungen gegeben. Für die Entwicklung von Emulsionssystemen mit dem Ziel die Affinität öreicher Strukturen

auch zu hydrophilen festen Oberflächen zu erhöhen ergeben sich daraus prinzipiell zwei Möglichkeiten. Zum einen können Ladungseffekte durch den Zusatz von Elektrolyt oder die Veränderung des pH-Wertes der kontinuierlichen Phase gesteuert werden. Malmsten *et al.* ^[22] fanden eine deutlich erhöhte Adsorptionsrate von Öltropfen aus einer durch Phospholipide stabilisierten Emulsion von Sojaöl in Wasser an hydrophilem Siliciumoxid, wenn die Tropfen und die Oberfläche gegensätzlich geladen waren. Zum anderen kann durch den Einsatz geeigneter Emulgatoren oder anderer grenzflächenaktiver Zusätze zur Emulsion unter Bildung einer Adsorptionsschicht eine Hydrophobierung der Oberfläche *in situ* erfolgen. Auf diese Weise können hydrophobe Wechselwirkungen eingeführt werden.

Die Verwendung des kationischen Emulgators CTAB in nichtionischen Emulsionen sollte sowohl eine zu der negativen Glasoberfläche gegensätzliche Ladung einbringen als auch eine Hydrophobierung der Oberfläche verursachen. Zur Charakterisierung der Adsorption von CTAB an hydrophilem Glas wurde zunächst die wässrige Lösung des Tensids mit TIRF-M untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.6-1 dargestellt.

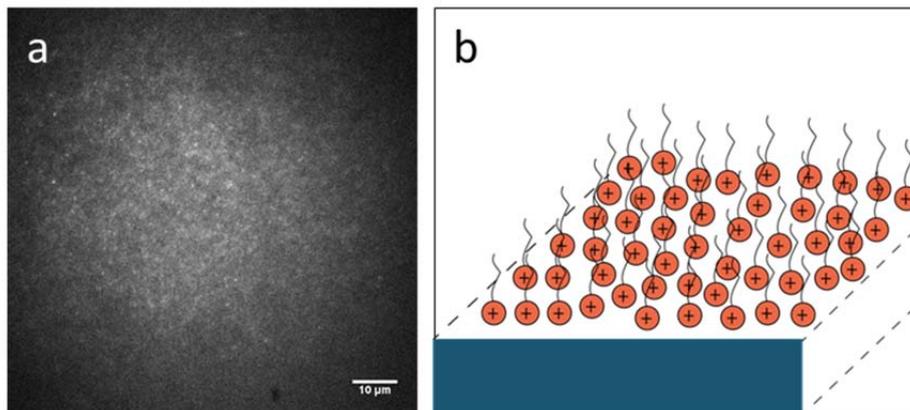


Abbildung 4.6-1: (a) TIRF-M-Bild von Nilrot ($c = 5 \text{ nM}$) in wässriger CTAB-Lösung ($c = 2 \text{ }\mu\text{M}$) an Glas im roten Spektralbereich nach Anregung bei 561 nm. (b) Schematische Darstellung der Filmbildung durch CTAB. Die Glasoberfläche wird dadurch hydrophobiert, was zu einer Steigerung des Fluoreszenzsignals durch Nilrot an der Oberfläche führt.

Das Bild im roten Spektralbereich nach Anregung von Nilrot bei 561 nm zeigt ein vor allem im Vergleich mit den Messungen der C_{12}EO_4 -Lösung in Abbildung 4.5-1 deutlich gleichmäßigeres Signal. Dies deutet auf die Bildung eines zumindest im Rahmen der Auflösung von TIRF-M durchgängigen Adsorptionsfilms hin. Die Konzentration von CTAB in der wässrigen Lösung betrug $2 \text{ }\mu\text{M}$ und lag damit weit unterhalb der CMC des Tensids von $0,9 \text{ mM}$. ^[164] Daraus ergibt sich eine hohe Affinität für die Glasoberfläche, welche aus der entgegengesetzten Ladung resultiert. Die Struktur der Adsorptionsschicht kann mit TIRF-M nicht aufgelöst werden. Ducker und Wanless ^[165] fanden anhand von AFM-Messungen an Glimmer im Gleichgewicht mit wässriger CTAB-Lösung mit einer Konzentration von

1,8 mM zunächst zylindrische Strukturen, welche sich nach 17-25 Stunden in eine strukturlose Doppelschicht umwandelten. Entscheidend für eine Hydrophobierung der Glasoberfläche wäre jedoch die Bildung einer Monoschicht. Tatsächlich zeigten Beobachtungen des Kontaktwinkels eines Wassertropfens an einer zuvor mit der CTAB-Lösung benetzten Glasoberfläche eine im Vergleich zu unbehandeltem hydrophilen Glas erhöhte Grenzflächenenergie an. Dies lässt auf ausgedehnte hydrophobe Bereiche und damit auf die Bildung einer Monoschicht zumindest an Teilen der Oberfläche schließen. Die Unterschiede zu den Ergebnissen von Ducker und Wanless an Glimmer sind dabei vor allem auf die in dieser Arbeit deutlich geringere Konzentration zurückzuführen. Nicht auszuschließen ist jedoch auch die Ausbildung einer energetisch begünstigten Doppelschicht, in der die kationischen Gruppen der zweiten Schicht zur wässrigen Phase ausgerichtet sind, solange sich die Oberfläche im Gleichgewicht mit der Tensidlösung befindet. Die Adsorption von CTAB in weiteren über eine Monoschicht hinausgehenden Schichten könnte dann im Rahmen der Kontaktwinkelmessung eines Wassertropfens abgelöst werden.

Gemäß den Ergebnissen der TIRF-M-Messungen der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion an Glas wurde die Adsorption von Tensidstrukturen bereits durch 1 Gew.-% des ionischen Tensids bezogen auf den Gesamtemulgatoranteil verringert. Es wurde daher angenommen, dass eine vergleichbare Menge an CTAB für eine Veränderung des Adsorptionsmechanismus aus nichtionischen Emulsionen ausreichend ist.

4.6.1 $C_{12}EO_7$ (CTAB)-Makroemulsion

Die Herstellung eines Emulsionssystems unter Verwendung von CTAB wurde zunächst auf Basis der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion durchgeführt. Die Emulgierung erfolgte dabei analog der korrespondierenden nichtionischen Emulsion unter Verwendung von 5 Gew.-% der Emulgatormischung $C_{12}EO_7$ /CTAB bei einem Massenverhältnis von 99:1 und einem Hexadecananteil von ebenfalls 5 Gew.-%. Im Folgenden wird die Emulsion $C_{12}EO_7$ (CTAB)-Makroemulsion genannt. Erwartungsgemäß trat auch bei der Makroemulsion mit CTAB eine Phasentrennung in eine aufgerahmte Emulsion und eine wasserreiche Phase auf. Fotografien der unverdünnten Emulsion (a) sowie nach Verdünnung der aufgerahmten Phase mit Wasser auf 0,5-0,005 Gew.-% Ölanteil (b-d) sind in Abbildung 4.6-2 dargestellt.

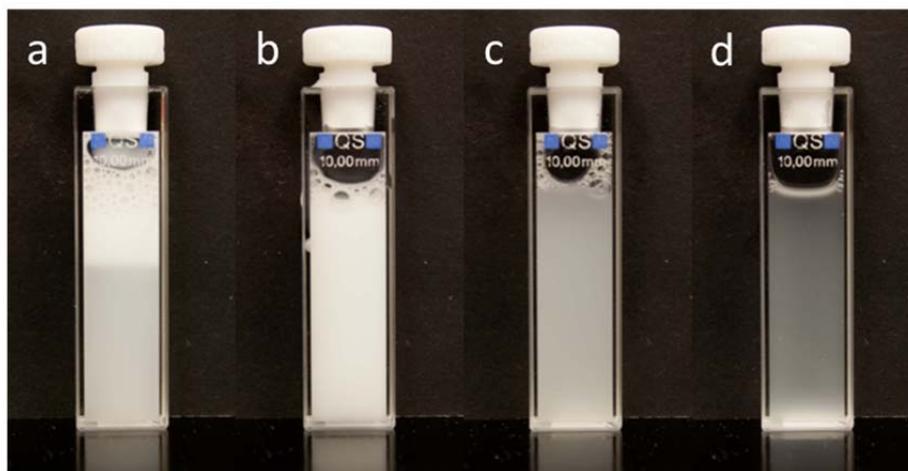


Abbildung 4.6-2: Fotografien der C₁₂EO₇ (CTAB)-Makroemulsion in unterschiedlichen Konzentrationen unmittelbar nach der Herstellung: (a) 5 Gew.-% Ölteil (unverdünnt), (b) 0,5 Gew.-%, (c) 0,05 Gew.-% und (d) 0,005 Gew.-%.

Anhand der Fotografien waren keine Unterschiede zu der C₁₂EO₇-Makroemulsion festzustellen. Alle Systeme zeigten eine mit der Ölkonzentration korrelierende Trübung, wobei bis zu einem Ölteil von 0,05 Gew.-% auch bei den verdünnten Emulsionen eine makroskopische Phasentrennung zu beobachten war.

Die Struktur der C₁₂EO₇ (CTAB)-Makroemulsion an hydrophilem Glas wurde anhand der Emulsionen mit einem Ölteil von 0,05 und 0,005 Gew.-% mit TIRF-M bestimmt. Charakteristische Bilder sowie eine schematische Darstellung der Ergebnisse sind in Abbildung 4.6-3 gezeigt.

Unabhängig vom Anteil der dispersen Phase ergaben die Messungen im grünen Spektralbereich isolierte Domänen hoher Signalintensität, wodurch auf Öltröpfen an der Oberfläche geschlossen werden kann. Der Durchmesser der Öldomänen lag im Bereich von einigen hundert Nanometern und entsprach damit den Nanotropfen der C₁₂EO₇-Makroemulsion an methyliertem Glas. Öltröpfen im Mikrometerbereich konnten nicht beobachtet werden.

Die TIRF-M-Bilder der Glasoberflächen 15 Minuten nach Kontakt mit den Emulsionen (Abbildung 4.6-3 (b, d)) zeigen für beide Konzentrationen eine Veränderung der Tropfenzahl, wobei im Falle von 0,05 Gew.-% Ölteil eine abnehmende und bei 0,005 Gew.-% eine zunehmende Adsorptionsdichte ersichtlich ist. Dies deutet auf einen zufälligen Prozess von Adsorption und Desorption hin.

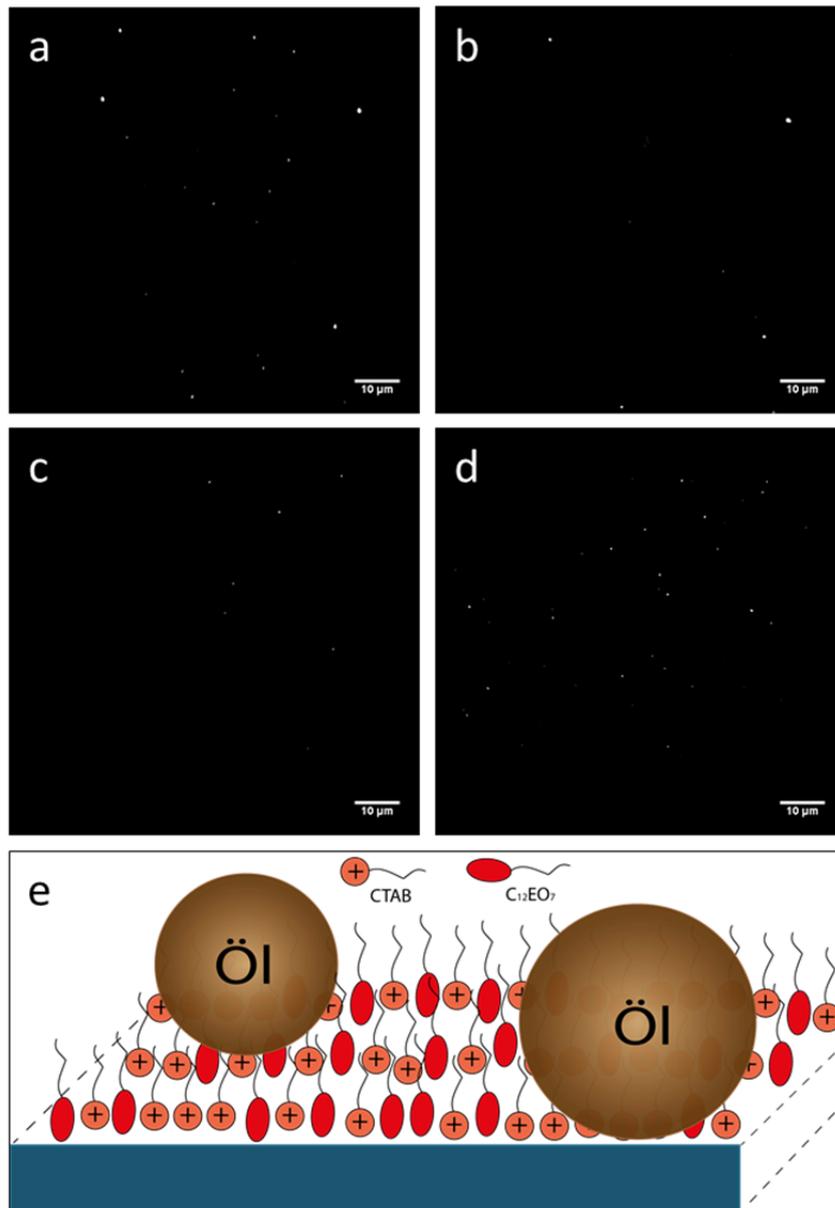


Abbildung 4.6-3: TIRF-M-Bilder der C₁₂EO₇ (CTAB)-Makroemulsion an Glas mit unterschiedlicher Ölkonzentration und zu verschiedenen Zeitpunkten nach Kontakt mit der Oberfläche. (a) Gezeigt ist die Oberfläche innerhalb 1 Minute nach Zugabe der Emulsion. Die Emulsion wurde zuvor mit Wasser auf 0,05 Gew.-% Ölkonzentration verdünnt. (b) nach 30 Minuten, (c) 0,005 Gew.-% Ölkonzentration nach 1 Minute, (d) nach 30 Minuten. Alle Bilder wurden nach Anregung von Nilrot ($c = 10 \text{ nM}$) bei 487 nm im grünen Spektralbereich aufgenommen. (e) Schematische Darstellung der Anlagerung von Öltröpfen an einer durch die Adsorption der Emulgatormoleküle (mehrheitlich CTAB) hydrophobierten Glasoberfläche.

Zusätzlich zu den Öltröpfen konnte die Bildung einer großflächigen Adsorptionsschicht durch die Emulgatoren vor allem anhand eines starken Fluoreszenzsignals im roten Spektralbereich bestätigt werden. Es kann daher angenommen werden, dass tatsächlich eine hydrophobe Tensidschicht die Adsorption von Öltröpfen aus der Lösung begünstigt indem elektrostatische Abstoßungskräfte unterdrückt und hydrophobe Wechselwirkungen eingeführt werden. Aus dem im Vergleich zur Emulsion ohne kationische Zusätze deutlich erhöhten Signal kann geschlossen werden, dass CTAB in einer solchen Schicht aufgrund der entgegengesetzten

Ladung über den Anteil an der Emulgatormischung in der Volumenphase hinaus angereichert ist. Denkbar ist auch die Ausbildung einer hydrophilen Doppelschicht durch eine weitere Adsorption von $C_{12}EO_7$ an der CTAB-Monoschicht über hydrophobe Wechselwirkungen der Alkylketten. Dies erscheint jedoch aufgrund der zu erwartenden starken Abstoßung zwischen den Ethylenoxideinheiten der Tenside (siehe Kapitel 4.5.3) zumindest lokal an den Adsorptionsplätzen der Tropfen unwahrscheinlich.

Durch den Zusatz des kationischen Tensids zu der nichtionischen Makroemulsion kann folglich die Affinität der dispersen Ölphase zur hydrophilen Glasoberfläche erhöht werden. Auch wenn die Adsorptionsdichte der Tropfen insgesamt geringer ist, als im Falle der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion an methyliertem Glas, kann auf diese Weise die Anlagerung von Emulsionstropfen an der fest/flüssig-Grenzfläche gesteuert werden.

4.6.2 PIT-Emulsion auf Basis von $C_{12}EO_4$ und CTAB

Ausgehend von der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion wurde auch ein PIT-Emulsionssystem entwickelt, das durch den Zusatz von CTAB kationische Komponenten enthält. Wie im Falle der $C_{12}EO_7$ (CTAB)-Makroemulsion betrug der Anteil an CTAB zunächst 1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtkonzentration der Emulgatoren. Fotografien des Systems sind in Abbildung 4.6-4 zusammengestellt. Im Folgenden wird die Nanoemulsion mit kationischen Zusätzen $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion genannt. Dargestellt sind Bilder der unverdünnten Emulsion (a) sowie nach Verdünnung mit Wasser auf einen Ölanteil von 2-0,02 Gew.-% (b-d).

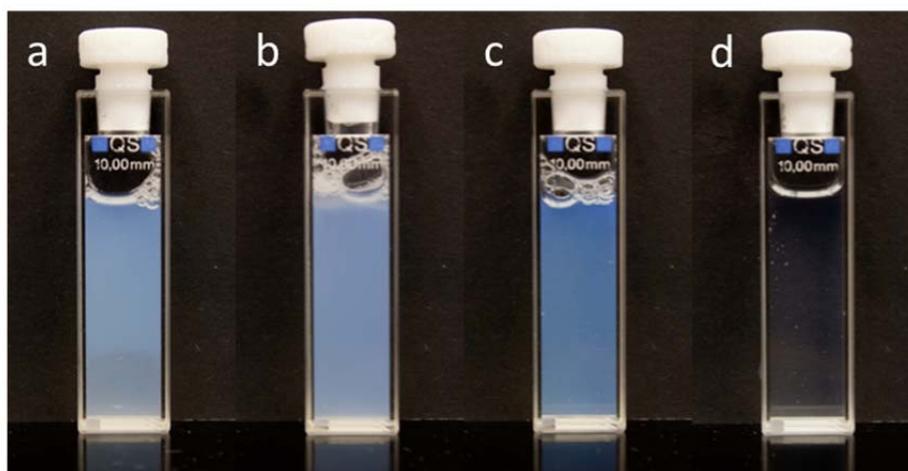


Abbildung 4.6-4: Fotografien der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion in unterschiedlichen Konzentrationen unmittelbar nach der Herstellung: (a) 20 Gew.-% Ölanteil (unverdünnt), (b) 2 Gew.-%, (c) 0,2 Gew.-% und (d) 0,02 Gew.-%. In (a) ist die Bildung einer separaten Gelphase am Boden der Emulsion sichtbar.

Die blaue Opaleszenz der Emulsionen zeigt deutlich Strukturgrößen im Nanometerbereich an. Somit ist eine Nanoemulsionsbildung nach der PIT-Methode auch unter Verwendung kleiner Mengen kationischer Emulgatoren möglich. Die Trübung des Systems ist vergleichbar mit der korrespondierenden Nanoemulsion mit SDS und damit geringer als die der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion. Folglich ist ein zu dem für SDS postulierten Einfluss auf die Tensidstrukturen innerhalb der kontinuierlichen Phase der Emulsion analoger Mechanismus denkbar. Dies beinhaltet eine Erhöhung der Krümmung in den Tensidaggregaten durch die Einlagerung der ionischen Emulgatoren und einer damit verbundenen Reduzierung der Strukturgrößen. Innerhalb der unverdünnten Emulsion bildete sich entsprechend der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion eine flüssigkristalline Gelphase mit erhöhter Dichte. Basierend auf der Textur der Emulsion kann daher davon ausgegangen werden, dass das Emulgatorsystem bestehend aus $C_{12}EO_4$, 1-Hexadecanol und kleinen Mengen eines ionischen Tensids unabhängig von der Art der Ladung insgesamt vergleichbarer Emulsionsstrukturen bildet.

4.6.3 Stabilität der Nanoemulsion

Mit steigendem Emulsionsalter war keine Änderung der Textur der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion zu beobachten. Koaleszenz der dispersen Öltröpfchen als dominanter Destabilisierungsmechanismus erscheint daher basierend auf den Beobachtungen der Emulsion unwahrscheinlich. Qualitativ ergab sich somit auch bezüglich der Emulsionsstabilität keine Veränderung durch CTAB. Eine quantitative Untersuchung der Stabilität erfolgte durch die Bestimmung der Tropfengrößen als Funktion des Emulsionsalters mittels FCS. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.6-5 gezeigt. In (a) sind die normierte Fluoreszenzkorrelationskurve von Nilrot in der Nanoemulsion unmittelbar nach der Herstellung sowie die korrespondierende Fitkurve und Residuen dargestellt. Die Anpassung der Kurven erfolgte mit Gleichung 2.4-6 und 2.4-7. Die charakteristische Zeit des exponentiellen Bunchingterms lag vergleichbar mit der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion zwischen 5 und 11 ms. Daher gelten die dort gegeben möglichen Erklärungen für die Ursache dieses Terms. Auch hier wurde wegen der Streuung der Kurven bei kurzen Korrelationszeiten auf die Berücksichtigung eines möglichen Triplettzustands verzichtet. Im Folgenden werden ausschließlich die Diffusionszeiten diskutiert.

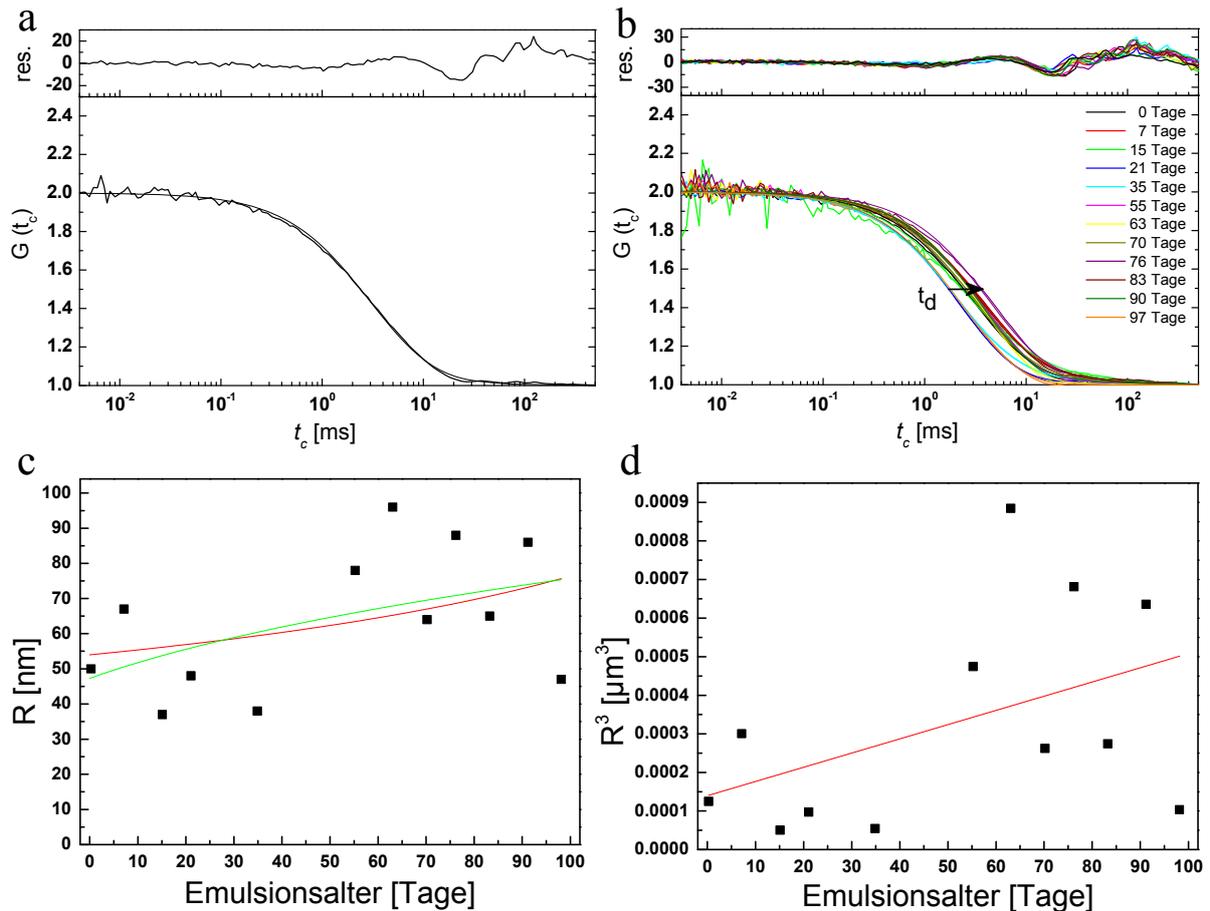


Abbildung 4.6-5: (a) Normierte Fluoreszenzkorrelationskurve von Nilrot in der C_{12}EO_4 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, CTAB)-Nanoemulsion sowie die korrespondierende Fitkurve und Residuen unmittelbar nach der Herstellung. Die Emulsion wurde mit Wasser auf 0,02 Gew.-% Ölanteil verdünnt. (b) Normierte Fluoreszenzkorrelationskurven, Fitkurven und Residuen des Systems C_{12}EO_4 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, CTAB)-Nanoemulsion /Nilrot zu verschiedenen Zeitpunkten zwischen 0–97 Tagen nach der Emulsionsherstellung zur Bestimmung der Stabilität. Der schwarze Pfeil zeigt den Trend in der Zunahme der Diffusionszeit t_d mit steigendem Emulsionsalter. (c) Entwicklung der Tropfenradien als Funktion des Emulsionsalters. Zusätzlich sind die Anpassungen der nichtlinearisierten Form der Modelle zur Koaleszenz aus Gleichung 2.2-5 (rot, $R_0 = 5,4 \cdot 10^{-8}$ m, $\omega_K = 2,4 \cdot 10^6$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) und Ostwald-Reifung aus Gleichung 2.2-7 (grün, $R_0 = 4,7 \cdot 10^{-8}$ m, $\omega_O = 3,8 \cdot 10^{-29}$ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) an die Radienentwicklung gezeigt. Durch die starke Streuung der Radien ist hier keine Unterscheidung zwischen den Destabilisierungsmechanismen möglich (Chi-Quadrat: Koaleszenz 363; Ostwald-Reifung 338). Aufgrund der Ergebnisse zur C_{12}EO_4 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$)-Nanoemulsion (Abbildung 4.3-5) und der hohen Stabilität der Emulsion kann jedoch von Ostwald-Reifung ausgegangen werden. (d) R^3 als Funktion des Emulsionsalters sowie die Anpassung von Gleichung 2.2-7 an die Daten. Die Steigung der linearen Anpassung beträgt $\omega_O = 4,3 \pm 2,6 \cdot 10^{-29}$ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ und der Ordinatenabschnitt $R_0^3 = 1 \pm 1 \cdot 10^{-22}$ m^3 .

Die Veränderung der Korrelationskurven mit ansteigendem Alter der C_{12}EO_4 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, CTAB)-Nanoemulsion zwischen 0 und 97 Tagen nach der Herstellung ist aus Abbildung 4.6-5 (b) ersichtlich. Die Kurven zeigen tendenziell eine Vergrößerung der Diffusionszeit mit steigendem Emulsionsalter. Wie bei der Nanoemulsion ohne CTAB konnte jedoch kein stetiger Anstieg der Diffusionszeit beobachtet werden. Auch hier deutet die Kurvenform bei langen Korrelationszeiten auf größere Aggregate hin. Neben den bereits für die C_{12}EO_4 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$)-Nanoemulsion gegebenen Erklärungen bezüglich unterschiedlicher Messtemperaturen und konfokaler Volumina sowie der Einflüsse des exponentiellen

Bunchingterms auf die Kurvenform, ergab sich im Falle der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion auch bei der Berechnung der hydrodynamischen Radien aus den Diffusionszeiten eine deutlich größere Streuung der Werte (Abbildung 4.6-5 (c)).

Aufgrund der Bildung des flüssigkristallinen Gels und der damit verbundenen makroskopischen Phasentrennung existierte innerhalb der Nanoemulsion keine homogene Strukturgrößenverteilung. Trotz einer Durchmischung des Systems vor der für die Messung benötigten Verdünnung mit Wasser ist es möglich, dass die gemessene Stichprobe nicht repräsentativ für die gesamte Emulsion war. Daraus würden Abweichungen von der mittleren Tropfengröße resultieren. Ein solcher Effekt könnte zusätzlich durch eine ungleichmäßige Verteilung von CTAB und damit von Strukturen unterschiedlicher Ausdehnung verstärkt werden, da CTAB wegen des geringen Anteils an der Emulsion und der im Vergleich zu C₁₂EO₄ höheren monomeren Löslichkeit nicht gleichmäßig in den Emulsionsstrukturen vorhanden sein kann. So ist die Anzahl der Tensidaggregate in der Emulsion mit der Zahl der CTAB-Moleküle vergleichbar. Trotz der Streuung der Werte ist ein klarer Trend zu erkennen, der auf Tropfenwachstum hindeutet. Der Anfangsradius betrug dabei 50 nm. Da auch Radien unter 40 nm gemessen wurden, kann insgesamt von mit der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH)-Nanoemulsion vergleichbaren Strukturgrößen ausgegangen werden. Durch die starke Streuung der Radien ist anhand deren zeitlichen Entwicklung jedoch keine Unterscheidung zwischen den Destabilisierungsmechanismen Koaleszenz und Ostwald-Reifung möglich. Aufgrund der Ergebnisse zur C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH)-Nanoemulsion (Abbildung 4.3-5) und der hohen Stabilität der Emulsion kann jedoch von Ostwald-Reifung ausgegangen werden. Die Anpassung von Gleichung 2.2-7 an die Daten liefert eine Reifungsrate von $4,3 \pm 2,6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Der Wert stimmt bis auf die geringere Genauigkeit mit der für die C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH)-Nanoemulsion gemessenen Rate ($4,5 \pm 0,8 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) überein. Die theoretische Reifungsrate ist für beide Nanoemulsionen identisch und beträgt basierend auf in Tabelle 4.3-1 dargestellten Parametern $2,0 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Damit ist das Experiment auch im Falle der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH)-Nanoemulsion in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Somit konnte kein Einfluss von CTAB auf die Stabilität der Nanoemulsion festgestellt werden, was aufgrund des geringen Anteils zu erwarten war. Die im Kapitel 4.3.3 zur Stabilität der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH)-Nanoemulsion beschriebenen Überlegungen zur möglichen Abschirmung der Tropfen gegen Koaleszenz durch lamellare Strukturen gelten daher auch für die Nanoemulsion mit CTAB.

4.6.4 Struktur und Dynamik der Adsorptionsschichten an Glas

Ziel der Entwicklung einer PIT-Emulsion mit Zusätzen von CTAB war es den Anlagerungsmechanismus an hydrophilem Glas zu beeinflussen. TIRF-M-Messungen der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion ergaben hydrophobe Domänen an der Oberfläche, die am besten durch die Adsorption von lamellaren Aggregaten erklärt werden können. Diskrete Öldomänen wurden nicht beobachtet. Vergleichbare Ergebnisse wurden zunächst auch für die $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion unmittelbar nach Kontakt mit der Glasoberfläche erzielt. Charakteristische TIRF-M-Bilder der Emulsion mit einem Ölanteil von 0,02 Gew.-% sind in Abbildung 4.6-6 dargestellt.

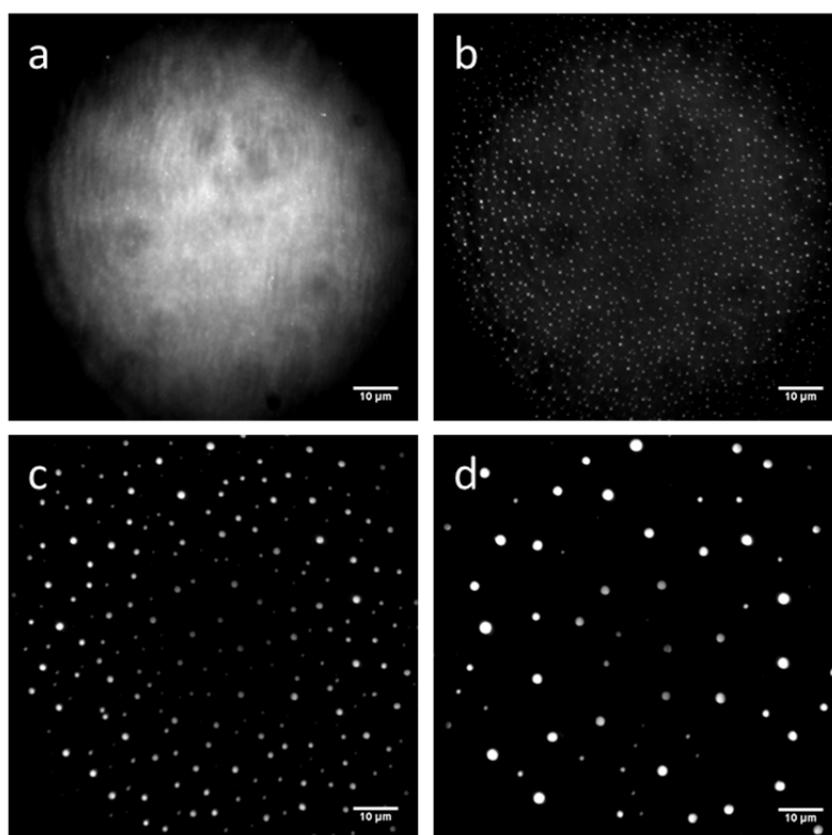


Abbildung 4.6-6: TIRF-M-Bilder der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion mit einem Ölanteil von 0,02 Gew.-% an Glas. Gezeigt ist die Oberfläche zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Zugabe der Emulsion: (a) innerhalb 1 Minute, (b) nach 5 Minuten, (c) nach 60 Minuten und (d) nach 5 Stunden. Die Bilder wurden nach Anregung von Nilrot ($c = 10$ nM) bei 487 nm im grünen Spektralbereich aufgenommen.

In (a) ist ein Bild der Oberfläche innerhalb 1 Minute nach Kontakt mit der Emulsion gezeigt, aus dem ein großflächiges Signal ersichtlich ist. Die Signalstärke war dabei höher als im Falle der rein nichtionischen Nanoemulsion, wodurch auf eine höhere Adsorptionsdichte geschlossen werden kann. Da die Fluoreszenzintensität auch im Vergleich zur wässrigen CTAB-Lösung größer war, kann die Bildung einer Schicht aus CTAB-Molekülen und die

Adsorption von lamellaren Aggregaten postuliert werden. Innerhalb weniger Minuten änderte sich die Struktur der Nanoemulsion an der Glasoberfläche jedoch drastisch. Wie in Abbildung 4.6-6 (b) zu sehen waren nach 5 Minuten im gesamten Beobachtungsfeld diskrete ölhaltige Domänen vorhanden, deren Größe bei wenigen hundert Nanometern und teilweise unterhalb der Auflösung des Mikroskops lag. Die Position der Öltröpfen im Bild der Oberfläche änderte sich nicht, sodass im Rahmen der Auflösung keine Bewegung festgestellt wurde.

Die Größe der Tropfen nahm im Zeitverlauf deutlich zu bei gleichzeitiger Reduzierung der Anzahl. Nach 60 Minuten betrug der mittlere Durchmesser der Öldomänen bereits $1\ \mu\text{m}$ (Abbildung 4.6-6 (c)). Innerhalb des gleichen Zeitraums reduzierte sich die Tropfenzahl um eine Größenordnung. Der beschriebene Wachstumsprozess setzte sich weiter fort, sodass nach 5 Stunden überwiegend Mikrotropfen vorlagen. Analog zur Destabilisierung von Emulsionen in der Volumenphase durch eine Vergrößerung der Öltröpfen sind auch im vorliegenden Fall an der Glasoberfläche zwei Mechanismen möglich: Koaleszenz und Ostwald-Reifung. Während der Aufnahme der jeweiligen Bilderserien mit einer Aufnahmedauer von 100 s wurden keine Koaleszenzvorgänge beobachtet. Aufgrund der Distanz zwischen benachbarten Tropfen und der festen Position an der Oberfläche wäre dies ohnehin nur in der Anfangsphase höherer Tropfendichte möglich gewesen. Damit ist ein Reifungsprozess der Öldomänen an der Glasoberfläche wahrscheinlich. Das großflächige und gleichmäßige Auftreten der diskreten Tropfen aus einer für TIRF-M strukturlosen Schicht teilweise innerhalb einer Bilderserie deutet dabei eher auf eine Keimbildung und damit auf einen Phasentrennungsprozess an der Feststoffoberfläche hin. Eine zusätzliche Adsorption von Öltröpfen an der Oberfläche ist aber nicht auszuschließen.

4.7 Keimbildung und Ostwald-Reifung in der Adsorptionsschicht

Aufgrund der Beobachtungen bezüglich der Bildung und des Wachstums von Öltröpfen in der C_{12}EO_4 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas wird in diesem Kapitel zunächst die LSW-Theorie^[51-52] der Keimbildung und Ostwald-Reifung in übersättigten Feststofflösungen erläutert. Anschließend erfolgt eine quantitative Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Tropfenradien im Rahmen des Modells in Abhängigkeit der Emulsionskonzentration. Um die Tropfengrößen zur Beginn des Reifungsprozesses genauer bestimmen zu können, wurde ein lokalisierungsbasierter Ansatz hochauflösender Fluoreszenzmikroskopie verwendet. Zur Aufklärung des Mechanismus der Tropfenbildung werden abschließend Ergebnisse der TIRF-M-Messungen der C_{12}EO_4 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, CTAB)-Nanoemulsion bei unterschiedlichen

CTAB-Anteilen sowie der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH)-Nanoemulsion mit einer Zugabe von CTAB und SDS nach dem PIT-Prozess diskutiert.

4.7.1 Theorie der Keimbildung und Ostwald-Reifung in übersättigten Lösungen

In übersättigten Lösungen können lokale thermische Fluktuationen in der Konzentration der gelösten Substanz zur Bildung von Keimen einer neuen Phase führen, welche zur Minimierung der Grenzflächenenergie im weiteren Verlauf der Phasentrennung anwachsen.^[51] Der Prozess der Phasentrennung kann dabei in zwei Bereiche unterteilt werden. Zunächst erfolgt das Wachstum der Keime direkt aus der übersättigten Matrix bis diese eine merkliche Größe erreicht haben und der Grad der Übersättigung nur noch sehr klein ist.^[51] Anschließend setzt Ostwald-Reifung ein, das heißt ein diffusiver Materialtransport von kleinen zu größeren Domänen oder Tropfen der neugebildeten Phase.^[49] Folglich wachsen große Partikel auf Kosten kleinerer Partikel, die sich dadurch auflösen. Dies verursacht eine Verbreiterung der Größenverteilung. Ursache für den Prozess der Ostwald-Reifung sind Unterschiede in der Löslichkeit einer in Domänen verschiedener Größe enthaltenen Substanz. Nach Thomson (Lord Kelvin)^[166] nimmt die Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase c_{eq} im Falle sphärischer Partikel gemäß Gleichung 4.7-1 mit sinkendem Radius r als Resultat der Grenzflächenspannung γ zu.

$$c_{eq}(r) = c_{eq}(\infty) e^{\frac{2\gamma V_m}{rRT}} \quad (4.7-1)$$

Hierbei sind $c_{eq}(\infty)$ die Löslichkeit in einem System mit ausschließlich planaren Grenzflächen, V_m das molare Volumen der gelösten Substanz, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. Der Exponent ist im Allgemeinen klein, sodass Gleichung 4.7-1 in einer Reihenentwicklung angenähert werden kann (Gleichung 4.7-2).^[52]

$$c_{eq}(r) = c_{eq}(\infty) + \frac{2\gamma V_m c_{eq}(\infty)}{rRT} \quad (4.7-2)$$

Die größenabhängige Löslichkeit entspricht im Gleichgewicht der lokalen Konzentration in der Umgebung der jeweiligen Domänen. Aufgrund des Löslichkeitsunterschiedes befindet sich folglich mehr Material an der Grenzfläche kleiner Domänen, sodass ein Konzentrationsgradient entsteht. Dieser wird durch den Diffusionsprozess ausgeglichen.

Mathematische Modelle für die Kinetik der Phasentrennung in der Volumenphase in der heute gültigen Form wurden von Lifshitz und Slyozov^[51] und für den Bereich der Ostwald-Reifung auch von Wagner^[52] (LSW-Theorie) unabhängig voneinander entwickelt. Zentrales Element ist, dass die Wachstumsraten durch Diffusion bestimmt werden. Dabei gilt die Theorie strikt

nur für räumlich isolierte Partikel und daher bei geringen Volumenanteilen der gebildeten Phase. Zur Berechnung des Materialflusses in die Domänen muss zunächst die Diffusionsgleichung für den stationären Fall (Gleichung 4.7-3) gelöst werden. ^[167-168]

$$\nabla^2 c(r) = 0 \quad (4.7-3)$$

Hierbei gelten die folgenden zwei Randbedingungen (Gleichung 4.7-4 und 4.7-5), wobei \bar{c} die mittlere Konzentration der gelösten Substanz in der Volumenphase darstellt.

$$c(r)|_{r=\infty} = \bar{c} \quad (4.7-4)$$

$$c(r)|_{r=R} = c_{eq}(R) \quad (4.7-5)$$

Gleichung 4.7-5 gilt unter der Voraussetzung, dass der Materialdurchtritt durch die Domänengrenze nicht gehemmt ist. Dadurch kann die Konzentration an der Grenzfläche eines Partikels mit dem Radius R mit der lokalen Gleichgewichtskonzentration $c_{eq}(R)$ gleichgesetzt werden. ^[52]

Bei dreidimensionaler Diffusion ist unter Verwendung der Randbedingungen Gleichung 4.7-6 die Lösung für Gleichung 4.7-3. ^[167-168]

$$c(r) = \bar{c} + [c_{eq}(R) - \bar{c}] \frac{R}{r} \quad (4.7-6)$$

Der gesamte Materialfluss J durch die Grenzfläche ergibt sich dann unter Einführung des Diffusionskoeffizienten D aus Gleichung 4.7-7.

$$J = 4\pi R^2 D \nabla c(r)|_{r=R} = 4\pi R D [\bar{c} - c_{eq}(R)] \quad (4.7-7)$$

Aufgrund von Massenerhaltung muss J auch der Massenzunahme der Partikel entsprechen (Gleichung 4.7-8).

$$J = \frac{1}{V_m} \frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} R^3 \right) = \frac{4\pi R^2}{V_m} \left(\frac{dR}{dt} \right) \quad (4.7-8)$$

Die gesuchte zeitliche Änderung der Domänengröße wird durch Gleichsetzen von Gleichung 4.7-7 und 4.7-8 sowie in Verbindung mit Gleichung 4.7-1 erhalten (Gleichung 4.7-9). ^[167-168]

$$\frac{dR}{dt} = V_m \frac{D}{R} [\bar{c} - c_{eq}(R)] = V_m \frac{D}{R} \left[\bar{c} - \left(c_{eq}(\infty) + \frac{2\gamma V_m c_{eq}(\infty)}{RT} \frac{1}{R} \right) \right] \quad (4.7-9)$$

Unter Einführung der Übersättigung $\Delta = \bar{c} - c_{eq}(\infty)$ und durch Zusammenfassung der systemabhängigen Parameter zu einer Konstante α lässt sich Gleichung 4.7-9 weiter vereinfachen (Gleichung 4.7-10).

$$\frac{dR}{dt} = V_m \frac{D}{R} \left[\Delta - \frac{\alpha}{R} \right] \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{2\gamma V_m c_{\text{eq}}(\infty)}{RT} \quad (4.7-10)$$

Hieraus folgt unmittelbar, dass die Größe von Partikeln, für die die lokale Konzentration an der Grenzfläche kleiner ist als die mittlere Konzentration in der Lösung, zunimmt. Im umgekehrten Fall lösen die Partikel sich auf. Damit existiert für jede Übersättigung eine kritische Domänengröße $R_c = \alpha \Delta^{-1}$, die sich im Gleichgewicht mit der Lösung befindet und daher konstant bleibt. Da der Grad der Übersättigung zeitabhängig ist, ändern sich auch die kritischen Dimensionen. Ist die Übersättigung im Verlauf der Phasentrennung bereits deutlich gesunken, sodass Ostwald-Reifung einsetzt, verläuft die zeitliche Entwicklung der kritischen Domänengröße asymptotisch. R_c kann in diesem Bereich durch den zahlengewichteten mittleren Radius $\langle R \rangle$ angenähert werden.^[52] Im Rahmen der LSW-Theorie ergibt sich dann ein lineares Wachstum der dritten Potenz des mittleren Radius der Partikel und damit die aus Kapitel 2.2 bekannte Rate der Ostwald-Reifung ω_{OR} (Gleichung 2.2-8).

$$\omega_{\text{OR}} = \frac{d\langle R \rangle^3}{dt} = \frac{8D\gamma V_m^2 c_{\text{eq}}(\infty)}{9RT} \quad (2.2-8)$$

Zusätzlich zu der konstanten Wachstumsrate sagt die LSW-Theorie in dem asymptotischen Bereich der Phasentrennung voraus, dass die Verteilungsfunktion $g(u)$ der normalisierten Partikelradien $u = R/R_c^{-1}$ eine zeitunabhängige Form annimmt (Gleichung 4.7-11).^[41] A ist ein dimensionsloser Vorfaktor.

$$g(u) = Au^2(3+u)^{\frac{7}{3}}(1,5-u)^{-\frac{11}{3}} e^{\left(\frac{-u}{1,5-u}\right)} \quad \text{für} \quad 0 < u \leq 1,5 \quad (4.7-11)$$

Im Bereich größerer Übersättigung am Anfang der Phasentrennung ist der mittlere Radius der Keime größer als der kritische Radius, sodass ein gleichmäßiges Wachstum aus der Lösung stattfindet bis die Übersättigung abgenommen und sich kritische und mittlere Dimensionen angeglichen haben. Die Entwicklung der mittleren Domänengröße lässt sich in dieser Phase des Wachstums mit Gleichung 4.7-12 beschreiben, wobei Δ_0 die Übersättigung [mol m^{-3}] und n_0 die Anzahl der Keime pro Volumenelement zu Beginn des Wachstumsprozesses darstellen.^[51]

$$\frac{d\langle R \rangle^2}{dt} = 2D \left(V_m \Delta_0 - \frac{4}{3} \pi n_0 \langle R \rangle^3 \right) \quad (4.7-12)$$

Eine schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung von $\langle R \rangle^3$ für beide Bereiche der Phasentrennung nach Lifshitz und Slyozov^[51] ist in Abbildung 4.7-1 gezeigt.

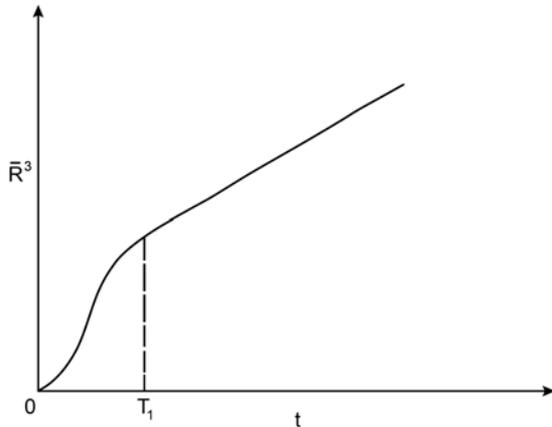


Abbildung 4.7-1: Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der dritten Potenz der mittleren Domänengröße ($\langle R \rangle^3 = \bar{R}^3$) einer sich bildenden Phase aus übersättigten Lösungen nach Lifshitz und Slyozov. ^[51] Nach einer anfänglichen Periode stärkeren Wachstums wird ab einem Zeitpunkt T_1 eine konstante Wachstumsrate erreicht. In diesem Regime erfolgt die Änderung der mittleren Domänengröße über Ostwald-Reifung und kann mittels Gleichung 2.2-7 beschrieben werden.

Obwohl die Theorie für Feststofflösungen entwickelt wurde, erfolgte eine Anwendung vor allem des Modells der konstanten Reifungsrate auch bei anderen kolloidalen Systemen wie Emulsionen. ^[48, 53, 169] In Abhängigkeit des betrachteten Systems ändert sich dabei nur die Amplitude der Rate, nicht aber die generelle zeitliche Abhängigkeit des mittleren Radius.

Aufgrund der verwendeten Lösung des Diffusionsgesetzes gilt die LSW-Theorie strikt nur für Diffusion und Wachstum im Raum (3D/3D). Im Falle eines zweidimensionalen Inselwachstums an Oberflächen (2D/2D) ergab sich nach Marqusee ^[167] jedoch ein ähnliches Resultat für die zeitliche Entwicklung der mittleren Domänengrößen im asymptotischen Bereich mit $\langle R \rangle^3 \sim t$. Für die Reifung dreidimensionaler Partikel an Oberflächen (3D/2D) existiert bisher kein umfassendes Modell. ^[170] Experimentelle Befunde ^[171-172] und Simulationen ^[173] legen aber tendenziell eine Entwicklung von $\langle R \rangle^4 \sim t$ nahe.

4.7.2 Tropfenwachstum in der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas

Zur quantitativen Beschreibung des Tropfenwachstumsprozesses der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion mit einem Ölanteil von 0,02 Gew.-% an Glas wurden die mittleren Tropfenradien als Funktion der Zeit aus der Fläche der Tropfen im zweidimensionalen TIRF-M-Bild bestimmt. Dabei wurde eine kreisförmige Projektion der Öldomänen angenommen. Für die in Abbildung 4.6-6 gezeigten Bilder ergab sich die in Abbildung 4.7-2 (a) dargestellte zeitliche Entwicklung der dritten Potenz der mittleren Tropfenradien $\langle R \rangle^3$.

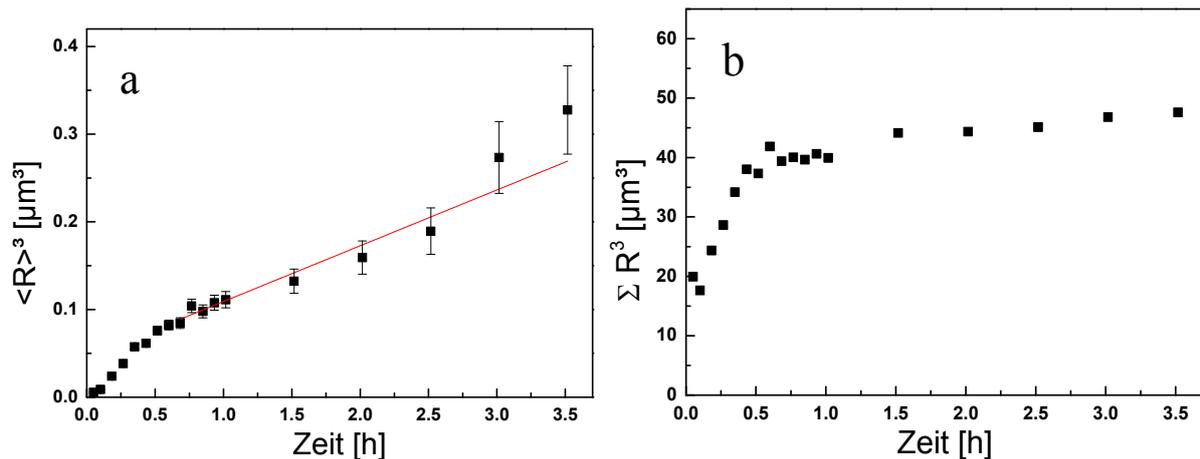


Abbildung 4.7-2: (a) Mittlerer Tropfenradius zur dritten Potenz ($\langle R \rangle^3$) als Funktion der Zeit und die Anpassung von Gleichung 2.2-7 an die Daten für die $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas bei einem Ölteil von 0,02 Gew.-%. Die Steigung der gezeigten Anpassung an $\langle R \rangle^3$ beträgt $1,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ und der Ordinatenabschnitt $\langle R \rangle_0^3 = 4,5 \pm 0,7 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3$. (b) Gesamtvolumen der Tropfen pro Beobachtungsfeld ($\sum R^3$) als Funktion der Zeit. Zur Bestimmung von R aus den TIRF-M-Bildern wurde eine Kreisform der Öldomänen angenommen.

Qualitativ entspricht der Kurvenverlauf der schematischen Darstellung in Abbildung 4.7-1 mit zwei unterschiedlichen Bereichen, wodurch auf eine Phasentrennung an der Oberfläche durch anfängliche Keimbildung und Ostwald-Reifung geschlossen werden kann. Dies setzt dichte Tensidstrukturen an der Oberfläche voraus, die mit Öl übersättigt sind und als Matrix für die neu gebildete disperse Ölphase dienen. Eine solche Übersättigung von Tensidaggregaten mit Ölmolekülen wird dabei durch die Emulgierung bei der Phaseninversionstemperatur bewirkt, welche durch eine große gegenseitige Löslichkeit von Öl, Wasser und Tensiden gekennzeichnet ist. Es ist der PIT-Methode zur Herstellung von Nanoemulsionen inhärent, dass die Strukturen nach dem Abkühlvorgang zumindest im Rahmen der Metastabilität nicht vollständig den Gleichgewichtszustand bei niedrigen Temperaturen erreichen. Auch das Gesamtvolumen der Tropfen pro Beobachtungsfeld der Kamera unterstützt die Interpretation des Wachstumsprozesses (Abbildung 4.7-2 (b)). Dieses stieg zunächst stetig an und blieb dann 30-40 Minuten nach Kontakt zwischen Oberfläche und Emulsion konstant. Da die dreidimensionale Form der Tropfen nicht bekannt ist, wurde auf einen Skalierungsfaktor verzichtet und lediglich die Summe der dritten Potenz der Tropfenradien $\sum R^3$ bestimmt. Der Zeitpunkt konstanten Ölvolumens innerhalb der Tropfen stimmt mit dem Einsetzen der konstanten Wachstumsrate von $\langle R \rangle^3$ und damit der Ostwald-Reifung überein. Gemäß der LSW-Theorie erfolgt der Materialtransport in diesem Bereich nur aus den bereits vorhandenen Tropfen, sodass sich die Gesamtmenge des Öls in den Tropfen an der Oberfläche nicht mehr ändert. Die Anpassung von Gleichung 2.2-7 an den linearen Bereich der zeitlichen Entwicklung von $\langle R \rangle^3$ lieferte gemittelt über drei unabhängige Messungen eine

Reifungsrate von $1,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Damit ist die Rate an der Glasoberfläche um 6 Größenordnungen größer als der für die Volumenphase bestimmte Wert von $4,3 \pm 2,6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Die drastische Beschleunigung der Ostwald-Reifung kann nicht durch eine Veränderung des molaren Volumens oder des Diffusionskoeffizienten verursacht werden. Dadurch kann der Unterschied in der Rate im Rahmen der LSW-Theorie auf die Löslichkeit des Öls in der kontinuierlichen Phase $c_{\text{eq}}(\infty)$ zurückgeführt werden. Die Erhöhung der Löslichkeit um einen Faktor 10^6 lässt darauf schließen, dass die Diffusion des Öls durch die tensidreiche Adsorptionsschicht erfolgt und nicht über die kontinuierliche Wasserphase der Emulsion. Je nach Ausdehnung dieses Films ist zusätzlich auch eine Abweichung von der LSW-Theorie denkbar, welche strikt nur für dreidimensionale Diffusion gilt. Aufgrund des fehlenden analytischen Modells für dreidimensionales Domänenwachstum bei zweidimensionaler Diffusion ^[170] kann die Auswirkung auf die Reifungsrate in dem vorliegenden Nanoemulsionssystem jedoch nicht abgeschätzt werden.

Neben der Bestimmung der mittleren Dimensionen der Öltropfen ist es mit TIRF-M möglich die zeitliche Entwicklung einzelner Tropfen zu verfolgen und so das Modell der kritischen Größe experimentell zu überprüfen (Abbildung 4.7-3 (a)). Es wird deutlich, dass sich Öldomänen auflösen sobald deren Radius kleiner war als der mittlere Radius. Tropfen, die über die gesamte Beobachtungszeit einen größeren Radius aufwiesen, wuchsen dagegen stetig und zeigten den asymptotischen Verlauf.

Die Verteilung der auf den jeweiligen Mittelwert normierten Tropfenradien zu verschiedenen Zeitpunkten nach Kontakt zwischen Emulsion und Oberfläche hat wie im Rahmen der LSW-Theorie vorhergesagt eine zeitunabhängige Form ab ca. 30 Minuten und damit bei Einsetzen der Ostwald-Reifung (Abbildung 4.7-3 (b)). Wie aus den TIRF-Bildern in Abbildung 4.6-6 zu erwarten ist, zeigen auch die Radienverteilungen eine abnehmende Tropfenanzahl als Konsequenz des Wachstumsprozesses. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Anzahl der Ereignisse im Falle der Radienverteilung nach 5 Minuten um einen Faktor 10 reduziert. Zusätzlich zu der deutlich größeren Tropfenzahl hat diese Verteilung eine geringere Breite, was das gleichmäßigere Keimwachstum im Anfangsstadium der Phasentrennung widerspiegelt. Es ist anzumerken, dass aufgrund der geringen Tropfengröße in diesem Bereich der Einfluss des Fehlers in der Bestimmung der Radien durch die limitierte Auflösung der optischen Mikroskopie durch Beugungsphänomene hier am Größten ist. Auch ein systematischer Fehler bei der softwarebasierten Erfassung der Projektionsfläche der Tropfen im TIRF-M-Bild fällt bei kleinen Tropfen stärker ins Gewicht. Ein solcher Effekt wird dadurch verstärkt, dass die optische Auflösung des verwendeten Mikroskops im Bereich

der Pixelgröße lag. Die Fehler bewirken eine Änderung der Form der Verteilung vor allem auf der Seite kleiner normierter Radien. Alle bestimmten Verteilungen im Bereich der Ostwald-Reifung sind jedoch deutlich breiter als die für diesen Bereich abgeleitete theoretische Verteilung nach Gleichung 4.7-11.

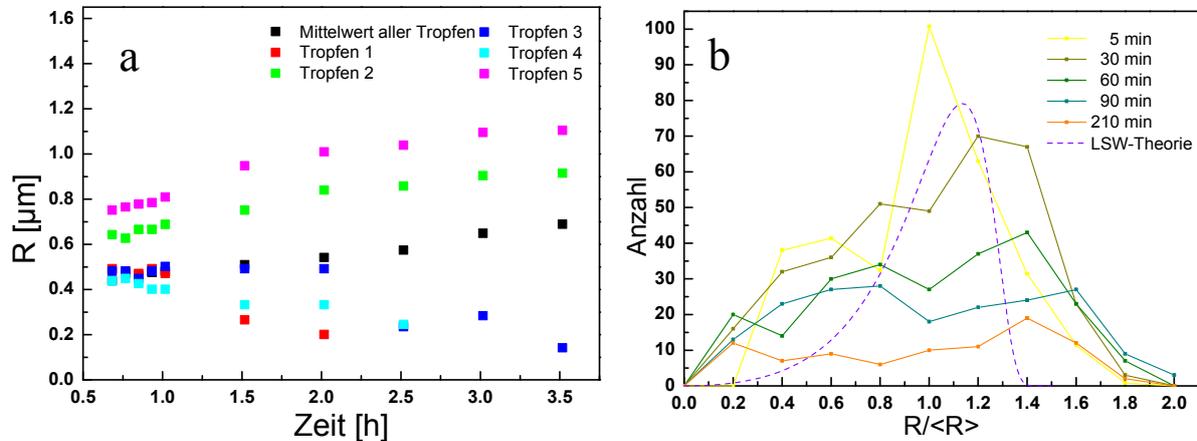


Abbildung 4.7-3: (a) Zeitliche Änderung der Radien individueller Tropfen im Vergleich zum mittleren Radius (schwarz) im Bereich der Ostwald-Reifung für die C_{12}EO_4 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas bei einem Ölanteil von 0,02 Gew.-%. (b) Verteilung der auf den jeweiligen Mittelwert normierten Radien zu verschiedenen Zeitpunkten nach Kontakt zwischen Emulsion und Oberfläche sowie der Vergleich mit der LSW-Theorie nach Gleichung 4.7-11. Dabei wurde der Skalierungsfaktor A an die Verteilung nach 30 min angepasst. A beträgt hier 940 ± 250 . Zur besseren Übersicht wurde die Anzahl der Ereignisse der Verteilung nach 5 Minuten um einen Faktor 10 reduziert. Zur Bestimmung von R aus den TIRF-M-Bildern wurde eine Kreisform der Öldomänen angenommen.

4.7.3 Lokalisierungsbasierte hochauflösende Fluoreszenzmikroskopie

Eine genauere Bestimmung der Tropfengröße der C_{12}EO_4 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas in der Anfangsphase des Reifungsprozess 5 Minuten nach Kontakt mit der Oberfläche war ohne weitere Verarbeitung der TIRF-M-Daten nicht möglich. Daher wurde ein lokalisierungsbasierter Ansatz für hochauflösende Fluoreszenzmikroskopie angewendet, mit dem Ziel die Auflösungsgrenze optischer Mikroskopie zu umgehen. Die Methode unter Verwendung von Nilrot zur selektiven Markierung von hydrophoben Domänen entspricht dem von Sharonov und Hochstrasser^[118] entwickelten PAINT-Ansatz. Die Markierung der Strukturen erfolgt im Rahmen der Methode durch Kollision mit einzelnen in der Lösung diffundierenden Fluorophoren, welche dadurch kurzzeitig immobilisiert werden. Hochaufgelöste Bilder werden dann durch wiederholte Lokalisierung einzelner Emitter in aufeinanderfolgenden Mikroskopiebildern erstellt, wobei die Punktspreizfunktion durch einen Punkt an deren Zentrum ersetzt wird. Auf diese Weise entstehen zweidimensionale Verteilungen der Fluorophorkoordinaten, deren Breite sich aus der Genauigkeit der Lokalisierung und der Ausdehnung der Strukturen zusammensetzt. Zur genaueren Ermittlung

der Öltropfengröße muss daher die Lokalisierungsgenauigkeit der Messung bekannt sein. Diese lässt sich theoretisch aus Gleichung 2.4-12 ^[120] basierend auf experimentell bestimmbar Parametern berechnen (Kapitel 2.4.4). Hierfür ist zunächst eine Kalibrierung des Mikroskops nötig, um festzustellen ob die theoretische Genauigkeit mit dem bestehenden Aufbau erzielbar ist. Die Breite der Punktverteilungen der Lokalisierung einzelner immobilisierter Fluorophore sollte nur von der Lokalisierungsgenauigkeit abhängen. Da konventionelle Fluorophore nicht direkt an Oberflächen fixiert werden können, wurde in dieser Arbeit ein mit dem Farbstoff Alexa 488 markiertes Biomolekül bestehend aus zwei überkreuzten DNA-Doppelsträngen verwendet. Eine schematische Darstellung der sogenannten Holliday-Junction sowie die für die Hybridisierung der Struktur verwendeten Oligonukleotide sind in Abbildung 4.7-4 gezeigt. Die Immobilisierung erfolgte durch die Anbindung an eine mit NeutrAvidin modifizierte Glasoberfläche über ein Biotin-Molekül an der DNA. Dies wird durch die starke Wechselwirkung zwischen Biotin und NeutrAvidin ermöglicht. ^[174] Die gezeigte Holliday-Junction ist eine geringfügige Abwandlung der von S. Marawske ^[124] für Fluoreszenzspektroskopie an Einzelmolekülen verwendeten Struktur. Neben dem Einsatz von nur einem Fluorophor wurde die Holliday-Junction in dieser Arbeit vor allem bezüglich der Position des Biotin-Ankers verändert. Dieser befand sich am gleichen Ende des Biomoleküls wie der Farbstoff, um die Auswirkungen der Bewegung des freien Endes der Holliday-Junction auf die Lokalisierung der Farbstoffposition zu minimieren.

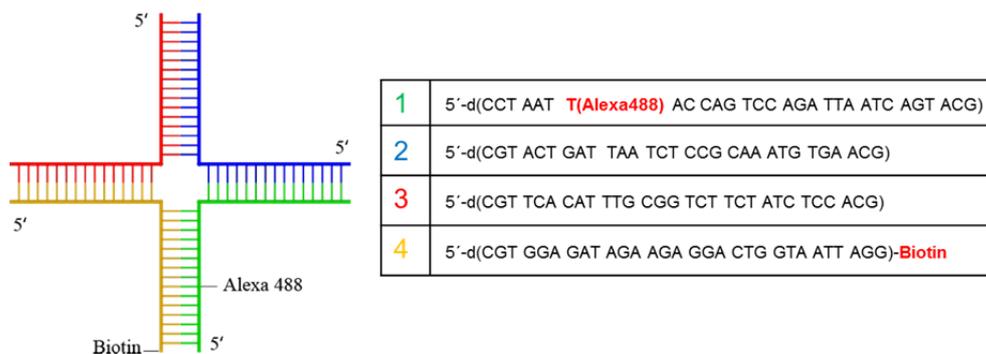


Abbildung 4.7-4: Schematische Darstellung der mit Alexa 488 und Biotin modifizierten Holliday-Junction sowie die Sequenzen der einzelnen Oligonukleotide, die für die Hybridisierung der Struktur verwendet wurden.

Die TIRF-M-Messungen der fluoreszenzmarkierten Holliday-Junction wurden an Luft durchgeführt. Die Lokalisierung der einzelnen Fluorophore innerhalb der beugungsbegrenzten Bilder erfolgte mit der von S. Marawske ^[124] entwickelten Software Analecta durch Bestimmung des Zentrums einer an die Punktspreizfunktion der Emitter angepassten zweidimensionalen Gauß-Funktion (Gleichung 2.4-11). Wiederholte Lokalisierung derselben Fluorophore in aufeinanderfolgenden TIRF-M-Bildern einer kinetischen Serie ergaben die für

die Bestimmung der Lokalisierungsgenauigkeit benötigten Verteilungen der Farbstoffkoordinaten. Die Breite dieser Punktverteilung jedes detektierten Farbstoffmoleküls, welche als Maß für die Genauigkeit der Positionsbestimmung gilt^[175], ist in Abbildung 4.7-5 als Histogramm dargestellt. Dies lässt sich durch eine Gauß-Funktion beschreiben, deren Mittelwert bei $12,5 \pm 0,3$ nm liegt.

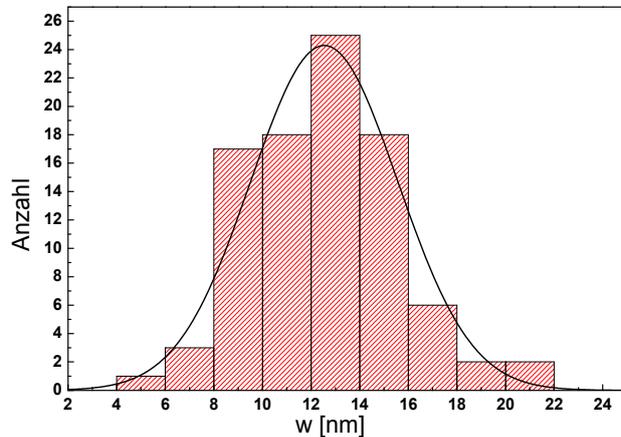


Abbildung 4.7-5: Histogramm der Breite (w) der Punktverteilungen nach Lokalisierung der fluoreszenzmarkierten Holliday-Junction. Die Anpassung einer Gauß-Funktion an das Histogramm ergibt einen Mittelwert von $12,5 \pm 0,3$ nm. Dies entspricht der für diese Messungen gemäß Gleichung 2.4-12 erwarteten Lokalisierungsgenauigkeit von 12 nm.

Der Wert entspricht der nach Gleichung 2.4-12 auf Basis der experimentell bestimmten Photonenzahl (2500 Fluoreszenzphotonen und 200 Hintergrundphotonen pro Frame bei einer Framelänge von 200 ms) berechneten theoretischen Lokalisierungsgenauigkeit von 12 nm. Folglich kann ein zusätzlicher Einfluss durch Bewegungen des Mikroskopaufbaus auf die Bestimmung der Farbstoffkoordinaten und damit die Auflösung der Methode ausgeschlossen werden, sodass in komplexeren Systemen wie bei der Lokalisierung von Nilrot in den Tropfen der Nanoemulsion die berechnete Lokalisierungsgenauigkeit verwendet werden kann.

Zur genaueren Ermittlung der Tropfengröße der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion wurden die Einzelbilder des in Abbildung 4.6-6 (b) gezeigten TIRF-M Bildes analog zu den Messungen der Holliday-Junction ausgewertet. Die Breite der Punktverteilungen nach der Lokalisierung von Nilrot innerhalb der Öldomänen ist aus Abbildung 4.7-6 ersichtlich.

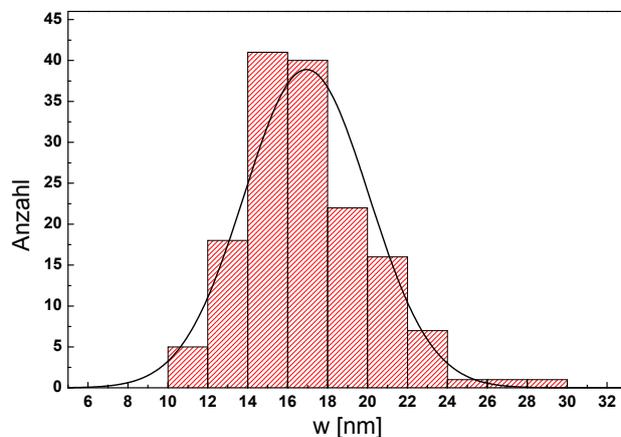


Abbildung 4.7-6: Histogramm der Breite (w) der Punktverteilungen nach Lokalisierung von Nilrot in Öltropfen der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion mit einem Ölanteil von 0,02 Gew.-% an Glas 5 Minuten nach Kontakt mit der Oberfläche. Die Anpassung einer Gauß-Funktion an das Histogramm ergibt einen Mittelwert von $16,9 \pm 0,02$ nm. Trotz der räumlichen Ausdehnung der Öldomänen entspricht der Wert annähernd der erwarteten Lokalisierungsgenauigkeit für einzelne immobilisierte Emitter von 13 nm. Dies deutet auf die Lokalisierung einer mittleren Position von mehreren Farbstoffen hin.

Die Anpassung einer Gauß-Funktion an das Histogramm lieferte einen Mittelwert von $16,9 \pm 0,02$ nm. Auch im Falle der Nanoemulsion entspricht der Wert annähernd der theoretischen Lokalisierungsgenauigkeit von 13 nm (2300 Fluoreszenzphotonen und 140 Hintergrundphotonen pro Frame bei einer Framelänge von 100 ms). Die Verbreiterung von ca. 4 nm ist dabei zu gering, um die gesamte Ausdehnung der Öltröpfen zu beschreiben. Dies deutet darauf hin, dass sich im Zeitrahmen der Aufnahme eines Einzelbildes der in Abbildung 4.6-6 (b) gezeigten kinetischen Serie mehrere Farbstoffmoleküle im Inneren der Tropfen befanden.

Denkbar wäre auch ein einzelnes, schnell diffundierendes Farbstoffmolekül, wobei dies aufgrund der Intensität des detektierten Fluoreszenzsignals unwahrscheinlich erscheint. Ein Vergleich der relativen Signalstärken von Alexa 488 und Nilrot ergab mindestens 20 Nilrotmoleküle pro bei der Auswertung berücksichtigten Fluoreszenzevent. Durch die erhöhte Anzahl an Fluorophoren überlagerte sich die Punktspreizfunktion der Emitter im Mikroskopiebild und es konnte lediglich eine mittlere Position der Farbstoffe bestimmt werden. Innerhalb eines Frames konnte keine Bewegung der Tropfen festgestellt werden. Die über die Lokalisierungsgenauigkeit hinausgehende Verbreiterung der Punktverteilungen entspricht dann einer geringfügigen Streuung dieser mittleren Positionen. Unterstützt wird diese Interpretation durch eine im Vergleich zu den Messungen der einzelnen Fluorophore an den Biomolekülen verbreiterten Gauß-Anpassung an das beugungsbegrenzte TIRF-M-Bild im Rahmen der Lokalisierung. In Abbildung 4.7-7 (a) und (b) ist jeweils die Breite der Gauß-Anpassung σ der Messungen der Holliday-Junction sowie der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion gezeigt. Im Falle der Holliday-Junction entspricht σ aufgrund der isolierten Farbstoffmoleküle näherungsweise der Punktspreizfunktion des Mikroskops. Die Mittelwerte der Histogramme betragen 170 (a) bzw. 210 nm (b), was einer Verbreiterung von 40 nm entspricht. Eine solche Verbreiterung der für die Beschreibung des TIRF-M-Bildes der Öldomänen verwendeten zweidimensionalen Gauß-Funktion kann durch Überlagerung der Punktspreizfunktionen mehrerer, räumlich getrennter Emitter verursacht werden. Dies ist gleichzusetzen mit Farbstoffmolekülen an unterschiedlichen Positionen innerhalb der Öltröpfen während der Aufnahme der Einzelbilder. Eine schematische Darstellung der Situation befindet sich in Abbildung 4.7-7 (c). Dabei wird der Querschnitt der Punktspreizfunktion einzelner Nilrot-Moleküle durch eindimensionale Gauß-Funktionen (rot, grün, blau) gleicher Breite beschrieben, deren Zentren räumlich getrennt sind. Die Summierung der Emission der Fluorophore auf dem Kamera-Sensor bewirkt dann die Verbreiterung des Bildes (schwarze Gaußfunktion). Anhand eines einfachen Modells kann

daraus die Tropfengröße abgeschätzt werden. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich während der Messung Farbstoffmoleküle auch an den Rändern der Tropfen befanden und somit die Distanz zwischen den Punktspreizfunktionen mit dem größten Abstand zueinander (wie rot und blau in Abbildung 4.7-7 (c)) als Maß für den Durchmesser der Öltropfen gelten kann.

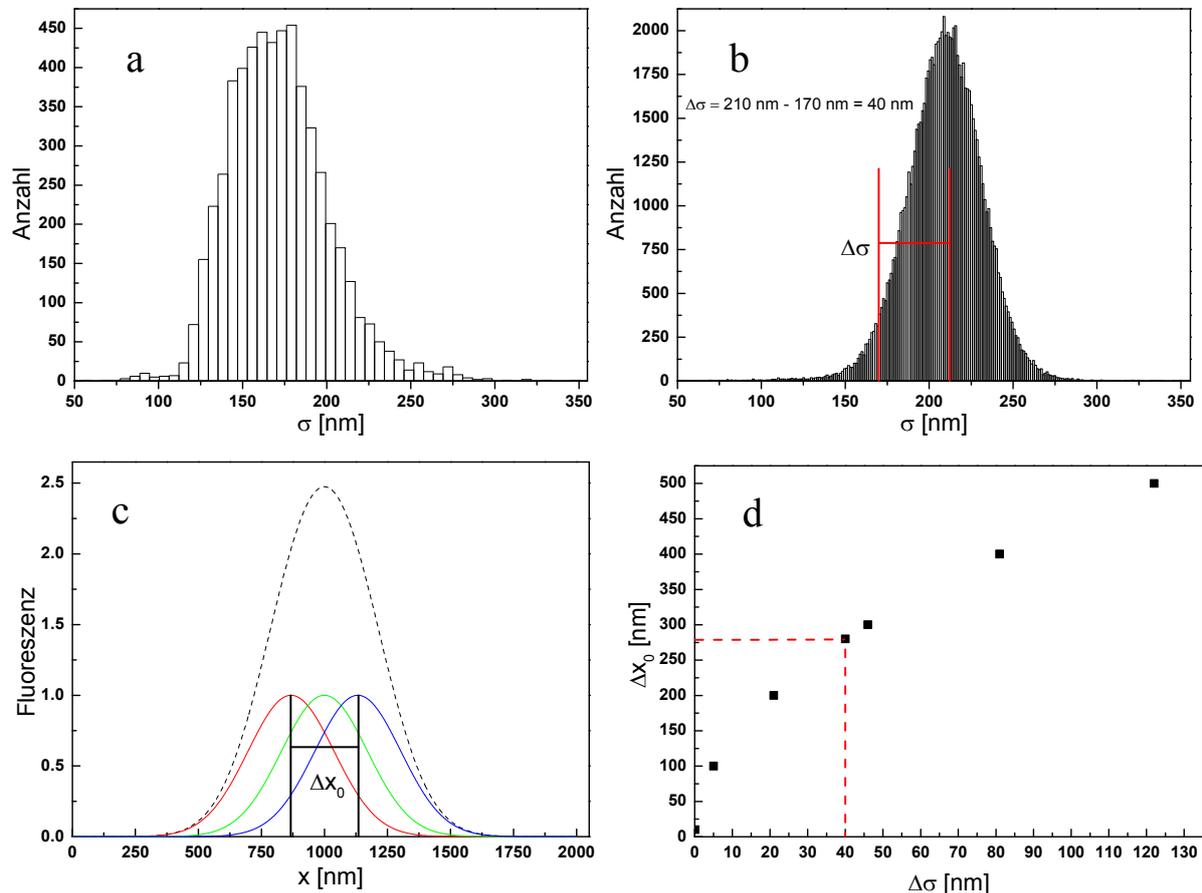


Abbildung 4.7-7: σ der Gauß-Anpassung an die Punktspreizfunktionen der Fluoreszenzemitter im TIRF-M-Bild der (a) Holliday Junction (Mittelwert: 170 nm) und (b) der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion mit einem Ölteil von 0,02 Gew.-% an Glas 5 Minuten nach Kontakt mit der Oberfläche (Mittelwert: 210 nm). (c) Schematische Darstellung der Verbreiterung der Gauß-Anpassung durch Überlagerung der gaußförmig angenäherten Punktspreizfunktionen mehrerer Emittier im Fluoreszenzbild der Emulsion. (d) Simulierte Verbreiterung der Gauß-Anpassung ($\Delta\sigma$) bei unterschiedlichen Abständen (Δx_0) der Zentren der äußeren Punktspreizfunktionen. Δx_0 dient als grobes Maß für die Größe der Öldomänen. Bei einer gemessenen Verbreiterung von 40 nm ergibt dies für das gezeigte System einen genäherten Tropfendurchmesser von 280 nm (rote Markierung).

Zur Simulation des Fluoreszenzbildes wurden zunächst einzelne Gauß-Funktionen ($\sigma = 170$ nm) mit einem festen Abstand der Zentren Δx_0 als Maß für die Objektbreite aufsummiert. Die Summenfunktion wurde dann analog zur Vorgehensweise bei der Lokalisierung der Farbstoffpositionen an eine weitere Gauß-Funktion angepasst, um die durch die unterschiedliche Position der Zentren verursachte Verbreiterung $\Delta\sigma = \sigma_{\text{Summe}} - 170$ nm bestimmen zu können. Dies wurde für verschiedene Abstände von 10 bis 500 nm

durchgeführt, sodass sich der in Abbildung 4.7-7 (d) dargestellte Verlauf von Δx_0 gegen $\Delta\sigma$ ergab.

Der Abstand zwischen den Zentren (Durchmesser), der die gemessene Verbreiterung von 40 nm bewirkte, betrug 280 nm. Der auf diese Weise abgeschätzte Tropfendurchmesser lag damit 25 % unterhalb der mittleren Größe aus dem beugungsbegrenzten TIRM-M-Bild von 360 nm. Dies deutet darauf hin, dass die tatsächliche Tropfengröße geringer ist als das Beugungslimit. Da für die Anwendung des PAINT-Ansatzes zur Tropfengrößenbestimmung die Farbstoffmenge innerhalb eines Öltropfens zu jedem Zeitpunkt auf 1 Molekül pro Bildintegrationszeit (Frame) reduziert werden müsste, ist eine genauere Bestimmung der Tropfendurchmesser aufgrund des im vorliegenden Fall zu geringen Fluoreszenzsignals eines einzelnen Nilrot-Moleküls unter diesen Messbedingungen jedoch nicht möglich.

4.7.4 Einfluss der Emulsionskonzentration

Zur weiteren Untersuchung des Mechanismus der Phasentrennung der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas wurde die Konzentration der Emulsion variiert. Dafür wurde zunächst eine weitere Verdünnung mit Wasser auf einen Ölanteil von 0,002 Gew.-% vorgenommen. Charakteristische TIRF-M-Bilder dieses Systems an Glas innerhalb 1 Minute nach Kontakt mit der Oberfläche sowie nach 60 Minuten sind in Abbildung 4.7-8 dargestellt.

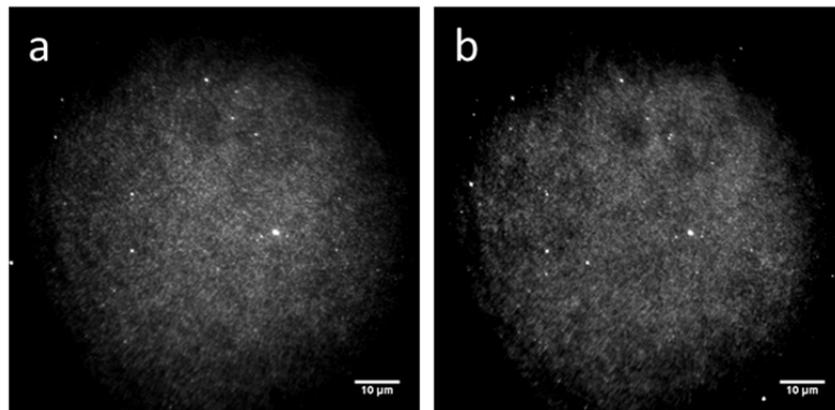


Abbildung 4.7-8: TIRF-M-Bilder der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion mit einem Ölanteil von 0,002 Gew.-% an Glas. Gezeigt ist die Oberfläche zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Zugabe der Emulsion: (a) innerhalb 1 Minute, (b) nach 60 Minuten. Die Bilder wurden nach Anregung von Nilrot ($c = 2$ nM) bei 487 nm im grünen Spektralbereich aufgenommen.

Die Bilder zeigen unabhängig vom Messzeitpunkt ein großflächiges Signal sowie vereinzelt isolierte Strukturen, was auch bei diesem Ölanteil auf die Bildung einer Adsorptionsschicht durch die Emulgatoren hindeutet. Da die Signalstärke der Schicht jedoch niedriger war als im Falle der Nanoemulsion mit einem Ölanteil von 0,02 Gew.-%, kann auf eine geringere Dichte

und damit erwartungsgemäß auf eine konzentrationsabhängige Adsorption der Tenside geschlossen werden. Aufgrund der Helligkeit im grünen Spektralbereich können die isolierten Strukturen Öltröpfen zugeschrieben werden. Da sich deren Anzahl mit der Zeit leicht erhöhte und zum Teil auch die Position veränderte, ist ein Adsorptions- und Desorptionsmechanismus wahrscheinlich. Dies wird durch die geringe Zahl der Tropfen unterstützt, wodurch das Verhalten an der Oberfläche eher mit der $C_{12}EO_7$ (CTAB)-Makroemulsion (Abbildung 4.6-3) vergleichbar ist. Es kann daher ein ähnlicher Mechanismus postuliert werden, bei dem die Adsorption von Öltröpfen durch die Bildung einer hydrophoben Emulgatorschicht mehrheitlich durch das kationische CTAB erleichtert wird. In Verbindung mit der geringeren Affinität von Nilrot zur Oberfläche sowie dem Ausbleiben eines Keimbildungs- und Reifungsprozesses deutet dies darauf hin, dass keine signifikante Adsorption ölhaltiger lamellarer Tensidstrukturen erfolgte. Als Ursache hierfür ist die geringe Tensidkonzentration von $20 \mu\text{M}$ zu nennen, welche unterhalb der CMC der Hauptkomponente $C_{12}EO_4$ von $65 \mu\text{M}$ ^[176] lag.

Nach weiterer Verdünnung mit Wasser auf einen Ölteil von 0,0002 Gew.-% wurden lediglich isolierte Farbstoffmoleküle im roten Spektralbereich detektiert. Die TIRF-M-Bilder waren dabei grundsätzlich mit denen der wässrigen $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Lösung (Abbildung 4.5-1) vergleichbar, mit einer geringeren Dichte der Fluorophore, was auf einen schwindenden Einfluss von CTAB auf die Adsorptionsstruktur schließen lässt. Bei dieser hohen Verdünnung betrug die Konzentration des kationischen Tensids lediglich 20 nM. Ohne Anreicherung an der Glasoberfläche wäre bei einem Ölteil von 0,0002 Gew.-% auch die Anzahl der Tropfen zur gering, um die Oberfläche deutlich sichtbar zu belegen. Ein Grenzflächenüberschuss der Öltröpfen von 0 würde bei einer Tropfengröße von 100 nm nur noch ca. 4 Tropfen pro Beobachtungsfeld der TIRF-M bedeuten.

Eine Erhöhung der Emulsionskonzentration auf 0,2 und 2 Gew.-% Ölteil führte dagegen zu einer Beschleunigung der Tropfenbildung. Dies ist aus den TIRF-M-Bilder der Nanoemulsionen an Glas innerhalb 1 Minute und 3 Stunden nach Kontakt mit der Oberfläche aus der Abbildung 4.7-9 ersichtlich. Unabhängig von der Konzentration ergaben sich vergleichbare Strukturen der Öldomänen an der Oberfläche. Die Bilder beider Systeme unmittelbar nach Kontakt mit der Glasoberfläche zeigen Öltröpfen mit einer mittleren Größe von 500-600 nm, wobei deren Gestalt sichtbar von einer Kugelform abwich. Diese Größe wurde im Falle der korrespondierenden Nanoemulsion mit einem Ölteil von 0,02 Gew.-% erst nach 40 Minuten erreicht. Analog zu den größeren Dimensionen war die Anzahl eine Größenordnung geringer und lag im Mittel bei ca. 200-300 Tropfen. Zudem wurde zum Teil

in den TIRF-M-Bilderserien nach 1 Minute noch vereinzelt Koaleszenz zwischen benachbarten Tropfen beobachtet. Daraus kann auf einen schnelleren Phasentrennungsprozess zumindest in der ersten Phase geschlossen werden.

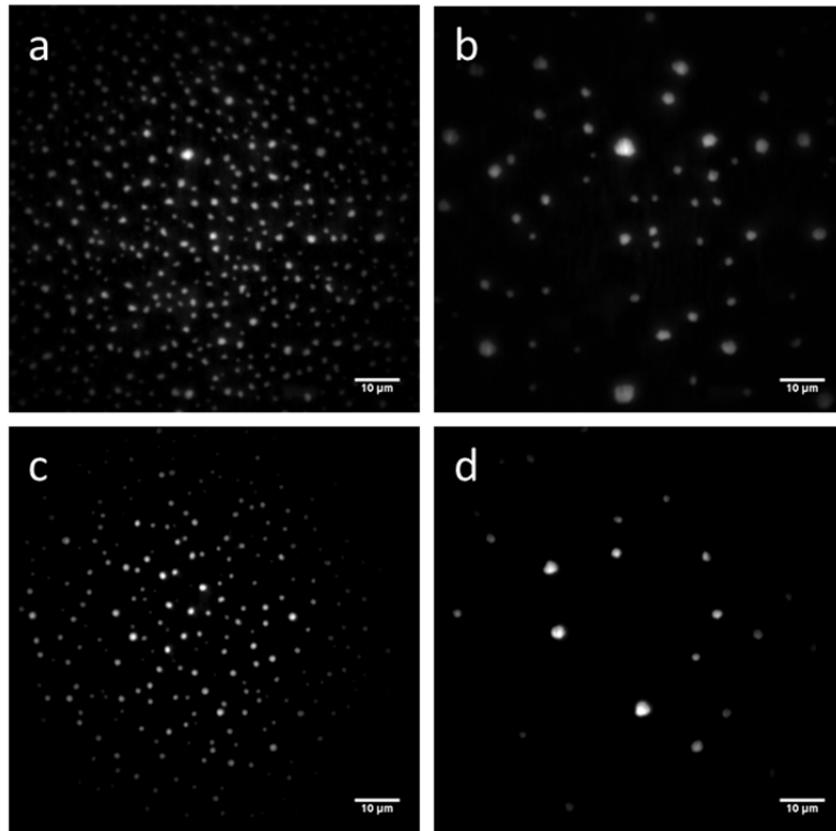


Abbildung 4.7-9: TIRF-M-Bilder der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas mit unterschiedlicher Ölkonzentration und zu verschiedenen Zeitpunkten nach Kontakt mit der Oberfläche. (a) Gezeigt ist die Oberfläche innerhalb 1 Minute nach Zugabe der Emulsion. Die Emulsion wurde zuvor mit Wasser auf 0,2 Gew.-% Ölanteil verdünnt. (b) nach 3 Stunden, (c) 2 Gew.-% Ölanteil nach 1 Minute, (d) nach 3 Stunden. Alle Bilder wurden nach Anregung von Nilrot (0,2 %: $c = 10$ nM, 2 %: $c = 30$ nM) bei 487 nm im grünen Spektralbereich aufgenommen.

Dies wird durch die zeitliche Entwicklung der dritten Potenz der mittleren Tropfenradien $\langle R \rangle^3$ bestätigt, welche für beide Konzentrationen einen deutlich kürzeren Anfangsbereich stärkeren Wachstums zeigt. Gemäß Abbildung 4.7-10 (a) begann der lineare Bereich der Ostwald-Reifung bereits nach 10-15 Minuten. Das Gesamtvolumen der Tropfen $\sum R^3$ blieb im Rahmen der Messgenauigkeit konstant (Abbildung 4.7-10 (b)), was das schnelle Einsetzen der Ostwald-Reifung widerspiegelt. Abweichungen in den gezeigten Volumina der unterschiedlichen Emulsionskonzentrationen sind in der Größenordnung der Schwankungen unabhängiger Messungen bei gleichem Ölanteil ($50-200 \mu\text{m}^3$ bei 0,2 Gew.-% und $20-60 \mu\text{m}^3$ bei 2 Gew.-% Ölanteil, siehe Abbildung 6.2-2 und Abbildung 6.2-3 im Anhang) und sind möglicherweise auf eine Inhomogenität der Oberflächen zurückzuführen.

Die Anpassungen von Gleichung 2.2-7 an $\langle R \rangle^3$ ergaben gemittelt über neun (0,2 Gew.-%) bzw. sieben (2 Gew.-%) unabhängige Messungen (siehe Kapitel 6.2 im Anhang) Reifungsraten von $0,9 \pm 0,2 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ sowie $1,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ und damit im Vergleich zu der Nanoemulsion mit einem Ölteil von 0,02 Gew.-% um ca. einen Faktor 5 größere Werte.

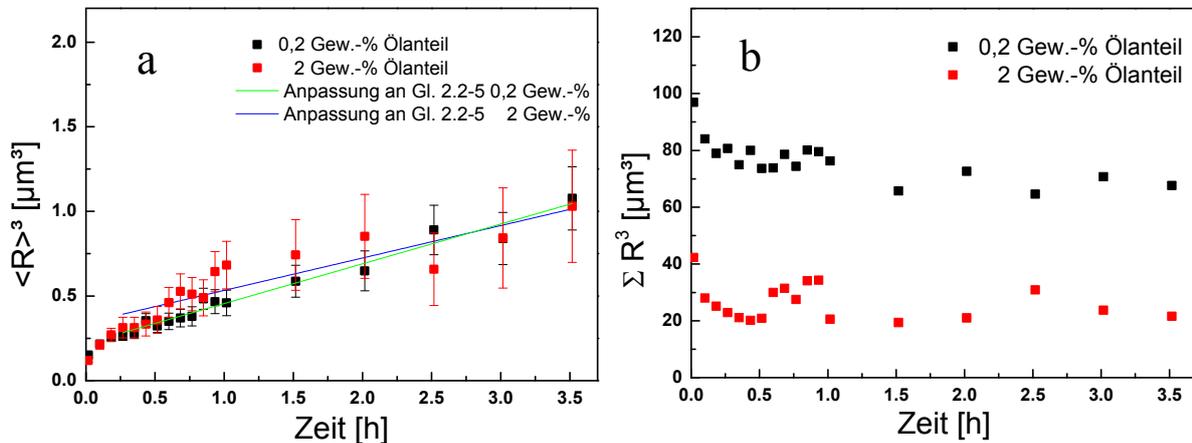


Abbildung 4.7-10: (a) Mittlerer Tropfenradius zur dritten Potenz ($\langle R \rangle^3$), die Anpassung von Gleichung 2.2-7 an die Daten sowie (b) das Gesamtvolumen der Tropfen pro Beobachtungsfeld ($\sum R^3$) als Funktion der Zeit für die $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas bei einem Ölteil von 0,2 und 2 Gew.-%. Zur Bestimmung von R aus den TIRF-M-Bildern wurde eine Kreisform der Öldomänen angenommen. Die Parameter der Anpassungen an $\langle R \rangle^3$ betragen $\omega_0 = 6,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ und $\langle R \rangle_0^3 = 2,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3$ (0,2 Gew.-%) bzw. $\omega_0 = 5,3 \pm 0,7 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ und $\langle R \rangle_0^3 = 3,4 \pm 0,4 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3$ (2 Gew.-%). Abweichungen in den Volumina der unterschiedlichen Emulsionskonzentrationen in (b) sind in der Größenordnung der Schwankungen unabhängiger Messungen bei gleichem Ölteil (siehe Abbildung 6.2-2 und Abbildung 6.2-3 im Anhang).

Die Rate wird bei konstantem molarem Volumen nur durch die Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase sowie den Diffusionskoeffizienten des Öls bestimmt. Es kann spekuliert werden, dass eine höhere Konzentration der Emulsion und damit auch der Tensidaggregate zu einer dichteren Adsorption lamellarer Strukturen an der Oberfläche führt. Die dadurch erhöhte lokale Emulgatorkonzentration könnte zu einer höheren Öllöslichkeit innerhalb des Grenzflächenfilms führen, woraus im Rahmen des Modells eine erhöhte Rate der Ostwald-Reifung resultieren würde.

In Abbildung 4.7-11 sind zusammenfassend Anfangsradien, Tropfenanzahl und Reifungsraten der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion als Funktion des Ölteils von 0,02-2 Gew.-% dargestellt. Die Anfangsradien stellen die Radien der Tropfen im ersten TIRF-M-Bild einer Messreihe dar. Die Änderung der Größen verläuft in allen Fällen asymptotisch, sodass die Werte ab einem Ölteil von 0,2 Gew.-% bereits nahezu konstant sind. Wie im Rahmen der Wachstumstheorie zu erwarten ist korrespondiert dabei ein geringer Anfangsradius mit einer hohen Anfangstropfenzahl sowie zusätzlich auch mit einer geringeren Reifungsrate im zweiten Bereich der Phasentrennung.

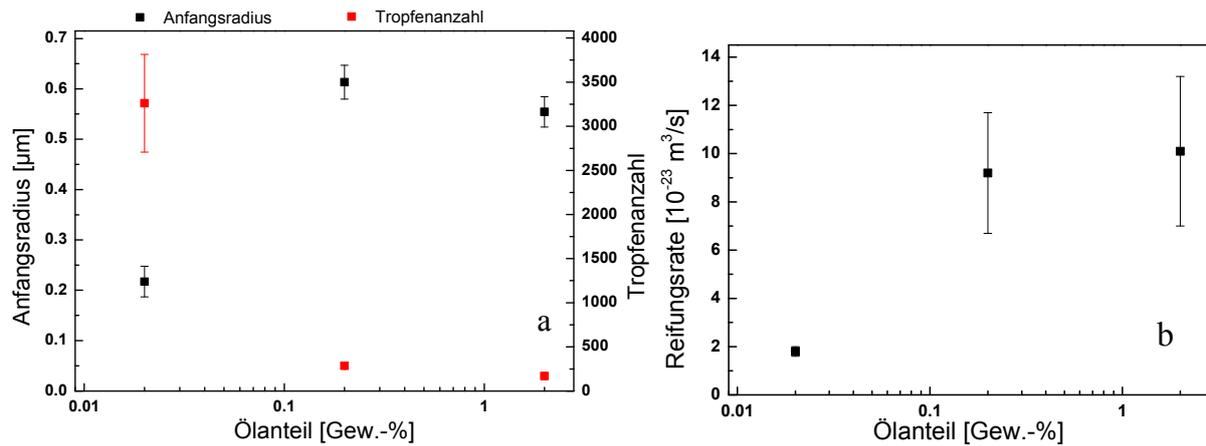


Abbildung 4.7-11: (a) Anfangsradien, Tropfenanzahl und (b) Reifungsraten der $C_{12}EO_4$ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion an Glas in Abhängigkeit des Ölteils. Die Fehlerbalken stellen den Standardfehler des Mittelwerts dar.

4.7.5 Einfluss des CTAB-Anteils in der Emulgatormischung

Aufgrund des deutlich unterschiedlichen Verhaltens der $C_{12}EO_4$ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion an der Glasoberfläche im Vergleich zu der korrespondierenden Emulsion ohne CTAB kann trotz der geringen Menge von 1 Gew.-% bezogen auf den Gesamtemulgatoranteil von einem großen Einfluss des kationischen Tensids ausgegangen werden. Eine Variation des CTAB-Anteils bei gleichbleibender Gesamtemulgatorkonzentration sollte daher weitere Erkenntnisse über den Mechanismus der Tropfenbildung an der Glasoberfläche liefern.

In einem ersten Schritt wurde untersucht, inwieweit eine Herstellung von Nanoemulsionen nach der PIT-Methode mit erhöhten Konzentrationen des kationischen Emulgators möglich ist. Bereits ab einem Anteil von 4 Gew.-% bezogen auf den Gesamtemulgatoranteil bildete sich anstelle einer opaleszenten Nanoemulsion am Ende des PIT-Prozesses ein trübes Gel, sodass 3 Gew.-% die obere verwendete Grenze darstellte. Fotografien der $C_{12}EO_4$ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion mit ansteigenden CTAB-Anteilen von 0,5-3 Gew.-% und der $C_{12}EO_4$ (C₁₆H₃₃OH)-Nanoemulsion sind in Abbildung 4.7-12 ersichtlich. Die Emulsion mit dem geringsten Anteil an CTAB verhielt sich analog der nichtionischen Emulsion ohne kationische Zusätze und wies eine deutliche Trübung bei schwacher Opaleszenz auf. Folglich war die CTAB-Konzentration zu gering um einen sichtbaren Einfluss auf die Aggregationsstruktur der Tenside innerhalb der kontinuierlichen Phase der Nanoemulsion auszuüben. Zwischen 1 und 2 Gew.-% CTAB war kein Unterschied in der Textur der Emulsion zu erkennen. Alle Systeme zeigten starke bläuliche Opaleszenz sowie die Bildung einer separaten flüssigkristallinen Gelphase höherer Dichte, welche aus der Wechselwirkung

der Tenside mit 1-Hexadecanol resultiert. ^[133-135] Bei 3 Gew.-% CTAB bildete sich zunächst eine trübe Emulsion mit leicht erhöhter Viskosität. Einige Stunden nach Durchführung des PIT-Prozesses lag jedoch ein hochviskoses, nanostrukturiertes Gel vor, was auf eine langsame Gelbildungskinetik hindeutet. Die Textur der Emulsion sowie die leichte Doppelbrechung waren dabei mit der $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion vergleichbar. Für dieses System wurde auf die Bildung hexagonaler Strukturen geschlossen, wodurch dies auch für die $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion denkbar erscheint. Es kann daher postuliert werden, dass CTAB in der Volumenphase kontinuierlich eine Erhöhung der Krümmung der Tensidaggregate verursacht. Dies bewirkt zunächst eine Reduzierung der Aggregatgrößen und eine damit verbundene Verringerung der Trübung, um dann ab einem Anteil von 3 Gew.-% in hexagonalen Gelstrukturen zu resultieren.

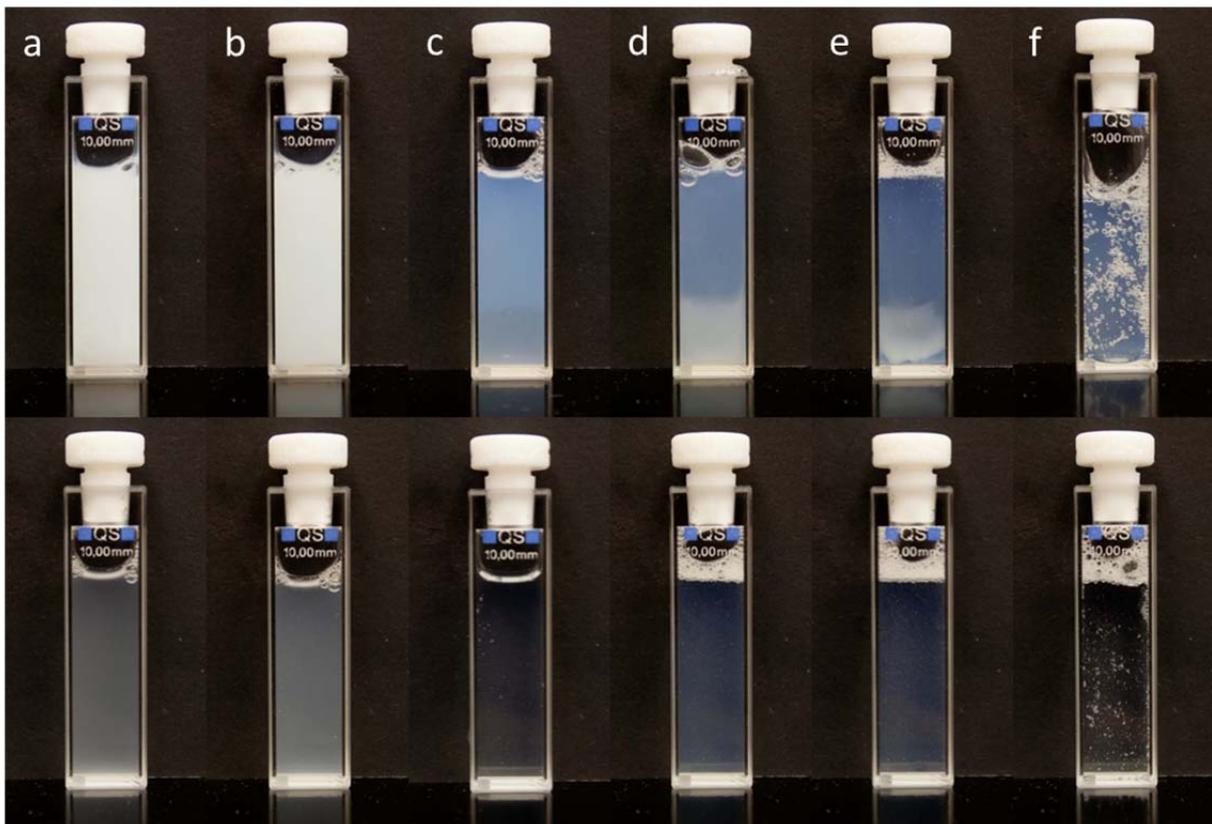


Abbildung 4.7-12: Fotografien der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion mit unterschiedlichem Anteil von CTAB in der Emulgatormischung unmittelbar (a-e) bzw. einige Stunden (f) nach der Herstellung. Der CTAB-Anteil bezogen auf die Gesamtemulgatorkonzentration in Gew.-% beträgt in (a) 0; (b) 0,5; (c) 1 (d) 1,5; (e) 2 (f) 3. Gezeigt ist jeweils die Emulsion bei einem Ölanteil von (oben) 20 Gew.-% (unverdünnt) und (unten) 0,02 Gew.-%.

Charakteristische TIRF-M-Bilder der Nanoemulsionen mit einem CTAB-Anteil von 0,5, 1,5, 2 und 3 Gew.-% an Glas innerhalb 1 Minute und 10 Minuten nach Kontakt mit der Oberfläche sind in Abbildung 4.7-13 dargestellt. Die Emulsionen wurden unmittelbar vor der

Messung auf einen Ölanteil von 0,02 Gew.-% verdünnt. Eine kurze Zusammenfassung der Beobachtungen an Glas in Abhängigkeit des CTAB-Anteils in Tabelle 4.7-1 zu finden.

Tabelle 4.7-1: Beobachtungen der TIRF-M-Messungen der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion mit einem Ölanteil von 0,02 Gew.-% an Glas in Abhängigkeit des CTAB-Anteils an der Gesamtemulgatorkonzentration. Die Beobachtungen basieren dabei auf Abbildung 4.7-13.

CTAB-Anteil [Gew.-%]	Beobachtungen
0,5	großflächiges Fluoreszenzsignal mit Strukturen unterhalb des Beugungslimits, aber mehrheitlich keine Veränderung der Strukturen mit der Zeit; eine von sechs Messungen ergab eine Tropfenbildung und Ostwald-Reifung mit einer Rate von $4,3 \pm 3,0 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
1,5	Öltropfenbildung und Ostwald-Reifung mit einer Rate von $1,0 \pm 0,4 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
2	mehrheitlich wenige Öltropfen; Abnahme der Anzahl mit der Zeit, aber kein Wachstum; eine von fünf Messungen ergab eine großflächige Tropfenbildung und Ostwald-Reifung mit einer Rate von $1,2 \pm 0,9 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
3	wenige Öltropfen; Abnahme der Anzahl mit der Zeit aber kein Wachstum analog zu 2 Gew.-% CTAB

Die Bilder bei einem Anteil von 0,5 Gew.-% zeigen ein großflächiges Signal mit Strukturen unterhalb des Beugungslimits. Mehrheitlich wurde mit fortschreitender Zeit keine Veränderung der Adsorptionsschicht beobachtet. Lediglich bei einer von sechs unabhängigen Messungen (siehe Kapitel 6.3 im Anhang) erfolgte ein Wachstum der Strukturen, was auf eine Strukturierung durch diskrete Tensid- bzw. Öldomänen und damit auf erste Abweichungen im Vergleich zur $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion bereits bei 0,5 Gew.-% CTAB hindeutet.

TIRF-M-Messungen der Nanoemulsion mit 1,5 Gew.-% CTAB-Anteil ergaben Öltropfen mit einem mittleren Radius von ca. 700 nm. Zudem wurde wie aus dem Bild in Abbildung 4.7-13 (d) ersichtlich eine Reifung der Tropfen festgestellt. Sowohl der zeitliche Verlauf von $\langle R \rangle^3$ bezüglich des Einsetzens der Ostwald-Reifung als auch die gemessene Reifungsrate von $1,0 \pm 0,4 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ war dabei eher mit der Nanoemulsion bei 1 Gew.-% CTAB und einem höheren Ölanteil vergleichbar. Dies ist konform mit der Größe der Tropfen. Die Unterschiede in den TIRF-Bildern zwischen 0 und 0,5 Gew.-% und vor allem zwischen 0,5 und 1 Gew.-% CTAB zeigen deutlich, dass bereits kleine Änderungen in der CTAB-Konzentration die Oberflächenstruktur beeinflussen. Es ist daher denkbar, dass eine höhere Konzentration von CTAB eine Beschleunigung der Tropfenbildung und damit eine Verkürzung des Anfangsbereichs der Phasentrennung bewirkt.

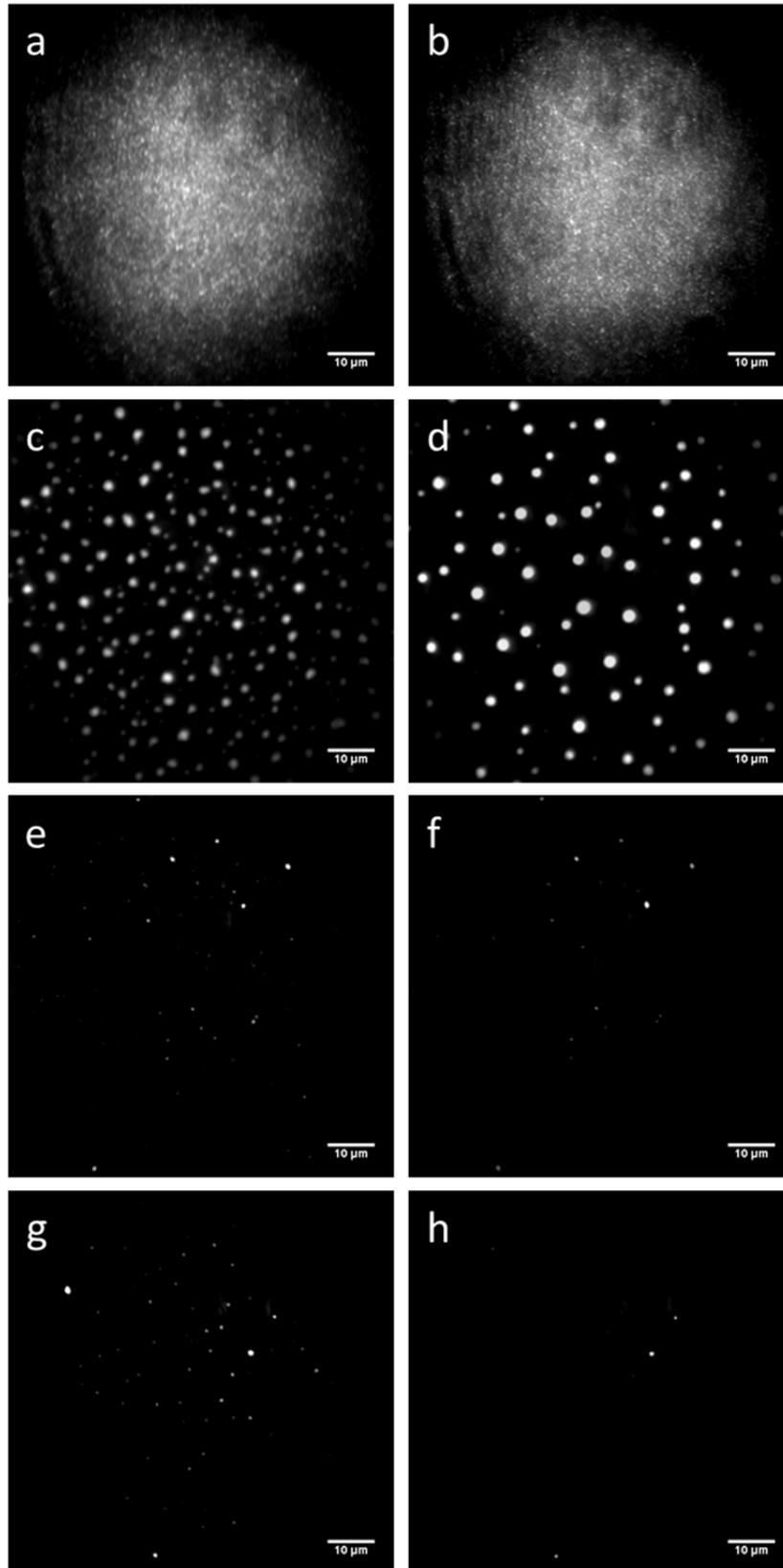


Abbildung 4.7-13: TIRF-M-Bilder der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion mit unterschiedlichem Anteil von CTAB in der Emulgatormischung jeweils (links) 1 und (rechts) 10 Minuten nach Kontakt mit der Oberfläche. Der CTAB-Anteil bezogen auf die Gesamtemulgatorkonzentration in Gew.-% beträgt in (a, b) 0,5; (c, d) 1,5; (e, f) 2; (g, h) 3. Die Emulsionen wurden mit Wasser auf einen Ölanteil von 0,02 Gew.-% verdünnt. Alle Bilder wurden nach Anregung von Nilrot ($c = 10$ nM) bei 487 nm im grünen Spektralbereich aufgenommen.

Eine weitere Erhöhung der Konzentration von CTAB auf 2 Gew.-% bezogen auf den Gesamtemulgatoranteil verursachte eine weitere Änderung des Verhaltens der Emulsion an der Oberfläche. Aus den charakteristischen TIRF-M-Bildern in Abbildung 4.7-13 (e) bzw. (f) sind nur wenige Öltröpfchen ersichtlich, wobei sich deren Anzahl mit der Zeit zusätzlich verringerte. Bei einer von fünf unabhängigen Messungen wurde eine großflächige Tropfenbildung und Ostwald-Reifung beobachtet (siehe Kapitel 6.3 im Anhang). Im Gegensatz zur Nanoemulsion mit einem CTAB-Anteil von 1,5 Gew.-% entsprachen die mittleren Dimensionen sowie die Reifungsrate der Emulsion mit einem Anteil von 1 Gew.-% und gleicher Konzentration. Aufgrund dieser fehlenden Systematik existieren neben der CTAB-Konzentration weitere Parameter, die den Mechanismus der Tropfenbildung bestimmen. Da jede unabhängige Messung den Austausch der Glasoberfläche beinhaltet, ist grundsätzlich auch ein Einfluss unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit auf die Strukturen und deren zeitliche Entwicklung möglich.

Auch für die gezeigten Strukturen ist ein Bildungsprozess wahrscheinlich, zumal zu keinem Zeitpunkt eine Readsorption von Öltröpfchen erfasst wurde. Die Reduzierung der Tropfenzahl mit der Zeit ist jedoch eher einer Desorption als einer Reifung zuzuschreiben, da keine Zunahme der mittleren Domänengröße festgestellt wurde.

Die anhand von Gleichung 2.2-2 abgeschätzte Aufrahmgeschwindigkeit von Tropfen der Größe von 500 nm liegt mit ca. 30 nm s^{-1} in der Größenordnung der Messdauer zumindest einzelner Bilder der kinetischen Serie. Die vermeintliche Abnahme der Größe einzelner Tropfen in den dargestellten Bildern kann daher durch einen langsamen Desorptionsprozess erklärt werden. Folglich begünstigen die Oberflächenstrukturen im Falle von 2 Gew.-% CTAB zwar die lokale Bildung einzelner Öldomänen, aber keine ausgedehnte Phasentrennung durch eine hohe Flächendichte der Tropfen und anschließende Ostwald-Reifung.

Die TIRF-M-Messungen der Nanoemulsion mit 3 Gew.-% CTAB ergaben mit ausschließlich geringer Tropfenzahl und Desorption im Zeitverlauf im Vergleich zu 2 Gew.-% identische Ergebnisse. Somit erfolgte eine weitgehende Phasentrennung an der Oberfläche nur in einem sehr engen Konzentrationsbereich des kationischen Emulgators, wobei 0,5 und 2 Gew.-% die Grenzen darstellten.

4.7.6 Zugabe von CTAB und SDS zur $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion

Zur weiteren Aufklärung des Einflusses von CTAB auf den Tropfenbildungsprozess wurde die getrennte Zugabe von sowohl CTAB als auch SDS zur $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-

Nanoemulsion nach der Herstellung untersucht. Dies verursachte eine Änderung der Textur der rein nichtionischen Emulsion analog zur $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)- bzw. $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion. Hieraus lässt sich schließen, dass die ionischen Tenside in den verwendeten Konzentrationen nur einen geringen Einfluss auf die Emulgierung des Öls bei der Phaseninversionstemperatur haben, jedoch Strukturänderungen der Tensidaggregate in der kontinuierlichen Phase der Emulsionen verursachen.

TIRF-M-Messungen der $C_{12}EO_4$ -($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion mit nachträglicher Zugabe von 1 Gew.-% CTAB bezogen auf den Gesamtemulgatoranteil vor der Adsorption an Glas ergaben Tropfenbildung und Reifung an der Feststoffoberfläche vergleichbar mit der korrespondierenden Nanoemulsion mit Zugabe von CTAB vor dem PIT-Prozess. Dadurch sind zwei Mechanismen für den Einfluss von CTAB auf die Phasentrennung an der Glasoberfläche denkbar. Zum einen können die Adsorption von CTAB und die positive Ladung innerhalb lamellarer Aggregate die Wechselwirkung dieser Tensidstrukturen mit der Oberfläche verstärken, wodurch die Ausbildung eines zusammenhängenden ölhaltigen Films begünstigt werden könnte. Ein solcher Mechanismus wäre bezüglich der energetischen Betrachtung vergleichbar mit der Adsorption von Öltropfen aus der $C_{12}EO_7$ (CTAB)-Makroemulsion. Zum anderen wäre ein direkter Einfluss auf die Keimbildung über eine Reduzierung der Energiebarriere durch CTAB möglich, welche vor allem durch die Grenzflächenenergie zur wässrigen Phase der Emulsion bestimmt wird. Da für CTAB in einem Grenzflächenfilm aufgrund der positiven Ladung stärker gekrümmte Geometrien bevorzugt sind, sollte die Bildung kleiner Tropfen im Vergleich zur reinen $C_{12}EO_4$ erleichtert sein. Zur Verifizierung einer der beiden Mechanismen wurde zunächst die $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion mit einem Ölanteil von 0,2 Gew.-% in Kontakt mit einer Glasoberfläche gebracht. Nach 15 Minuten wurde dann CTAB direkt in der Messzelle hinzugefügt und die Oberfläche mit TIRF-M untersucht. Es ergab sich die in Abbildung 4.7-14 (a) und (b) dargestellte Änderung von einem großflächigen Signal im Falle der rein nichtionischen Emulsion hin zu den bekannten Tropfenstrukturen unmittelbar nach der Zugabe von CTAB, deren mittlere Größe sich durch Ostwald-Reifung mit einer Rate von $5 \pm 4 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ änderte. Die Geschwindigkeit der Tropfenbildung deutet darauf hin, dass bereits vor der Zugabe von CTAB ölhaltige Tensidstrukturen an der Oberfläche vorhanden waren.

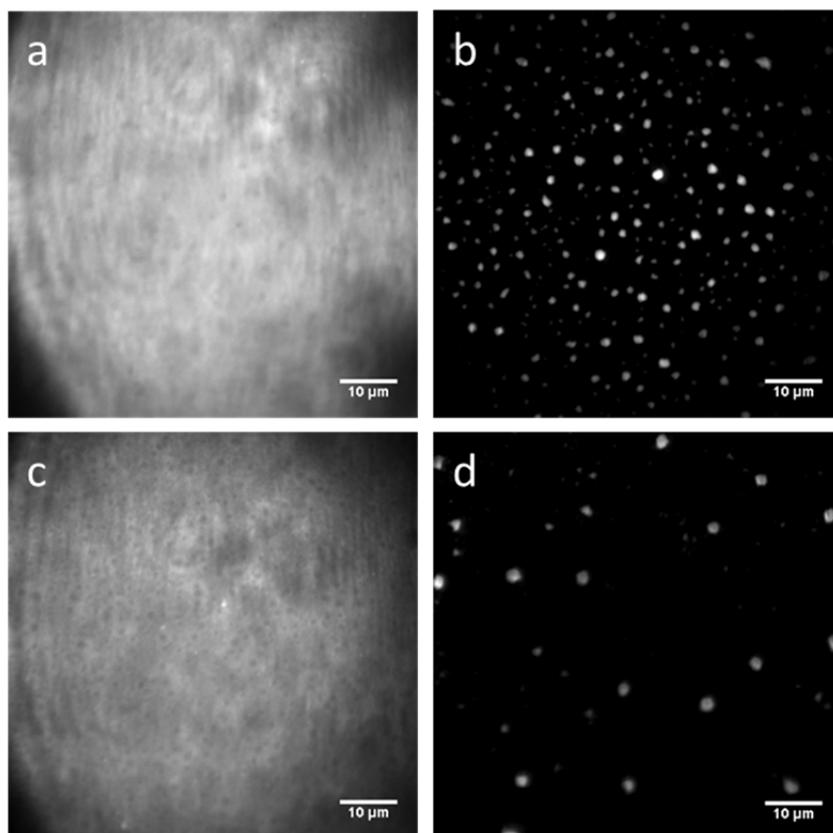


Abbildung 4.7-14: (a, c) TIRF-M-Bilder der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion mit einem Ölteil von 0,2 Gew.-% an Glas jeweils (a, c) vor und 10 Minuten nach der Zugabe von 0,008 Gew.-% (b) CTAB zu (a) und (d) SDS zu (c) direkt in der Messzelle. Alle Bilder wurden nach Anregung von Nilrot ($c = 10$ nM) bei 487 nm im grünen Spektralbereich aufgenommen.

Obwohl bei der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion an Glas aufgrund der negativen Ladung keine signifikante Adsorption festgestellt wurde, hatte SDS bei nachträglicher Zugabe zu der bestehenden Adsorptionsschicht aus der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion einen mit CTAB vergleichbaren Einfluss (Abbildung 4.7-14 (c) und (d)). Dies zeigt, dass vor allem die hohe spontane Krümmung der ionischen Tenside in einem Grenzflächenfilm entscheidend ist für Tropfenbildung an der Glasoberfläche.

4.8 Mechanismus der Tropfenbildung

Im folgenden Kapitel wird basierend auf den TIRF-M-Messungen ein Mechanismus für die Tropfenbildung in der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas vorgeschlagen. Eine schematische Darstellung des potenziellen Mechanismus ist in Abbildung 4.8-1 gezeigt. In einem ersten Schritt erfolgt die Adsorption von Fragmenten der lamellaren Phase des Emulgators $C_{12}EO_4$. Ob eine solche Adsorption an einer durch monomere Tenside hydrophobierten Schicht erfolgt, wie für die Tropfenadsorption aus der $C_{12}EO_7$ (CTAB)-

Makroemulsion postuliert, ist mit TIRF-M alleine nicht abschließend zu klären. Aufgrund der Ergebnisse der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion sowie der nachträglichen Zugabe von CTAB und SDS direkt in der Messzelle, welche eine Adsorptionsschicht auch im Falle der rein nichtionischen Emulsion ergaben, erscheint eine direkte Wechselwirkung mit der Glasoberfläche jedoch wahrscheinlicher. Innerhalb der lamellaren Aggregate ist Öl solubilisiert. Durch den PIT-Prozess übersteigt die Konzentration des Öls dabei die Sättigungskonzentration, wodurch die Aggregate sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Dies resultiert aus der hohen gegenseitigen Löslichkeit von Öl, Wasser und Tensiden bei der Phaseninversionstemperatur und dem anschließenden Abkühlvorgang im Rahmen der Emulsionsherstellung.

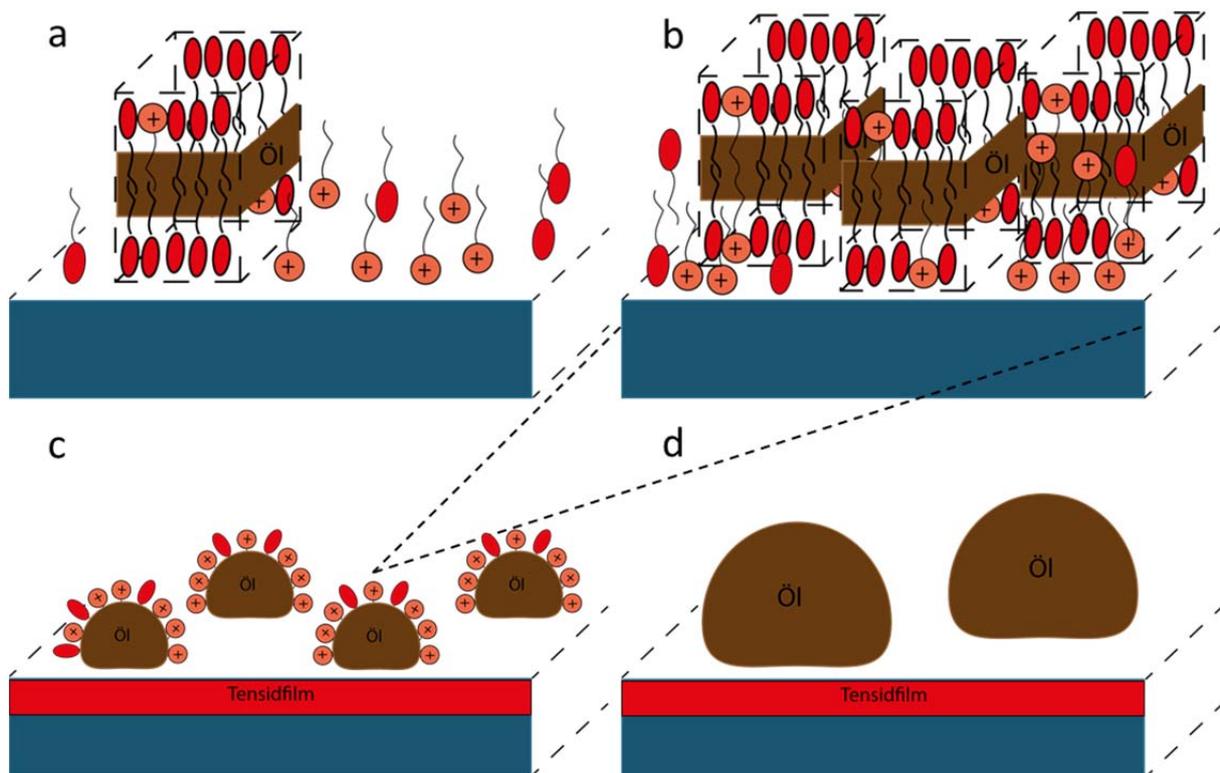


Abbildung 4.8-1: Schematische Darstellung der Phasentrennung durch Tropfenbildung und anschließender Ostwald-Reifung in der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas. (a) Adsorption lamellarer Tensidaggregate, in denen Öl solubilisiert ist. Die Konzentration des Öls übersteigt die Sättigungskonzentration. (b) Bildung eines tensidreichen Grenzflächenfilms durch weitere Adsorption lamellarer Aggregate und Tenside. (c) Lokale Fluktuationen in der Zusammensetzung des Films führen zur Bildung ölreicher Keime und damit zur Phasentrennung in Tensidfilm und Öltropfen. Die hohe spontane Krümmung von CTAB reduziert die Grenzflächenspannung der Keime und erleichtert so die Tropfenbildung. (d) Nachdem die Übersättigung des Tensidfilms abgeklungen ist setzt Ostwald-Reifung ein. Der Grenzflächenfilm dient als kontinuierliche Phase und ermöglicht daher die Diffusion des Öls und eine im Vergleich zur Volumenphase um mehrere Größenordnungen erhöhte Reifungsrate.

Durch die Adsorption weiterer flüssigkristalliner Strukturen und der potenziellen Bildung von Doppel- und Multischichten durch monomere Tenside bildet sich ein ausgedehnter Grenzflächenfilm. Lokale Fluktuationen in der Konzentration des Öls führen zur Entstehung

von Keimen einer neuen ölreichen Phase. Die energetische Barriere der Keimbildung wird durch die Grenzflächenspannung der neuen Phase bestimmt ^[177], welche im vorliegenden Modell vor allem gegenüber der kontinuierlichen Wasserphase der Emulsion besteht. Aufgrund der im Vergleich zu C₁₂EO₄ größeren spontanen Krümmung von CTAB kann angenommen werden, dass die hohe Konzentration des kationischen Tensids an der Oberfläche lokal zu stärker gekrümmten Strukturen führt. Da die Grenzflächenspannung gekrümmter Tensidfilme $\gamma_{\text{gekrümmt}}$ gemäß Gleichung 4.8-1 ^[178-179] einen Term für die Abweichung der mittleren Krümmung H von der spontanen Krümmung H₀ eines Grenzflächenfilms beinhaltet, ist durch den Zusatz von CTAB (kleinerer Packungsparameter im Vergleich zu C₁₂EO₄ durch elektrostatische Abstoßung zwischen den ionischen Kopfgruppen, siehe Abbildung 2.1-2) von einer geringeren Energiebarriere der sich bildenden Keime auszugehen.

$$\gamma_{\text{gekrümmt}}(H) = \gamma_{\text{planar}} + 2\kappa(H - H_0)^2 - 2\kappa H_0^2 \quad (4.8-1)$$

Hierbei sind γ_{planar} die Grenzflächenspannung eines planaren Grenzflächenfilms und κ das Krümmungsmodul.

Eine geringere Energiebarriere erhöht die Wahrscheinlichkeit der Tropfenbildung und ermöglicht so die Phasentrennung, welche gemäß den TIRF-M-Messungen im Falle der rein nichtionischen Nanoemulsion nicht stattfindet. Dies deutet darauf hin, dass eine Reduzierung der Energiebarriere für die Keimbildung entscheidend ist. Ein analoger Mechanismus kann daher auch für die Tropfenbildung nach nachträglicher Zugabe von SDS zu dem Grenzflächenfilm aus der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH)-Nanoemulsion postuliert werden.

Wie in Kapitel 4.7.2 beschrieben wachsen die Öldomänen nach der Keimbildung zunächst durch Materialtransport direkt aus dem die Tropfen umgebenden Tensidfilm, bis sich die Ölkonzentration den Gleichgewichtsbedingungen angeglichen hat. Ab diesem Zeitpunkt setzt Ostwald-Reifung ein, wobei die Reduzierung der Grenzflächenenergie der Tropfen als Triebkraft für das weitere Tropfenwachstum dient. Die beobachtete Rate an der Oberfläche war 6 Größenordnungen höher als in der Volumenphase und ist daher im Rahmen der LSW-Theorie aufgrund der geringen Löslichkeit von Hexadecan in Wasser nicht mit einer Diffusion des Öls durch die kontinuierliche Wasserphase der Emulsion vereinbar. Es liegt daher nahe, dass der Tensidfilm an der Oberfläche als kontinuierliche Phase fungiert und eine signifikante Öldiffusion ermöglicht. Trotz der Bildung einer flüssigkristallinen Gelphase in den Nanoemulsionen mit ionischen Zusätzen, wurde für die C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH)- und die C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion die gleiche niedrige Reifungsrate in der

Volumenphase gefunden. Dies deutet daraufhin, dass die Gelpase aus aggregierten Domänen besteht und sich nur an der Glasoberfläche ein durchgehender Tensidfilm ausbilden kann.

Allein das für die C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion bei einem Ölanteil von 0,02 Gew.-% im asymptotischen Bereich des Tropfenwachstums berechnete Volumen innerhalb der Öldomänen würde verteilt auf die Fläche des Beobachtungsfeldes eine Filmdicke senkrecht zur Oberfläche von ca. 10 nm ergeben. Das Volumen der Tenside ist bei dieser groben Abschätzung nicht berücksichtigt. Die Löslichkeit des Öls in einem solchen Tensidfilm sollte deutlich größer sein als in Wasser, wodurch sich die höhere Reifungsrate erklärt.

Einfluss der Emulsionskonzentration

TIRF-M-Messungen der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion bei einem Ölanteil von 0,2 und 2 Gew.-% ergaben einen Anfangsbereich der Tropfenbildung von ca. 15 Minuten. Damit war das Tropfenwachstum im Falle höherer Emulsionskonzentration zu Beginn deutlich schneller als bei einem Anteil von 0,02 Gew.-% mit einem ersten Bereich von ca. 40 Minuten. Dies spiegelte sich in größeren mittleren Anfangsradien der Tropfen von 500-600 nm bei 0,2 und 2 Gew.-% sowie 200 nm bei 0,02 Gew.-% wider. Die Unterschiede deuten dabei auf verschiedene Mechanismen der Phasentrennung mit unterschiedlicher Kinetik hin.

Allgemein sind im einfachsten Fall binärer Mischungen, deren Phasendiagramm eine Mischungslücke aufweist, beim Übergang in den Zweiphasenbereich in Abhängigkeit der Zusammensetzung Keimbildung und Wachstum sowie eine spinodale Entmischung möglich. ^[180] Eine schematische Darstellung eines solchen Phasendiagramms sowie der korrespondierenden freien Mischungsenthalpie als Funktion des Molenbruchs bei einer Temperatur T ist aus Abbildung 4.8-2 ersichtlich.

Die unterschiedlichen Phasentrennungsprozesse sind eine direkte Konsequenz aus dem Verlauf der freien Enthalpie. Keimbildung und Wachstum tritt innerhalb des Zweiphasengebiets nur in Bereichen zwischen der Phasengrenzlinie und der sogenannten Spinodalen auf (metastabiler Bereich), welche Wendepunkte in der Enthalpiekurve $\left(\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = 0\right)_T\right)$ beschreibt. Innerhalb dieser Bereiche ist die zweite Ableitung der freien Mischungsenthalpie nach dem Molenbruch positiv (konkave Krümmung), sodass die Mischung gegenüber geringen thermischen Fluktuationen in der Zusammensetzung durch eine Energiebarriere ($\Delta G > 0$) stabilisiert ist.

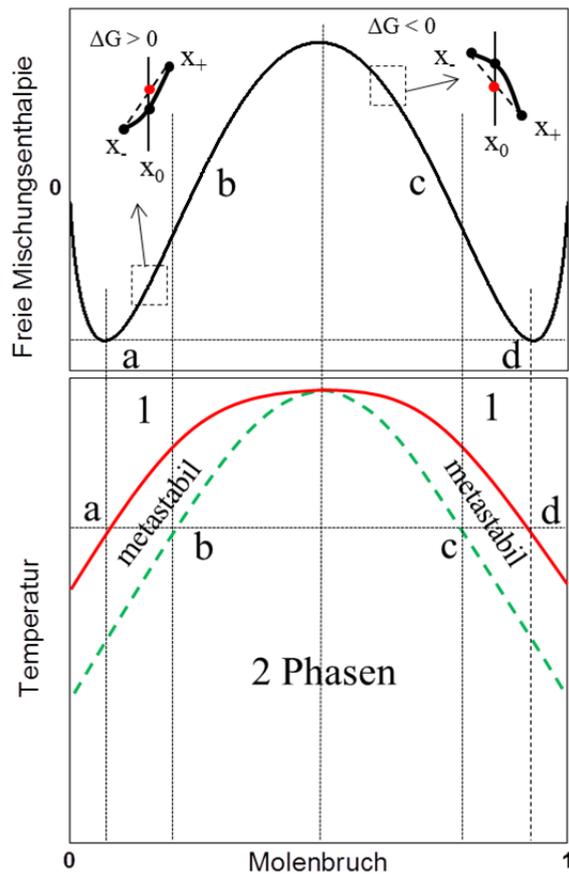


Abbildung 4.8-2: Schematische Darstellung des Phasendiagramms eines binären Systems mit einer Mischungslücke (unten) sowie der korrespondierenden freien Mischungsenthalpie als Funktion des Molenbruchs bei der Temperatur T (oben). Die rote Kurve im Phasendiagramm beschreibt die Grenze zum Zweiphasengebiet und damit die Minima in der freien Enthalpie (a und d). Zusammen mit der Spinodalen (grün) schließt die Phasengrenzlinie einen metastabilen Bereich ein. Aufgrund der konkaven Krümmung der Enthalpiekurve zwischen a und b bzw. c und d ist die Mischung gegenüber geringen Fluktuationen stabil. In diesem Bereich ist die Phasentrennung mit einer Aktivierungsenergie verbunden und kann nur über eine große Änderung der Zusammensetzung, d. h. durch die Bildung von Keimen und deren Wachstum erfolgen. Dadurch ist die Bildung der neuen Phase lokal begrenzt. Die Spinodale beschreibt die Zusammensetzungen, an denen die zweite Ableitung der freien Mischungsenthalpie nach dem Molenbruch 0 ergibt (b und c). Innerhalb dieses Bereichs ist die Krümmung der freien Mischungsenthalpie als Funktion des Molenbruchs konvex, sodass keine Aktivierungsenergie benötigt wird. Bereits geringe Fluktuationen in der Zusammensetzung führen zur Phasentrennung nach dem Mechanismus der spinodalen Entmischung, welche dadurch großflächiger erfolgt.^[180]

Die Reduzierung der freien Enthalpie des Systems kann nur durch eine große Änderung der Zusammensetzung, d. h. durch die Bildung von Keimen und deren Wachstum erfolgen. Aufgrund der kinetischen Hemmung durch die Aktivierungsenergie ist der Phasentrennungsprozess verlangsamt und zunächst auf Keime geringer Größe begrenzt.

Wird die Phasengrenzlinie innerhalb der Spinodalen überschritten, kommt es zur spinodalen Entmischung des Systems.^[180] Da die zweite Ableitung der freien Mischungsenthalpie in diesem Bereich negativ ist (konvexe Krümmung), besteht keine Energiebarriere und bereits geringe Fluktuationen in der Zusammensetzung führen spontan zur Phasentrennung. Die Kinetik der Phasentrennung wird dann nur durch Diffusion bestimmt und ist gegenüber der Keimbildung beschleunigt. Wie bereits erwähnt erscheint für die $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion bei einem Ölanteil von 0,02 Gew.-% aufgrund der langsamen Kinetik ein Keimbildungsprozess innerhalb des ölhaltigen Tensidfilms wahrscheinlich, der durch CTAB induziert wird. Mit steigender Konzentration der Emulsion kann davon ausgegangen werden, dass sowohl die Menge an CTAB als auch die Adsorptionsdichte der lamellaren Fragmente an der Glasoberfläche bis zur vollständigen Belegung zunimmt. Dies führt zu einer Änderung der Zusammensetzung des Grenzflächenfilms. Auf Basis der deutlich beschleunigten Phasentrennung kann vermutet werden, dass bei 0,2 bzw. 2 Gew.-% Ölanteil ein zur spinodalen Entmischung analoger Mechanismus vorliegt. Daraus resultieren bereits nach

kurzer Zeit lokal größere Domänen der neuen Phase, welche nach Erreichen der Gleichgewichtszusammensetzung dem Prozess der Ostwald-Reifung unterliegen. Obwohl im Rahmen des vorgeschlagenen Modells mehrheitlich die Emulgatormischung und Öl an der Tropfenbildung beteiligt sind, muss auch die Grenzfläche des Oberflächenfilms zur kontinuierlichen Wasserphase der Emulsion berücksichtigt werden. Es liegt daher kein strikt binäres System vor, sodass auch im Falle höherer Emulsionskonzentration ionische Tenside als Initiator des Phasentrennungsprozesses nötig sind.

Einfluss des CTAB-Anteils

In der Volumenphase wurde für die $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion mit steigendem Anteil von CTAB an der Gesamtemulgatorkonzentration eine Erhöhung der Krümmung der Tensidstrukturen festgestellt (Kapitel 4.6.2). Es kann davon ausgegangen werden, dass eine solche Strukturänderung auch das Verhalten der Emulsion an der fest/flüssig-Grenzfläche bestimmt.

Bereits bei 0,5 Gew.-% CTAB bezogen auf den Gesamtemulgatoranteil wurde eine erste Strukturierung des Tensidfilms an der Glasoberfläche beobachtet, obwohl im Vergleich zur $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion keine Änderung der Textur der Emulsion zu erkennen war. Dies zeigt eine Anreicherung von CTAB an der Glasoberfläche über den Anteil in der Volumenphase hinaus. Die TIRF-M-Bilder legen nahe, dass dadurch eine erste Krümmungserhöhung der Oberflächenaggregate stattfand. Die Konzentration von CTAB reichte aber nicht aus, um eine Phasentrennung zu bewirken.

Der für die Bildung von Öltröpfen optimale Anteil lag bei 1-1,5 Gew.-% CTAB. Im Rahmen des hier beschriebenen Mechanismus deutet dies darauf hin, dass zwar die Tropfenbildung durch eine erhöhte spontane Krümmung induziert wurde, aber dennoch ein kontinuierlicher Grenzflächenfilm bestehen blieb. Das Vorhandensein eines solchen Films ist entscheidend dafür, dass sich ein Phasentrennungsprozess mit anschließender Ostwald-Reifung an der Oberfläche vollzieht. Es liegt daher nahe, dass das Ausbleiben der Reifung ab einem CTAB-Anteil von 2 Gew.-% auf isolierte Strukturen an Glas zurückzuführen ist, deren Geometrie von der lamellaren Form abweicht. Die Bildung eines hochviskosen Gels bei 3 Gew.-% CTAB in der Volumenphase lässt auf hexagonale Aggregate schließen, sodass elongierte Strukturen an der Oberfläche analog zur $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion an Glimmer denkbar wären. Dies würde die Ausbildung eines kontinuierlichen Films verhindern, wodurch es nur vereinzelt in Bereichen hoher Adsorptionsdichte zur Bildung von Tropfen kommt.

4.9 Einordnung der Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden zunächst die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst. Dabei werden die Ergebnisse in drei Bereiche unterteilt, die sich auf die Herstellung und Struktur der Emulsionen in der Volumenphase sowie deren Verhalten an hydrophilen und an hydrophoben Oberflächen beziehen. Darauf aufbauend wird in einer Schlussfolgerung ein Bezug zur aktuellen Forschung und Anwendung von Emulsionen an festen Oberflächen hergestellt sowie abschließend ein kurzer Ausblick auf weitergehende Fragestellungen gegeben.

Herstellung und Struktur in der Volumenphase

In dieser Arbeit wurden zunächst verschiedene Makro- und Nanoemulsionsmodellsysteme mit Hexadecan als Ölphase hergestellt, die sich in der Zusammensetzung der Emulgatoren und in der Struktur der kontinuierlichen Phase unterschieden. Die Emulgatoren der Makroemulsion wurden so gewählt, dass ausschließlich kugelförmige Tensidaggregate und Öltröpfen ohne weitergehende Strukturierung der kontinuierlichen Phase vorhanden waren.

Bei der Herstellung der **C₁₂EO₇- sowie der C₁₂EO₇ (CTAB)-Makroemulsion** durch mechanische Emulgierung ergab sich eine weiße Emulsion, die sich jedoch innerhalb weniger Minuten in eine aufgerahmte, konzentrierte Emulsionsphase und die kontinuierliche wässrige Phase trennte. Darüber hinaus konnte keine weitere Instabilität festgestellt werden, was auf eine hohe Stabilisierung der Tropfen gegenüber Koaleszenz hindeutet.

Eine nichtionische Nanoemulsion wurde auf Basis von C₁₂EO₄ nach der PIT-Methode hergestellt. Die quantitative Beschreibung der Entwicklung der Tropfenradien der **C₁₂EO₄-Nanoemulsion** als Funktion des Emulsionsalters mit FCS ergab Koaleszenz als dominanten Destabilisierungsmechanismus. Daraus resultierte eine deutlich erkennbare, makroskopische Phasentrennung der Emulsion bereits 20 Stunden nach der Herstellung.

Durch die Verwendung von 0,5 Gew.-% 1-Hexadecanol in der Emulgatormischung konnten die Nanoemulsion jedoch effektiv gegen Koaleszenz stabilisiert werden. Durch die Anpassung des im Rahmen der LSW-Theorie abgeleiteten Wachstumsmodells an die zeitliche Entwicklung der Tropfenradien der **C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH)-Nanoemulsion** wurde Ostwald-Reifung als entscheidender Destabilisierungsmechanismus festgestellt. Die experimentell bestimmte niedrige Reifungsrate lag in der gleichen Größenordnung wie die für diese Systeme berechnete theoretische Rate, was zu einer hohen kinetischen Stabilität der Emulsion führt.

Eine Zusammenfassung der mit FCS und im Falle der C₁₂EO₇-Makroemulsion und der C_{13,15}EO₇/C_{13,15}EO₃-Nanoemulsion mit DLS (Z-Average) bestimmten Tropfenradien sowie die für ausgewählte Systeme ermittelten quantitativen Wachstumsparameter befindet sich in Tabelle 4.9-1.

Tabelle 4.9-1: Anfangsradien, Destabilisierungsmechanismen und Wachstumsparameter ω_K bzw. ω_{OR} im Falle von Koaleszenz und Ostwald-Reifung der untersuchten Emulsionen in der Volumenphase gemäß FCS (C₁₂EO₄-Nanoemulsion - C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion) und DLS (C₁₂EO₇-Makroemulsion und C_{13,15}EO₇/C_{13,15}EO₃-Nanoemulsion).

Emulsionssystem	Anfangsradius [nm]	Mechanismus	Wachstumsparameter	Abb.
C ₁₂ EO ₇ -Makroemulsion	> 500	hohe Stabilität	n. b.	
C ₁₂ EO ₄ (CTAB)-Makroemulsion	n. b.	hohe Stabilität	n. b.	
C ₁₂ EO ₄ -Nanoemulsion	18	Koaleszenz	$\omega_K=1,3\pm 0,2\cdot 10^{10} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	4.3-2
C ₁₂ EO ₄ (C ₁₆ H ₃₃ OH)-Nanoemulsion	33	Ostwald-Reifung	$\omega_{OR}=4,5\pm 0,8\cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	4.3-5
C _{13/15} EO ₇ /C _{13/15} EO ₃ -Nanoemulsion	33	Ostwald-Reifung	$\omega_{OR}=1,0\pm 0,1\cdot 10^{-28} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	4.1-6
C ₁₂ EO ₄ (SDS)-Nanoemulsion	12	n. b.	n. b.	4.3-2
C ₁₂ EO ₄ (C ₁₆ H ₃₃ OH, SDS)-Nanoemulsion	31	n. b.	n. b.	4.3-5
C ₁₂ EO ₄ (C ₁₆ H ₃₃ OH, CTAB)-Nanoemulsion	50	Ostwald-Reifung	$\omega_{OR}=4,3\pm 2,6\cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	4.6-5

n. b.: nicht bestimmt

Gemäß FCS war der mittlere Tropfenradius der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH)-Nanoemulsion um einen Faktor 2 größer als der Radius der korrespondierenden Emulsion ohne 1-Hexadecanol. Aufgrund der verbesserten Stabilität gegenüber Koaleszenz erscheint dabei eine ausgedehnte Tensidschicht an der Öl/Wasser-Grenzfläche wahrscheinlicher als eine Vergrößerung der Öldomänen. Ostwald-Reifung mit einer vergleichbaren Rate wurde auch für die **C_{13,15}EO₇/C_{13,15}EO₃-Nanoemulsion** gefunden. Obwohl der einphasige Mikroemulsionsbereich dieses Systems ab 8 Gew.-% der Emulgatormischung vorlag, konnten Nanoemulsion mit einer hohen Metastabilität erst ab 16 Gew.-% hergestellt werden. Dies deutet zusätzlich darauf hin, dass eine ausreichende Strukturierung in der kontinuierlichen Phase durch die grenzflächenaktiven Substanzen vorhanden sein muss, um die Nanoemulsionen gegen Koaleszenz zu stabilisieren.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Ladungseffekten auf das Verhalten von nichtionischen Makro- und PIT-Emulsionen an fest/flüssig-Grenzflächen. Stabile Nanoemulsionen werden nach den Phaseninversionsmethoden üblicherweise entweder mit nichtionischen oder mit ionischen Tensiden hergestellt. Aus der Literatur ist bekannt, dass die für das PIT-Verfahren grundsätzlich notwendigen Mikroemulsionsphasen nichtionischer Alkylpolyglykoether auch bei Zusatz kleiner Mengen des anionischen Tensids SDS bestehen

bleiben und die Phaseninversionstemperatur nur geringfügig erhöht wird (Abbildung 4.1-8).^[128] Es konnte gezeigt werden, dass dies zur Herstellung von PIT-Emulsionen mit anionischen Zusätzen genutzt werden kann. Eine Veränderung der Tropfengröße der **C₁₂EO₄ (SDS)-Nanoemulsion** bzw. **C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, SDS)-Nanoemulsion** im Vergleich zu den korrespondierenden rein nichtionischen Nanoemulsionen wurde nicht beobachtet. Auf Basis der Strukturgrößenbestimmung in wässriger Lösung von SDS und C₁₂EO₄ kann davon ausgegangen werden, dass die ionischen Tenside vor allem eine Reduzierung der Tensidaggregatgröße (Krümmungserhöhung) in der kontinuierlichen Phase der Emulsion bewirkten. Denkbar wäre jedoch auch eine verringerte Zusammenlagerung von Tensidaggregaten aufgrund elektrostatischer Abstoßung. Mei *et al.*^[181] stellten PIT-Emulsionen auf Basis von Polysorbaten mit bis zu 0,5 Gew.-% CTAB her. Wegen der starken Hydrophilie des ionischen Tensids lag die Phaseninversionstemperatur bei hohem CTAB-Anteil jedoch oberhalb von 100° C, sodass die Autoren Natriumbromid (0,2 M) zur Reduzierung der PIT verwenden mussten. Da CTAB in geringen Mengen ein mit SDS vergleichbares Phasenverhalten zeigte, konnten in dieser Arbeit auch Nanoemulsionssysteme mit kationischen Zusätzen (**C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion**) entwickelt werden, ohne dass zusätzliche Ionen eingesetzt werden mussten. Dies ist für die nachfolgend beschriebene Beeinflussung der Adsorption an festen Oberflächen von großer Bedeutung.

Verhalten an hydrophoben Oberflächen

Zur Charakterisierung der Struktur von Emulsionen an hydrophoben Oberflächen wurde zunächst der Einfluss von solubilisiertem Öl auf die Adsorptionsstruktur von C₁₂EO₇ aus wässriger Lösung an Graphit mit AFM untersucht. Die Tensidlösung diente dabei als Modellsystem für die kontinuierliche Phase einer Emulsion mit mizellaren Strukturen. Auch bei Sättigung der Lösung mit Hexadecan wurde keine Änderung der Adsorptionsschicht beobachtet, sodass die gesamte Oberfläche aufgrund der hohen Affinität des Emulgators zu Graphit mit typischen halbzyklindrischen Aggregaten von C₁₂EO₇ belegt war. Messungen der C_{13,15}EO₇/C_{13,15}EO₃-Nanoemulsion ergaben analoge halbzyklindrische Strukturen an Graphit. Eine Adsorption von Öltröpfen wurde nicht festgestellt. Dies lässt auf einen kompetitiven Adsorptionsmechanismus zwischen Tensidmolekülen und Öltröpfen schließen. Ist die Oberfläche aufgrund spezifischer Wechselwirkungen vollständig durch Tenside belegt, wird die Adsorption von Öltröpfen durch abstoßende entropische Wechselwirkungen zwischen den Ethylenoxideinheiten der Emulgatoren an der Öl/Wasser-Grenzfläche der Tropfen und der Oberfläche verhindert. TIRF-M-Messungen der C₁₂EO₇-Makroemulsionen an methyliertem

Glas mit Nilrot als Fluoreszenzsonde zeigten dagegen adsorbierte Öltröpfen mit Durchmessern im Mikro- und Nanometerbereich. In Verbindung mit den AFM-Messungen deuten die Ergebnisse auf eine geringere Adsorptionsdichte und eine fehlende Strukturierung von $C_{12}EO_7$ an hydrophobiertem Glas im Vergleich zu Graphit und eine direkte Adsorption der Tropfen an der methylierten Glasoberfläche hin. Entscheidend sind dabei hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Tropfen bzw. Tensiden und der Oberfläche, die aus der hohen Grenzflächenspannung zwischen hydrophobiertem Glas und Wasser resultieren.

Verhalten an hydrophilen Oberflächen

In Falle von polarem Glimmer lassen sich basierend auf AFM-Messungen nur schwache attraktive Wechselwirkungen mit ethoxylierten Tensiden ableiten, da nur wenige adsorbierte Mizellen aus der $C_{13,15}EO_7/C_{13,15}EO_3$ -Nanoemulsion sowie der korrespondierenden wässrigen Tensidlösung detektiert wurden. Eine einfache Berechnung der Aggregatkonzentration ergab einen Grenzflächenüberschuss von 0. Die Anzahl der Tensidaggregate in der Volumenphase der Emulsion überwog die Anzahl der Öltröpfen um ca. 2 Größenordnungen, sodass ohne eine Anreicherung an der Oberfläche keine Tropfen abgebildet wurden. Vergleichbare Ergebnisse lieferten die TIRF-M-Messungen der $C_{12}EO_7$ -Makroemulsion an Glas. Auch hier konnten keine Öltröpfen beobachtet werden. Erst die Verwendung kleiner Mengen des stark adsorbierenden CTAB in der Emulgatormischung hatte eine Adsorption einzelner Öltröpfen aus der Makroemulsion zur Folge. In Verbindung mit den Messungen an methyliertem Glas kann daher postuliert werden, dass CTAB die Oberfläche aufgrund starker elektrostatischer Wechselwirkungen zumindest lokal durch die Bildung einer Monoschicht hydrophobiert. An diesen Stellen kann dann eine Anlagerung der Öltröpfen erfolgen, da elektrostatische Abstoßungskräfte der polaren Oberfläche bei gleichzeitiger Einführung hydrophober Effekte abgeschirmt werden. Die hohe Stabilität der aufgerahmten Makroemulsion lässt eine Adsorption an Doppel- oder Multischichten über eine Wechselwirkung von Ethylenoxidentketten unwahrscheinlich erscheinen.

Aus der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)-Nanoemulsion wurde die großflächige Adsorption vermutlich lamellarer Aggregate an Glas festgestellt, wodurch sich ein durchgehender ölhaltiger Tensidfilm bildete. Elektrostatische Abstoßung zwischen den anionischen Tensiden und der Oberfläche verhinderte dagegen eine Adsorption aus der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion. Die Einbeziehung von CTAB in der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion resultierte in einer Phasentrennung des Oberflächenfilms unter Ausbildung von Öltröpfen. Die Anzahl der Tropfen reduzierte sich mit der Zeit bei gleichzeitiger

Vergrößerung der mittleren Dimensionen, was auf Ostwald-Reifung schließen lässt. Eine quantitative Beschreibung der Daten im Rahmen der LSW-Theorie lieferte nach einer Anfangsperiode stärkeren Wachstums eine im Vergleich zur Volumenphase um 5-6 Größenordnungen größere konstante Reifungsrate. Dies deutet darauf hin, dass der Grenzflächenfilm als kontinuierliche Phase dient und eine signifikante Diffusion des Öls ermöglicht. Für die isolierten Tropfen der C₁₂EO₇-Makroemulsion an Glas wurde im Messzeitraum kein Wachstum festgestellt, wodurch von einer langsamen Rate ausgegangen werden kann. Dadurch wird der postulierte Einfluss des Grenzflächenfilms auf die Reifungsrate unterstützt. Ausgedehnte tensidreiche Domänen in der Volumenphase wie in dem flüssigkristallinem Gel der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, SDS)- und der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion führten dagegen nicht zu einer vergrößerten Reifungsrate. Daraus kann geschlossen werden, dass die Gelphase aus kleineren aggregierten Tensidstrukturen besteht und sich ein durchgehender Tensidfilm nur an der Glasoberfläche ausbildet.

Mit steigender Konzentration der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion verkürzte sich die Anfangsphase der Phasentrennung, was mit größeren Anfangsradien und leicht erhöhten Reifungsraten verbunden war. Die Ergebnisse bezüglich Anfangsradien, Beginn der Ostwald-Reifung und Reifungsraten für die C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion bei Ölanteilen von 0,02 – 2 Gew.-% sind in Tabelle 4.9-2 zusammengefasst.

Tabelle 4.9-2: Anfangsradien, Beginn der Ostwald-Reifung nach Kontakt mit der Oberfläche und Reifungsraten der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion an hydrophilem Glas in Abhängigkeit des Ölanteils. Die Radien wurden aus den beugungsbegrenzten TIRF-M-Bildern ermittelt.

Ölanteil [Gew.-%]	Anfangsradius [μm]	Beginn Ostwald-Reifung [min]	Reifungsraten [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]
0,02	$0,22 \pm 0,03$	40	$1,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-23}$
0,2	$0,61 \pm 0,03$	15	$0,9 \pm 0,2 \cdot 10^{-22}$
2	$0,55 \pm 0,03$	15	$1,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-22}$

Bei einem Ölanteil von 0,002 Gew.-% verhielt sich die Nanoemulsion dagegen eher wie die C₁₂EO₇ (CTAB)-Makroemulsion mit ad- und desorbierenden Öltropfen sowie einer geringen Affinität von Nilrot zur Oberfläche, sodass eine signifikante Adsorption ölhaltiger lamellarer Tensidstrukturen ausgeschlossen werden kann.

Die Phasentrennung an der Oberfläche konnte auch durch nachträgliche Zugabe von SDS und CTAB zu einer Adsorptionsschicht aus der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH)-Nanoemulsion induziert werden. Dies zeigt, dass eine Reduzierung der Energiebarriere der Tropfenbildung aus den lamellaren Strukturen durch die hohe spontane Krümmung der ionischen Tenside für die Trennung der Phasen entscheidend ist.

Eine großflächige Phasentrennung und Ostwald-Reifung in der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion trat nur in einem schmalen Konzentrationsbereich zwischen 1 und 1,5 Gew.-% CTAB bezogen auf den Gesamtemulgatoranteil auf. Es kann angenommen werden, dass bei geringeren Anteilen die spontane Krümmung nicht ausreichend erhöht wurde. Oberhalb von 1,5 Gew.-% dagegen wären aufgrund des hohen CTAB-Anteils elongierte, von der lamellaren Form abweichende Tensidaggregate denkbar, sodass kein durchgängiger Grenzflächenfilm mehr gebildet werden kann.

Schlussfolgerung und Bedeutung für die Anwendung

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass das Verhalten der untersuchten Modellemulsionen an fest/flüssig-Grenzflächen vor allem bestimmt wird durch:

- die verwendeten Emulgatorsysteme,
- die Struktur der kontinuierlichen Phase,
- die Polarität der Oberfläche.

Die Adsorption von Tensiden, Tensidaggregaten und Öltröpfen wird durch die relativen Wechselwirkungspotenziale mit der Oberfläche und die Konzentration der jeweiligen Spezies festgelegt. Es kann ein kompetitiver Adsorptionsmechanismus angenommen werden, ohne sequenzielle Adsorption von Öltröpfen an Tensidschichten. An hydrophoben Oberflächen erfolgt eine Adsorption von Tropfen daher nur, wenn die Oberfläche nicht vollständig durch Emulgatormoleküle belegt ist (C₁₂EO₇-Makroemulsion an methyliertem Glas). An hydrophilem Glimmer und Glas konnte keine Anreicherung ethoxylierter Tenside über die Konzentration in der Volumenphase hinaus festgestellt werden, wenn die Tensidaggregate eine hohe Krümmung (Kugelmizellen) aufwiesen (C_{13,15}EO₇/C_{13,15}EO₃-Nanoemulsion an Glimmer und C₁₂EO₇-Makroemulsion an Glas). Dadurch wird das Adsorptionsverhalten durch die relative Konzentration der Aggregate und Tropfen bestimmt. Grundsätzlich stimmen die Befunde mit Arbeiten von Malmsten *et al.* ^[21-22] überein, welche die Adsorption aus durch Phospholipide stabilisierten Emulsionen von Sojaöl in Wasser an hydrophilem und methyliertem Siliciumoxid mit Ellipsometrie untersuchten. Die Adsorptionsrate konnte dabei durch eine Abschirmung elektrostatischer Abstoßungskräfte zwischen polarem Siliciumoxid und den Lipiden gesteuert werden. ^[22] Obwohl die Autoren basierend auf Filmdicken auf adsorbierte Öltröpfen oder Liposomen an beiden Oberflächen schlossen, zeigt dies die Bedeutung der Wechselwirkungspotenziale für die Adsorption kolloidaler Systeme, vergleichbar mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Blomberg *et al.* ^[182] fanden adsorbierte Öltröpfen des gleichen Emulsionssystems auch an Glimmer, was den Einfluss der

verwendeten Emulgatoren auf das Verhalten der Emulsionen an festen Oberflächen unterstreicht. Dadurch ergibt sich in Anwendungen die Möglichkeit adsorptive Prozesse über die Zusammensetzung der Emulsionen zu steuern. Zusätzlich kann die Oberfläche durch stark adsorbierende Tenside gezielt modifiziert werden, um auf diese Weise z. B. attraktive hydrophobe Wechselwirkungen einzuführen.

Neben den Wechselwirkungspotenzialen und der Konzentration der Kolloide ist auch die Struktur der kontinuierlichen Phase der Emulsion entscheidend für das Verhalten an fest/flüssig-Grenzflächen. Im Gegensatz zu mizellaren Systemen höherer Krümmung können ausgedehnte lamellare Strukturen auch an hydrophilen Glasoberflächen zur Bildung durchgängiger Adsorptionsfilme führen. Anhand der PIT-Emulsionen auf Basis von $C_{12}EO_4$ konnte gezeigt werden, dass auf diese Weise ölhaltige Strukturen an die Oberfläche gebracht werden können. Durch gezielte nachträgliche Zugabe ionischer Tenside oder durch Variation der Emulgatormischung kann dann eine Freisetzung des Öls erfolgen. Damit sind die Öltröpfchen leichter für eine Verteilung auf der Oberfläche zugänglich, was einen wichtigen Aspekt für die Anwendungen darstellt. Bezugnehmend auf die Bedeutung der Ergebnisse für die Anwendung wurde deutlich, dass die Struktur und Dynamik von Emulsionen an fest/flüssig-Grenzflächen über die Zusammensetzung der Emulgatoren, die Art der Herstellung und die Struktur in der Volumenphase gesteuert werden kann. Für Anwendungen von niedrigviskosen verdünnten Emulsionen kann damit die Anlagerung der Ölphase und von in der Ölphase gelösten Wirkstoffen gezielt beeinflusst werden.

Ausblick für weitere wissenschaftliche Arbeiten

Die Untersuchungen zu den Modellemulsionen an fest/flüssig-Grenzflächen in dieser Arbeit ergaben, dass die Struktur und Dynamik der komplexen Mehrkomponentensysteme mit AFM und TIRF-M an Feststoffoberflächen zugänglich sind und durch FCS-Messungen an der Volumenphase unter korrespondierenden Bedingungen zu TIRF-M ergänzt werden können. Damit ermöglichen es optische Methoden unter gleichen Bedingungen sowohl die flüssige Phase als auch Oberflächen zu untersuchen.

Entscheidend bei der Aufklärung des Mechanismus der Phasentrennung sind vor allem weitergehende Untersuchungen zur Bildung des durchgehenden Tensidfilms an der Oberfläche und eine Korrelation mit der Struktur in der Volumenphase.

Dies schafft die Voraussetzung für eine weitergehende Variation der Zusammensetzung der Modellemulsionen in nachfolgenden Arbeiten:

- Bezogen auf den Mechanismus der Phasentrennung und Ostwald-Reifung in den Nanoemulsionen an Glas sollte die Änderung der Ölkomponente wichtige Information über den Diffusionsprozess liefern. Eine unterschiedliche Kettenlänge der Öle würde eine Veränderung der Reifungsrate zur Folge haben, wenn die Löslichkeit im Grenzflächenfilm geschwindigkeitsbestimmend ist.
- Der Austausch von CTAB und SDS durch hydrophile, nichtionische Tenside mit einer großen spontanen Krümmung wie $C_{12}EO_7$ in der Mischung mit $C_{12}EO_4$ wäre eine wichtige Alternative.
- Untersuchungen zum Einfluss langkettiger Alkohole und anderer Strukturbildner für die wässrige Phase.

5. Literaturverzeichnis

- [1] T. Förster, W. von Rybinski, Applications of Emulsions, in *Modern Aspects of Emulsion Science*, (Hrsg.: B. P. Binks), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**, S. 395-426.
- [2] C. Lovelyn, A. Attama, Current State of Nanoemulsions in Drug Delivery, *J. Biomater. Nanobiotechnol.* **2011**, *2*, 626-639.
- [3] D. K. Rodham, Colloid and interface science in formulation research for crop protection products, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, *5*, 280-287.
- [4] D. M. Dresselhuis, G. A. van Aken, E. H. A. de Hoog, M. A. Cohen Stuart, Direct observation of adhesion and spreading of emulsion droplets at solid surfaces, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1079-1085.
- [5] P. Izquierdo, J. W. Wiechers, E. Escribano, M. J. García-Celma, T. F. Tadros, J. Esquena, J. C. Dederen, C. Solans, A Study on the Influence of Emulsion Droplet Size on the Skin Penetration of Tetracaine, *Skin Pharmacol. Physiol.* **2007**, *20*, 263-270.
- [6] T. Förster, B. Jackwerth, W. Pittermann, W. von Rybinski, M. Schmitt, in *Emulsions: technology, structures, ingredients, formulations*, Verlag für chemische Industrie, Augsburg, **1998**, S. 9-14.
- [7] I. Grosse, K. Estel, Thin surfactant layers at the solid interface, *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278*, 1000-1006.
- [8] J. Sjöblom (Hrsg.), *Emulsions and Emulsion Stability*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **1996**.
- [9] B. P. Binks (Hrsg.), *Modern Aspects of Emulsion Science*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**.
- [10] T. F. Tadros (Hrsg.), *Emulsion Formation and Stability*, Wiley-VCH Weinheim, **2013**.
- [11] D. J. McClements, *Food Emulsions - Principles, Practices, and Techniques*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2016**,
- [12] T. G. Mason, J. N. Wilking, K. Meleson, C. B. Chang, S. M. Graves, Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, R635-R666.
- [13] C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M. J. Garcia-Celma, Nano-emulsions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, *10*, 102-110.
- [14] C. Solans, I. Solé, A. Fernández-Arteaga, J. Nolla, N. Azemar, J. M. Gutiérrez, A. Maestro, C. González, C. M. Pey, Nano-emulsion formation by low-energy methods and functional properties, in *Structure and Functional Properties of Colloidal Systems*, (Hrsg.: R. Hidalgo-Álvarez), Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2009**.
- [15] M. M. Fryd, T. G. Mason, Advanced Nanoemulsions, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 493-518.
- [16] K. Shinoda, H. Saito, The Stability of O/W type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: The emulsification by PIT-method, *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *30*, 258-263.
- [17] T. Förster, F. Schambil, W. von Rybinski, Production of Fine Disperse and Long-Term Stable Oil-In-Water Emulsions by the Phase Inversion Temperature Method, *J. Dispers. Sci. Technol.* **1992**, *13*, 183-193.
- [18] C. Solans, I. Solé, Nano-emulsions: Formation by low-energy methods, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17*, 246-254.

- [19] H. Xu, X. Zhang, Formation, characterization and stability of oil nanodroplets on immersed substrates, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2015**, *224*, 17-32.
- [20] W. von Rybinski, T. Förster, Fundamentals of the development and applications of new emulsion types, in *Horizons 2000 – aspects of colloid and interface science at the turn of the millenium. Progress in Colloid and Polymer Science*, (Hrsg.: G. Lagaly), Steinkopff, Darmstadt, **1998**, S. 126-135.
- [21] M. Malmsten, A.-L. Lindstrom, T. Wörnheim, Ellipsometry Studies of Interfacial Film Formation in Emulsion Systems, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *173*, 297-303.
- [22] M. Malmsten, A.-L. Lindström, T. Wörnheim, Electrostatic Effects on Interfacial Film Formation in Emulsion Systems, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *179*, 537-543.
- [23] B. Derjaguin, A theory of interaction of particles in presence of electric double layers and the stability of lyophobic colloids and disperse systems, *Acta Physicochim. URSS* **1939**, *10*, 333-346.
- [24] B. Derjaguin, L. D. Landau, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes, *Acta Physicochim. URSS* **1941**, *14*, 633-662.
- [25] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of The Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, **1948**,
- [26] J. van Megen, Untersuchung der Adsorptionsschichten von Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden mit Atomkraftmikroskopie, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2012**.
- [27] J. van Megen, Aggregationsstrukturen von Mischungen aus hochmolekularen und niedermolekularen grenzflächenaktiven Substanzen an Oberflächen und in der Volumenphase, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2013**.
- [28] J. H. Schulman, W. Stoeckenius, L. M. Prince, Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1677-1680.
- [29] M. Kahlweit, Microemulsions, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **1999**, *95*, 89-116.
- [30] K. Shinoda, H. Saito, The effect of temperature on the phase equilibria and the types of dispersions of the ternary system composed of water, cyclohexane, and nonionic surfactant, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 70-74.
- [31] M. Kahlweit, E. Leßner, R. Strey, Über das Phasenverhalten ternärer Systeme des Typs H₂O-Öl-Nichtionisches Tensid, *Colloid Polym. Sci.* **1983**, *261*, 954-964.
- [32] M. Kahlweit, R. Strey, Phase Behavior of Ternary Systems of the Type H₂O-Oil-Nonionic Amphiphile (Microemulsions), *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 654-668.
- [33] D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M. P. McDonald, Phase behaviour of polyoxyethylene surfactants with water. Mesophase structures and partial miscibility (cloud points), *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, *79*, 975-1000.
- [34] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525-1568.
- [35] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, Phase behavior of ternary systems: water-oil-nonionic surfactant as a near-tricritical phenomenon, *Langmuir* **1985**, *1*, 281-288.
- [36] M. Kahlweit, R. Strey, D. Haase, P. Firman, Properties of the three-phase bodies in water-oil-nonionic amphiphile mixtures, *Langmuir* **1988**, *4*, 785-790.
- [37] R. Strey, Microemulsion microstructure and interfacial curvature, *Colloid Polym. Sci.* **1994**, *272*, 1005-1019.
- [38] K. Shinoda, H. Arai, The Correlation between Phase Inversion Temperature In Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3485-3490.

- [39] T. Sottmann, C. Stubenrauch, Phase Behaviour, Interfacial Tension and Microstructure of Microemulsions, in *Microemulsions - Background, New Concepts, Applications, Perspectives*, (Hrsg.: C. Stubenrauch), John Wiley & Sons, Hoboken, **2008**, S. 1-47.
- [40] I. Hoffmann, P. Heunemann, B. Farago, I. Grillo, O. Holderer, M. Päch, M. Gradzielski, Structure and dynamics of nanoemulsions: Insights from combining dynamic and static neutron scattering, *Phys. Rev. E* **2012**, *86*, 061407.
- [41] B. P. Binks, Emulsions-Recent Advances in Understanding, in *Modern Aspects of Emulsion Science*, (Hrsg.: B. P. Binks), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**, S. 1-55.
- [42] T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, C. Solans, Formation and stability of nano-emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *108-109*, 303-318.
- [43] E. Barnea, J. Mizrahi, A generalized approach to the fluid dynamics of particulate systems, *Chem. Eng. J.* **1973**, *5*, 171-189.
- [44] I. B. Ivanov, Effect of surface mobility on the dynamic behavior of thin liquid films, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 1241-1262.
- [45] I. B. Ivanov, D. S. Dimitrov, Thin Film Drainage, in *Thin Liquid Films*, (Hrsg.: I. B. Ivanov), Marcel Dekker, New York, **1988**, S. 379-496.
- [46] I. B. Ivanov, K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, Flocculation and coalescence of micron-size emulsion droplets, *Colloids Surf., A* **1999**, *152*, 161-182.
- [47] B. Deminiere, A. Colin, F. Leal Calderon, J. Bibette, Lifetime and Destruction of Concentrated Emulsions Undergoing Coalescence, in *Modern Aspects of Emulsion Science*, (Hrsg.: B. P. Binks), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**, S. 261-291.
- [48] J. E. P. Izquierdo, Th. F. Tadros, C. Dederen, M. J. Garcia, N. Azemar, and C. Solans, Formation and Stability of Nano-Emulsions Prepared Using the Phase Inversion Temperature Method, *Langmuir* **2002**, *18*, 26-30.
- [49] W. Ostwald, Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper, *Z. Phys. Chem.* **1900**, *34*, 495-503.
- [50] J. N. Israelachvili, Adhesion and Wetting Phenomena, in *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*, Academic Press, San Diego, **2011**, S. 415-467.
- [51] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *19*, 35-50.
- [52] C. Wagner, Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung), *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 581-591.
- [53] A. S. Kabalnov, K. N. Makarov, A. V. Pertzov, E. D. Shchukin, Ostwald ripening in emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *138*, 98-104.
- [54] J. G. Weers, Molecular Diffusion in Emulsions and Emulsion Mixtures, in *Modern Aspects of Emulsion Science*, (Hrsg.: B. P. Binks), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**, S. 292-327.
- [55] Y. Enomoto, K. Kawasaki, M. Tokuyama, Computer modelling of Ostwald ripening, *Acta Metall.* **1987**, *35*, 907-913.
- [56] H. C. Hamaker, The London—van der Waals attraction between spherical particles, *Physica* **1937**, *4*, 1058-1072.
- [57] D. H. Napper, *Polymeric Stabilisation of Colloidal Dispersions*, Academic Press, London, **1983**,
- [58] A. Kabalnov, J. Weers, R. Arlauskas, T. Tarara, Phospholipids as Emulsion Stabilizers. 1. Interfacial Tensions, *Langmuir* **1995**, *11*, 2966-2974.
- [59] W. I. Higuchi, J. Misra, Physical degradation of emulsions via the molecular diffusion route and the possible prevention thereof, *J. Pharm. Sci.* **1962**, *51*, 459-466.
- [60] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5222-5228.

- [61] T. Förster, W. von Rybinski, A. Wadle, Influence of microemulsion phases on the preparation of fine-disperse emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, *58*, 119-149.
- [62] D. J. McClements, Edible nanoemulsions: fabrication, properties, and functional performance, *Soft Matter* **2011**, *7*, 2297-2316.
- [63] P. Taylor, Ostwald ripening in emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *75*, 107-163.
- [64] K. Meleson, S. Graves, T. G. Mason, Formation of Concentrated Nanoemulsions by Extreme Shear, *Soft Mater.* **2004**, *2*, 109-123.
- [65] B. Abismail, J. P. Canselier, A. M. Wilhelm, H. Delmas, C. Gourdon, Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability, *Ultrason. Sonochem.* **1999**, *6*, 75-83.
- [66] D. Morales, J. M. Gutiérrez, M. J. García-Celma, Y. C. Solans, A Study of the Relation between Bicontinuous Microemulsions and Oil/Water Nano-emulsion Formation, *Langmuir* **2003**, *19*, 7196-7200.
- [67] A. Wadle, T. Förster, W. von Rybinski, Influence of the microemulsion phase structure on the phase inversion temperature emulsification of polar oils, *Colloids Surf., A* **1993**, *76*, 51-57.
- [68] T. Sottmann, R. Strey, Ultralow interfacial tensions in water–n-alkane–surfactant systems, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 8606-8615.
- [69] K. Roger, B. Cabane, U. Olsson, Formation of 10–100 nm Size-Controlled Emulsions through a Sub-PIT Cycle, *Langmuir* **2010**, *26*, 3860-3867.
- [70] S. Sajjadi, Nanoemulsion Formation by Phase Inversion Emulsification: On the Nature of Inversion, *Langmuir* **2006**, *22*, 5597-5603.
- [71] L. Wang, K. J. Mutch, J. Eastoe, R. K. Heenan, J. Dong, Nanoemulsions Prepared by a Two-Step Low-Energy Process, *Langmuir* **2008**, *24*, 6092-6099.
- [72] L. Wang, R. Tabor, J. Eastoe, X. Li, R. K. Heenan, J. Dong, Formation and stability of nanoemulsions with mixed ionic-nonionic surfactants, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9772-9778.
- [73] W. von Rybinski, B. Guckenbiehl, H. Tesmann, Influence of co-surfactants on microemulsions with alkyl polyglycosides, *Colloids Surf., A* **1998**, *142*, 333-342.
- [74] J. N. Israelachvili, Contrasts between Intermolecular, Interparticle, and Intersurface Forces, in *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*, Academic Press, San Diego, **2011**, S. 205-222.
- [75] J. N. Israelachvili, Solvation, Structural, and Hydration Forces, in *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*, Academic Press, San Diego, **2011**, S. 341-380.
- [76] Y. Liang, N. Hilal, P. Langston, V. Starov, Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2007**, *134–135*, 151-166.
- [77] J. N. Israelachvili, R. M. Pashley, Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces, *Nature* **1983**, *306*, 249-250.
- [78] J. N. Israelachvili, Steric (Polymer-Mediated) and Thermal Fluctuation Forces, in *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*, Academic Press, San Diego, **2011**, S. 381-413.
- [79] T. Sottmann, R. Strey, S.-H. Chen, A small-angle neutron scattering study of nonionic surfactant molecules at the water–oil interface: Area per molecule, microemulsion domain size, and rigidity, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6483-6491.
- [80] D. Magde, E. Elson, W. W. Webb, Thermodynamic Fluctuations in a Reacting System-Measurement by Fluorescence Correlation Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **1972**, *29*, 705-708.
- [81] E. L. Elson, D. Magde, Fluorescence correlation spectroscopy. I. Conceptual basis and theory, *Biopolymers* **1974**, *13*, 1-27.

- [82] J. Widengren, U. Mets, R. Rigler, Fluorescence correlation spectroscopy of triplet states in solution: a theoretical and experimental study, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13368-13379.
- [83] J. Widengren, P. Schwille, Characterization of Photoinduced Isomerization and Back-Isomerization of the Cyanine Dye Cy5 by Fluorescence Correlation Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6416-6428.
- [84] K. Koynov, H.-J. Butt, Fluorescence correlation spectroscopy in colloid and interface science, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17*, 377-387.
- [85] D. Woll, Fluorescence correlation spectroscopy in polymer science, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 2447-2465.
- [86] N. Pal, S. D. Verma, M. K. Singh, S. Sen, Fluorescence Correlation Spectroscopy: An Efficient Tool for Measuring Size, Size-Distribution and Polydispersity of Microemulsion Droplets in Solution, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 7736-7744.
- [87] J. Widengren, R. Rigler, *Bioimaging* **1996**, *4*, 149-157.
- [88] C. Eggeling, J. Widengren, R. Rigler, C. A. M. Seidel, Photobleaching of Fluorescent Dyes under Conditions Used for Single-Molecule Detection: Evidence of Two-Step Photolysis, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2651-2659.
- [89] J. Widengren, A. Chmyrov, C. Eggeling, P.-Å. Löfdahl, C. A. M. Seidel, Strategies to Improve Photostabilities in Ultrasensitive Fluorescence Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 429-440.
- [90] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.
- [91] F. J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 949-983.
- [92] S. N. Magonov, M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH, Weinheim, **1996**,
- [93] S. Manne, J. P. Cleveland, H. E. Gaub, G. D. Stucky, P. K. Hansma, Direct Visualization of Surfactant Hemimicelles by Force Microscopy of the Electrical Double Layer, *Langmuir* **1994**, *10*, 4409-4413.
- [94] S. Manne, H. E. Gaub, Molecular Organization of Surfactants at Solid-Liquid Interfaces, *Science* **1995**, *270*, 1480-1482.
- [95] E. J. Wanless, W. A. Ducker, Organization of Sodium Dodecyl Sulfate at the Graphite–Solution Interface, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3207-3214.
- [96] H. N. Patrick, G. G. Warr, S. Manne, I. A. Aksay, Self-Assembly Structures of Nonionic Surfactants at Graphite/Solution Interfaces, *Langmuir* **1997**, *13*, 4349-4356.
- [97] L. M. Grant, F. Tiberg, W. A. Ducker, Nanometer-Scale Organization of Ethylene Oxide Surfactants on Graphite, Hydrophilic Silica, and Hydrophobic Silica, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4288-4294.
- [98] W. A. Ducker, L. M. Grant, Effect of Substrate Hydrophobicity on Surfactant Surface–Aggregate Geometry, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11507-11511.
- [99] M. Jabnoun, Adsorption layers of surfactant mixtures on non-polar solid particles and stability of dispersions, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2012**.
- [100] W. von Rybinski, M. Jabnoun, J. van Megen, F. Oesterhelt, C. Seidel, Structures of adsorption layers of surfactant mixtures on nonpolar solid surfaces, *Colloid Polym. Sci.* **2015**, *293*, 3107-3117.
- [101] D. Axelrod, Cell-substrate contacts illuminated by total internal reflection fluorescence, *J. Cell Biol.* **1981**, *89*, 141-145.
- [102] D Axelrod, a. T P Burghardt, N. L. Thompson, Total Internal Reflection Fluorescence, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* **1984**, *13*, 247-268.
- [103] A. L. Stout, D. Axelrod, Evanescent field excitation of fluorescence by epi-illumination microscopy, *Appl. Opt.* **1989**, *28*, 5237-5242.

- [104] B. Huang, M. Bates, X. Zhuang, Super-Resolution Fluorescence Microscopy, *Annu. Rev. Biochem.* **2009**, *78*, 993-1016.
- [105] S. W. Hell, Microscopy and its focal switch, *Nat. Meth.* **2009**, *6*, 24-32.
- [106] M. Heilemann, Fluorescence microscopy beyond the diffraction limit, *J. Biotechnol.* **2010**, *149*, 243-251.
- [107] G. B. Airy, On the Diffraction of an Object-glass with Circular Aperture, *Trans. Cambridge Philos. Soc.* **1835**, *5*, 283-291.
- [108] T. J. Gould, S. T. Hess, J. Bewersdorf, Optical Nanoscopy: From Acquisition to Analysis, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2012**, *14*, 231-254.
- [109] E. Abbe, Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung, *Arch. Mikr. Anat.* **1873**, *9*, 413-468.
- [110] J. W. Strutt (Lord Rayleigh), On the theory of optical images with special reference to the microscope, *Philos. Mag.* **1896**, *42*, 167-195.
- [111] S. W. Hell, Far-Field Optical Nanoscopy, *Science* **2007**, *316*, 1153-1158.
- [112] S. W. Hell, J. Wichmann, Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy, *Opt. Lett.* **1994**, *19*, 780-782.
- [113] S. W. Hell, M. Kroug, Ground-state-depletion fluorescence microscopy: A concept for breaking the diffraction resolution limit, *Appl. Phys. B* **1995**, *60*, 495-497.
- [114] E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, H. F. Hess, Imaging Intracellular Fluorescent Proteins at Nanometer Resolution, *Science* **2006**, *313*, 1642-1645.
- [115] M. J. Rust, M. Bates, X. Zhuang, Sub-diffraction-limit imaging by stochastic optical reconstruction microscopy (STORM), *Nat. Meth.* **2006**, *3*, 793-796.
- [116] M. Heilemann, S. van de Linde, M. Schüttpelz, R. Kasper, B. Seefeldt, A. Mukherjee, P. Tinnefeld, M. Sauer, Subdiffraction-Resolution Fluorescence Imaging with Conventional Fluorescent Probes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6172-6176.
- [117] M. Heilemann, S. van de Linde, A. Mukherjee, M. Sauer, Super-Resolution Imaging with Small Organic Fluorophores, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6903-6908.
- [118] A. Sharonov, R. M. Hochstrasser, Wide-field subdiffraction imaging by accumulated binding of diffusing probes, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 18911-18916.
- [119] A. Small, S. Stahlheber, Fluorophore localization algorithms for super-resolution microscopy, *Nat. Meth.* **2014**, *11*, 267-279.
- [120] K. I. Mortensen, L. S. Churchman, J. A. Spudich, H. Flyvbjerg, Optimized localization analysis for single-molecule tracking and super-resolution microscopy, *Nat. Meth.* **2010**, *7*, 377-381.
- [121] S. van de Linde, A. Loschberger, T. Klein, M. Heidbreder, S. Wolter, M. Heilemann, M. Sauer, Direct stochastic optical reconstruction microscopy with standard fluorescent probes, *Nat. Protocols* **2011**, *6*, 991-1009.
- [122] D. E. Koppel, Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cumulants, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 4814-4820.
- [123] R. Janissen, Biomolecular based nano manipulation with a combined atomic force microscope and single molecule fluorescence setup, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2008**.
- [124] S. Marawske, Fluorescence Spectroscopy and Imaging of polymer bound fluorophores and immobilised bio-molecules, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2011**.
- [125] T. Inoue, M. Matsuda, Y. Nibu, Y. Misono, M. Suzuki, Phase Behavior of Heptaethylene Glycol Dodecyl Ether and Its Aqueous Mixture Revealed by DSC and FT-IR Spectroscopy, *Langmuir* **2001**, *17*, 1833-1840.

- [126] A. Willmes, Untersuchung der temperaturinduzierten Phaseninversion von Öl/Wasser/Tensidsystemen zur Herstellung stabiler Emulsionen, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2015**.
- [127] T. H. Förster, W. von Rybinski, H. Tesmann, A. Wadle, Calculation of optimum emulsifier mixtures for phase inversion emulsification, *Int. J. Cosmet. Sci.* **1994**, *16*, 84-92.
- [128] G. Gillberg, L. Eriksson, S. Friberg, in *Emulsions, Lattices and Dispersions*, (Hrsg.: P. Becher, M. N. Yudenfreund), Marcel Dekker, New York, **1978**, S. 201-209.
- [129] J. Koenzgen, Charakterisierung von PIT-Emulsionen mit Fluoreszenzkorrelationspektroskopie, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2016**.
- [130] B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, J. Allgaier, D. Richter, Amphiphilic Block Copolymers as Efficiency Boosters for Microemulsions, *Langmuir* **1999**, *15*, 6707-6711.
- [131] G. Gompper, D. Richter, R. Strey, Amphiphilic block copolymers in oil-water-surfactant mixtures: efficiency boosting, structure, phase behaviour and mechanism, *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, 9055-9074.
- [132] H. Endo, J. Allgaier, G. Gompper, B. Jakobs, M. Monkenbusch, D. Richter, T. Sottmann, R. Strey, Membrane Decoration by Amphiphilic Block Copolymers in Bicontinuous Microemulsions, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 102-105.
- [133] B. W. Barry, G. M. Saunders, Rheology of systems containing cetomacrogol 1000—cetostearyl alcohol. I. Self-bodying action, *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *38*, 616-625.
- [134] B. W. Barry, The self bodying action of the mixed emulsifier sodium dodecyl sulfate/cetyl alcohol, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *28*, 82-91.
- [135] B. W. Barry, G. M. Saunders, The self-bodying action of alkyltrimethylammonium bromides/cetostearyl alcohol mixed emulsifiers; Influence of quaternary chain length, *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, *35*, 689-705.
- [136] P. Greenspan, S. D. Fowler, Spectrofluorometric studies of the lipid probe, Nile red, *J. Lipid Res.* **1985**, *26*, 781-789.
- [137] A. K. Dutta, K. Kamada, K. Ohta, Spectroscopic studies of Nile red in organic solvents and polymers, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *93*, 57-64.
- [138] C. Lin, J. Zhao, R. Jiang, Nile red probing for the micelle-to-vesicle transition of AOT in aqueous solution, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *464*, 77-81.
- [139] A. Datta, D. Mandal, S. K. Pal, K. Bhattacharyya, Intramolecular Charge Transfer Processes in Confined Systems. Nile Red in Reverse Micelles, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10221-10225.
- [140] E. Fleige, B. Ziem, M. Grabolle, R. Haag, U. Resch-Genger, Aggregation Phenomena of Host and Guest upon the Loading of Dendritic Core-Multishell Nanoparticles with Solvatochromic Dyes, *Macromolecules* **2012**, *45*, 9452-9459.
- [141] D. G. Yablou, A. M. Schilowitz, Solvatochromism of Nile Red in Nonpolar Solvents, *Appl. Spectrosc.* **2004**, *58*, 843-847.
- [142] M. E. C. D. R. Oliveira, G. Hungerford, M. d. G. Miguel, H. D. Burrows, Solvatochromic fluorescent probes in bicontinuous microemulsions, *J. Mol. Struct.* **2001**, *563-564*, 443-447.
- [143] F. Perrin, Mouvement Brownien d'un ellipsoïde (II). Rotation libre et dépolariation des fluorescences. Translation et diffusion de molécules ellipsoïdales, *J. Phys. Radium* **1936**, *7*, 1-11.
- [144] S. Hansen, Translational friction coefficients for cylinders of arbitrary axial ratios estimated by Monte Carlo simulation, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9111-9115.
- [145] N. A. Mazer, G. Olofsson, Calorimetric studies of micelle formation and micellar growth in sodium dodecyl sulfate solutions, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4584-4593.

- [146] P. Kask, K. Palo, D. Ullmann, K. Gall, Fluorescence-intensity distribution analysis and its application in biomolecular detection technology, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1999**, *96*, 13756-13761.
- [147] C. McAuliffe, Solubility in Water of Paraffin, Cycloparaffin, Olefin, Acetylene, Cycloolefin, and Aromatic Hydrocarbons¹, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1267-1275.
- [148] C. McAuliffe, Solubility in Water of Normal C₉ and C₁₀, Alkane Hydrocarbons, *Science* **1969**, *163*, 478-479.
- [149] W. Hayduk, H. Laudie, Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions, *AIChE J.* **1974**, *20*, 611-615.
- [150] S. Outcalt, A. Laesecke, T. J. Fortin, Density and speed of sound measurements of hexadecane, *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 700-706.
- [151] T. Engels, T. Förster, W. von Rybinski, The influence of coemulsifier type on the stability of oil-in-water emulsions, *Colloids Surf., A* **1995**, *99*, 141-149.
- [152] S. I. Park, C. F. Quate, Tunneling microscopy of graphite in air, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 112-114.
- [153] A. J. Groszek, Selective Adsorption at Graphite/Hydrocarbon Interfaces, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1970**, *314*, 473-498.
- [154] J. P. Rabe, S. Buchholz, Commensurability and Mobility in Two-Dimensional Molecular Patterns on Graphite, *Science* **1991**, *253*, 424-427.
- [155] B. M. Folmer, K. Holmberg, The cross-sectional headgroup area of nonionic surfactants; the influence of polydispersity, *Colloids Surf., A* **2001**, *180*, 187-191.
- [156] W. Brown, Z. Pu, R. Rymden, Size and shape of nonionic amphiphile micelles: NMR self-diffusion and static and quasi-elastic light-scattering measurements on C12E5, C12E7, and C12E8 in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6086-6094.
- [157] A. Patist, S. S. Bhagwat, K. W. Penfield, P. Aikens, D. O. Shah, On the measurement of critical micelle concentrations of pure and technical-grade nonionic surfactants, *J. Surfactants Deterg.* **2000**, *3*, 53-58.
- [158] J. Weiss, J. N. Coupland, D. Brathwaite, D. J. McClements, Influence of molecular structure of hydrocarbon emulsion droplets on their solubilization in nonionic surfactant micelles, *Colloids Surf., A* **1997**, *121*, 53-60.
- [159] S. C. Bhattacharya, H. T. Das, S. P. Moulik, Quenching of fluorescence of 2-anthracene sulphonate by cetylpyridinium chloride in micellar solutions of Tweens, Triton X-100, sodium dodecylsulphate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, *71*, 257-262.
- [160] S. Ariyaprakai, S. R. Dungan, Influence of surfactant structure on the contribution of micelles to Ostwald ripening in oil-in-water emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *343*, 102-108.
- [161] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, Mixed Micelles, in *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2003**, S. 119-138.
- [162] M. J. Rosen, A. W. Cohen, M. Dahanayake, X. Y. Hua, Relationship of structure to properties in surfactants. 10. Surface and thermodynamic properties of 2-dodecyloxypoly(ethenoxyethanol)s, C₁₂H₂₅(OC₂H₄)_xOH, in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 541-545.
- [163] C. Zhang, Untersuchung der Adsorption von ionischen Tensiden an Feststoffpulvern und ebenen Feststoffoberflächen, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2014**.
- [164] T. J. V. Prazeres, M. Beija, F. V. Fernandes, P. G. A. Marcelino, J. P. S. Farinha, J. M. G. Martinho, Determination of the critical micelle concentration of surfactants and amphiphilic block copolymers using coumarin 153, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *381*, 181-187.

- [165] W. A. Ducker, E. J. Wanless, Adsorption of Hexadecyltrimethylammonium Bromide to Mica: Nanometer-Scale Study of Binding-Site Competition Effects, *Langmuir* **1999**, *15*, 160-168.
- [166] W. Thomson (Lord Kelvin), On the equilibrium vapour at a curved surface of liquid, *Proc. R. Soc. Edinb.* **1870**, *7*, 63-68.
- [167] J. A. Marqusee, Dynamics of late stage phase separations in two dimensions, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 976-981.
- [168] K. Shorlin, S. Krylov, M. Zinke-Allmang, Fundamental problems concerning three dimensional clustering on surfaces, *Physica A* **1998**, *261*, 248-265.
- [169] A. S. Kabalnov, A. V. Pertzov, E. D. Shchukin, Ostwald ripening in emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *118*, 590-597.
- [170] M. Zinke-Allmang, Phase separation on solid surfaces: nucleation, coarsening and coalescence kinetics, *Thin Solid Films* **1999**, *346*, 1-68.
- [171] J. R. Rogers, J. P. Downey, W. K. Witherow, B. R. Facemire, D. O. Frazier, V. E. Fradkov, S. S. Mani, M. E. Glicksman, Coarsening of three-dimensional droplets by two-dimensional diffusion: Part I. Experiment, *J. Electron. Mater.* **1994**, *23*, 999-1006.
- [172] M. Zinke-Allmang, L. C. Feldman, Scaling and self-similarity in growth of clusters on surfaces, *Appl. Surf. Sci.* **1991**, *52*, 357-362.
- [173] X. Zheng, B. Bigot, Ostwald ripening on a substrate : modeling local interparticle diffusion, *J. Phys. II France* **1994**, *4*, 743-750.
- [174] K. K. Sin, C. P. Y. Chan, T. H. Pang, M. Seydack, R. Renneberg, A highly sensitive fluorescent immunoassay based on avidin-labeled nanocrystals, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 638-644.
- [175] H. Deschout, F. C. Zanacchi, M. Mlodzianoski, A. Diaspro, J. Bewersdorf, S. T. Hess, K. Braeckmans, Precisely and accurately localizing single emitters in fluorescence microscopy, *Nat. Meth.* **2014**, *11*, 253-266.
- [176] T. Kato, T. Nakamura, M. Yamashita, M. Kawaguchi, T. Kato, T. Itoh, Surfactant properties of purified polyglycerol monolaurates, *J. Surfactants Deterg.* **2003**, *6*, 331-337.
- [177] J. W. Gibbs, *The collected works of J. Willard Gibbs*, Yale University Press, New Haven, **1948**, S. 252-258.
- [178] A. S. Kabalnov, Coalescence in Emulsions, in *Modern Aspects of Emulsion Science*, (Hrsg.: B. P. Binks), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**, S. 205-260.
- [179] A. Kabalnov, H. Wennerström, Macroemulsion Stability: The Oriented Wedge Theory Revisited, *Langmuir* **1996**, *12*, 276-292.
- [180] E. P. Favvas, A. C. Mitropoulos, What is spinodal decomposition?, *J. Eng. Sci. Tech. Rev.* **2008**, *1*, 25-27.
- [181] Z. Mei, S. Liu, L. Wang, J. Jiang, J. Xu, D. Sun, Preparation of positively charged oil/water nano-emulsions with a sub-PIT method, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *361*, 565-572.
- [182] P. M. C. E. Blomberg, T. Wörnheim, Surface Interactions in emulsions and liposome solutions, *Colloids Surf., A* **1999**, *159*, 149-157.
- [183] P.-O. Gendron, F. Avaltroni, K. J. Wilkinson, Diffusion Coefficients of Several Rhodamine Derivatives as Determined by Pulsed Field Gradient–Nuclear Magnetic Resonance and Fluorescence Correlation Spectroscopy, *J. Fluoresc.* **2008**, *18*, 1093-1101.
- [184] M. L. Huber, R. A. Perkins, A. Laesecke, D. G. Friend, J. V. Sengers, M. J. Assael, I. N. Metaxa, E. Vogel, R. Mareš, K. Miyagawa, New International Formulation for the Viscosity of H₂O, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2009**, *38*, 101-125.

6. Anhang

6.1 Ergebnisse der FCS-Kurvenanpassung

Dieses Kapitel enthält eine Aufstellung der Ergebnisse der Kurvenanpassungen im Rahmen der FCS-Messungen sowie die Kalibrierung des jeweiligen konfokalen Volumens mit Rhodamin 110 (Rh 110) in wässriger Lösung (Tabelle 6.1-2 bis Tabelle 6.1-8). Die Anpassung der Korrelationskurven von Rh 110 erfolgte mit Gleichung 6.1-1 unter Berücksichtigung eines Tripletzustands mit einem exponentiellen Bunchingterm zusätzlich zur translativen Diffusion. Gleichung 6.1-1 stimmt formal mit Gleichung 2.4-7 (siehe Kapitel 2.4) überein. Zur Unterscheidung der Parameter wurden die Amplitude mit A und die charakteristische Zeit des Tripletterms mit t_t bezeichnet.

$$G(t_c) = 1 + \frac{1}{N_F} \cdot \frac{1}{1 + \frac{t_c}{t_d}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega_0}{z_0}\right)^2 \frac{t_c}{t_d}}} \cdot \left(1 - A + A e^{-\frac{t_c}{t_t}}\right) \quad (6.1-1)$$

Zum Ausgleich geringer Temperaturschwankungen bei den Messungen wurde der Diffusionskoeffizienten von Rh 110 bei verschiedenen Temperaturen T aus $D = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 295,65 K^[183] mit Gleichung 6.1-2 bestimmt.

$$D(T) = D(295,65 \text{ K}) \cdot \frac{T}{296,65 \text{ K}} \cdot \frac{\eta(295,65 \text{ K})}{\eta(T)} \quad (6.1-2)$$

Die dafür benötigte temperaturabhängige dynamische Viskosität von Wasser η wurde mit Gleichung 6.1-3 berechnet. Die Parameter a_i und b_i sind in Tabelle 6.1-1 dargestellt.^[184]

$$\eta(T) = 10^{-6} \sum_{i=1}^4 a_i \left(\frac{T}{T^*}\right)^{b_i} \quad \text{mit } T^* = 300 \text{ K} \quad (6.1-3)$$

Dieser Zusammenhang wurde auch zur Bestimmung der Viskosität der kontinuierlichen Wasserphase der Emulsionen bei der Berechnung der hydrodynamischen Radien ausgenutzt.

Tabelle 6.1-1: Parameter a_i und b_i in Gleichung 6.1-3 zur Berechnung der Viskosität η von Wasser als Funktion der Temperatur nach Huber *et al.* ^[184].

i	a_i [Pa s]	b_i
1	280,68	-1,9
2	511,45	-7,7
3	61,131	-19,6
4	0,45903	-40

Tabelle 6.1-2: Ergebnisse der Anpassung von Gleichung 2.4-7 an die Korrelationskurven von Nilrot in der $C_{12}EO_4$ -Nanoemulsion (siehe Abbildung 4.3-2) zur Bestimmung des mittleren Tropfenradius R als Funktion des Emulsionsalters. Aufgrund einer besseren Stabilität der Anpassung wurde das Achsenverhältnis des konfokalen Volumens z_0/ω_0 konstant gehalten. Die Messtemperatur T betrug 295,15 K. Daraus resultiert nach Gleichung 6.1-3 eine dynamische Viskosität der kontinuierlichen Wasserphase η von 0,95 mPa s. Die Kalibrierung des konfokalen Volumens mit Rhodamin 110 ergab nach Anpassung von Gleichung 6.1-1 an die Korrelationskurve eine Diffusionszeit t_d von 0,040 ms bei 293,15 K (N_F : 4,6; A : 0,12; t_i : 0,003; z_0/ω_0 : 7,0). Unter Verwendung von $D = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ wurde ω_0 zu 0,25 μm bestimmt.

Emulsionsalter	N_F	t_d	B	t_b	z_0/ω_0	R
[h]		[ms]		[ms]		[nm]
0	6,8	1,3	0,1	0,4	7,0	18
1	7,2	1,3	0,1	0,4	7,0	18
2	7,7	1,5	0,1	0,4	7,0	22
3	5,5	2,3	0,1	0,4	7,0	32
4	6,2	1,6	0,1	0,4	7,0	23
5	6,3	1,9	0,1	0,4	7,0	28
6	4,4	3,3	0,1	0,4	7,0	48
7	3,7	3,2	0,1	0,4	7,0	46

Tabelle 6.1-3: Ergebnisse der Anpassung von Gleichung 2.4-3 bzw. 2.4-7 an die Korrelationskurven von Nilrot in der $C_{12}EO_4$ (SDS)- und $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion (siehe Abbildung 4.3-2 und Abbildung 4.3-5) zur Bestimmung des mittleren Tropfenradius R . Aufgrund einer besseren Stabilität der Anpassung wurde das Achsenverhältnis des konfokalen Volumens z_0/ω_0 konstant gehalten. Die Messtemperatur T betrug 295,15 K. Daraus resultiert nach Gleichung 6.1-3 eine dynamische Viskosität der kontinuierlichen Wasserphase η von 0,95 mPa s. Die korrespondierenden Ergebnisse zur Kalibrierung des konfokalen Volumens befinden sich in nachfolgender Tabelle 6.1-4.

Emulsion	N_F	t_d	B	t_b	z_0/ω_0	R
		[ms]		[ms]		[nm]
$C_{12}EO_4$ (SDS)-Nanoemulsion	17,8	0,8	-	-	7,0	12
$C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion	4,4	2,2	0,6	8,8	7,0	31

Tabelle 6.1-4 Ergebnisse der Anpassung von Gleichung 6.1-1 an die Korrelationskurven von Rhodamin 110 in wässriger Lösung zur Bestimmung von ω_0 im Rahmen der Messungen der $C_{12}EO_4$ (SDS)- und der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion (Tabelle 6.1-3). Aufgrund einer besseren Stabilität der Anpassung wurden die Zeitkonstante des Tripletterms t_t und das Achsenverhältnis des konfokalen Volumens z_0/ω_0 konstant gehalten.

Kalibrierung für Emulsionsmessung der	N_F	t_d [ms]	A	t_t [ms]	z_0/ω_0	T [K]	D [$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	ω_0 [μm]
$C_{12}EO_4$ (SDS)- Nanoemulsion	4,4	0,036	0,09	0,003	7,0	295,15	4,2	0,25
$C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, SDS)-Nanoemulsion	5,3	0,038	0,07	0,003	7,0	295,15	4,2	0,25

Tabelle 6.1-5: Ergebnisse der Anpassung von Gleichung 6.1-1 an die Korrelationskurven von Rhodamin 110 in wässriger Lösung zur Bestimmung von ω_0 im Rahmen der Messungen der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$)- und der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion als Funktion des Emulsionsalters. Die Angabe der Tage in der ersten Spalte korrespondiert mit dem Emulsionsalter in Tabelle 6.1-6 und Tabelle 6.1-7. Aufgrund einer besseren Stabilität der Anpassung wurden die Zeitkonstante des Tripletterms t_t und das Achsenverhältnis des konfokalen Volumens z_0/ω_0 konstant gehalten.

Tage	N_F	t_d [ms]	A	t_t [ms]	z_0/ω_0	T [K]	D [$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	ω_0 [μm]
0	3,9	0,037	0,10	0,003	7,0	295,65	4,3	0,25
7	6,3	0,034	0,10	0,003	7,0	296,15	4,3	0,24
15	6,5	0,032	0,09	0,003	7,0	298,15	4,6	0,24
21	4,8	0,037	0,09	0,003	7,0	295,65	4,3	0,25
35	4,6	0,040	0,12	0,003	7,0	293,15	4,0	0,25
47	4,8	0,038	0,07	0,003	7,0	295,15	4,2	0,25
55	4,4	0,036	0,09	0,003	7,0	295,15	4,2	0,25
63	5,3	0,041	0,10	0,003	7,0	294,15	4,1	0,26
70	4,6	0,034	0,07	0,003	7,0	297,65	4,6	0,25
76	5,3	0,039	0,07	0,003	7,0	295,15	4,3	0,26
83	5,1	0,039	0,09	0,003	7,0	297,15	4,5	0,26
90	2,8	0,039	0,08	0,003	7,0	295,15	4,3	0,26
97	5,8	0,035	0,08	0,003	7,0	298,15	4,6	0,25

Tabelle 6.1-6: Ergebnisse der Anpassung von Gleichung 2.4-3 bzw. 2.4-7 an die Korrelationskurven von Nilrot in der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH)-Nanoemulsion (siehe Abbildung 4.3-5) zur Bestimmung des mittleren Tropfenradius R als Funktion des Emulsionsalters unter Verwendung von ω_0 aus Tabelle 6.1-5. Aufgrund einer besseren Stabilität der Anpassung wurde das Achsenverhältnis des konfokalen Volumens z_0/ω_0 konstant gehalten. Die temperaturabhängige dynamische Viskosität der kontinuierlichen Wasserphase η wurde mit Gleichung 6.1-3 berechnet.

Emulsionsalter [Tage]	N _F	t _d [ms]	B	t _b [ms]	z ₀ /ω ₀	T [K]	η [mPa s]	R [nm]
0	1,9	2,3	–	–	7,0	295,65	0,94	34
7	1,2	3,1	0,2	7,2	7,0	296,15	0,93	49
21	0,9	3,0	0,8	7,1	7,0	295,65	0,94	43
35	1,1	3,8	0,2	8,0	7,0	295,15	0,95	54
47	0,7	4,1	0,8	8,0	7,0	295,15	0,95	60
55	1,7	4,6	0,3	4,7	7,0	295,15	0,95	69
63	0,7	4,6	0,4	7,3	7,0	296,15	0,93	64
70	1,0	4,3	–	–	7,0	297,65	0,90	66
76	1,1	5,2	–	–	7,0	295,15	0,95	70
83	0,9	4,2	–	–	7,0	299,15	0,87	61
97	0,9	5,3	0,5	5,7	7,0	298,15	0,89	81

Tabelle 6.1-7: Ergebnisse der Anpassung von Gleichung 2.4-3 bzw. 2.4-7 an die Korrelationskurven von Nilrot in der C₁₂EO₄ (C₁₆H₃₃OH, CTAB)-Nanoemulsion (siehe Abbildung 4.6-5) zur Bestimmung des mittleren Tropfenradius R als Funktion des Emulsionsalters unter Verwendung von ω_0 aus Tabelle 6.1-5. Aufgrund einer besseren Stabilität der Anpassung wurde das Achsenverhältnis des konfokalen Volumens z_0/ω_0 konstant gehalten. Die temperaturabhängige dynamische Viskosität der kontinuierlichen Wasserphase η wurde mit Gleichung 6.1-3 berechnet.

Emulsionsalter [Tage]	N _F	t _d [ms]	B	t _b [ms]	z ₀ /ω ₀	T [K]	η [mPa s]	R [nm]
0	2,3	3,5	0,8	11,3	7,0	295,65	0,94	52
7	1,7	4,2	0,6	9,1	7,0	296,15	0,93	67
15	9,8	2,3	–	–	7,0	297,15	0,91	35
21	0,8	3,3	0,9	5,3	7,0	295,65	0,94	46
35	1,1	2,7	0,6	5,3	7,0	295,15	0,95	38
55	1,8	5,2	0,8	8,4	7,0	295,15	0,95	78
63	0,7	4,6	0,4	7,3	7,0	296,15	0,93	96
70	1,8	4,2	0,7	7,3	7,0	297,65	0,90	64
76	3,7	6,5	0,7	9,2	7,0	295,15	0,95	88
83	2,2	4,5	0,6	8,1	7,0	299,15	0,87	65
90	1,4	6,0	0,8	6,7	7,0	297,15	0,91	86
97	2,7	3,1	1,0	7,4	7,0	298,15	0,89	47

Tabelle 6.1-8: Ergebnisse der Anpassung von Gleichung 2.4-3 an die Korrelationskurven von Nilrot in wässriger Lösung von SDS ($c = 20$ mM) und $C_{12}EO_4$ bei verschiedenen Konzentrationen des nichtionischen Tensids von 0–90 mM (siehe Abbildung 4.3-3). Die Messungen der Tensidlösungen sowie die Kalibrierung des konfokalen Volumens (Messung und Auswertung) mit Tetramethylrhodamin wurden von J. Koenzgen durchgeführt. Eine Beschreibung des verwendeten Mikroskops sowie die experimentellen Bedingungen befinden sich in [129]. Aus der Diffusionszeit wurde neben dem Radius einer Kugel auch die große Halbachse eines prolates (a) und oblates (b) Ellipsoids bestimmt. Aufgrund einer besseren Stabilität der Anpassung wurde das Achsenverhältnis des konfokalen Volumens z_0/ω_0 konstant gehalten.

$C_{12}EO_4$ - Konzentration [mM]	N_F	t_d [ms]	z_0/ω_0	ω_0 [μm]	R_{Kugel} [nm]	a prolates Ellipsoid [nm]	b oblates Ellipsoid [nm]
0	7,4	0,8	5,0	0,53	2,5	–	–
9	4,1	1,2	5,0	0,53	3,7	6,4	5,5
18	3,4	1,5	5,0	0,57	3,9	7,1	5,8
28	2,8	1,6	5,0	0,53	5,0	11,0	7,5
40	4,7	2,1	5,0	0,57	5,4	12,7	7,9
50	26,0	2,1	5,0	0,51	7,0	19,3	10,5
60	5,2	2,4	5,0	0,51	7,9	23,4	11,9
70	3,3	2,8	5,0	0,51	9,2	29,0	13,9
80	15,7	3,4	5,0	0,51	11,1	37,8	16,8
90	0,9	3,8	5,0	0,54	11,3	39,0	17,1

6.2 Zeitabhängige Tropfenradien und Ölvolumina an Glas

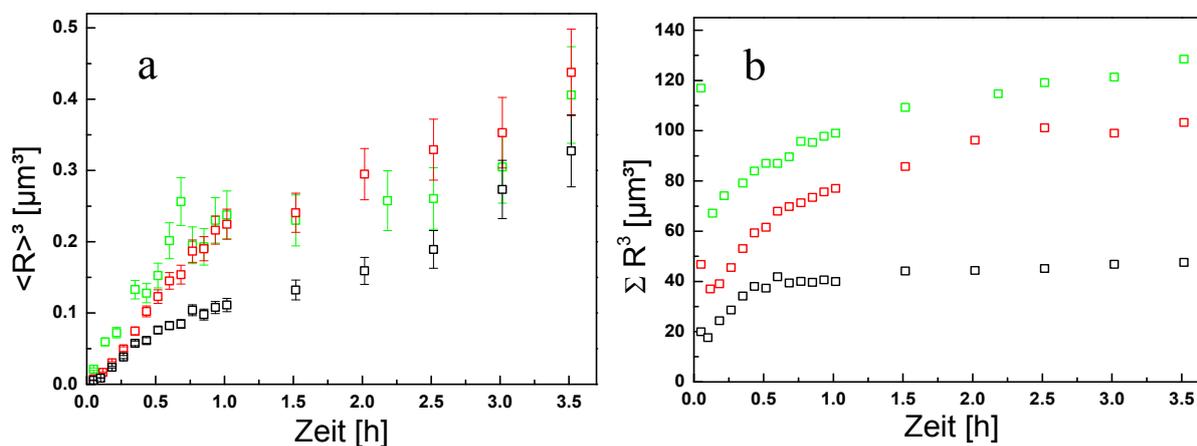


Abbildung 6.2-1: (a) Mittlerer Tropfenradius zur dritten Potenz ($\langle R \rangle^3$) und (b) Gesamtvolumen der Tropfen pro Beobachtungsfeld ($\sum R^3$) als Funktion der Zeit für die $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas bei einem Ölanteil von 0,02 Gew.-%. Zur Bestimmung von R aus den TIRF-M-Bildern wurde eine Kreisform der Öldomänen angenommen. Diese Abbildung enthält neben den in Abbildung 4.7-2 gezeigten Daten auch die Ergebnisse aller weiteren Messungen des Systems.

Tabelle 6.2-1: Anfangsradien, Tropfenzahl und Reifungsraten der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas bei einem Ölteil von 0,02 Gew.-%.

Anfangsradius [μm]	Tropfenzahl	Reifungsraten [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]
0,18	2339	$1,8 \cdot 10^{-23}$
0,28	3189	$1,4 \cdot 10^{-23}$
0,20	4253	$2,2 \cdot 10^{-23}$

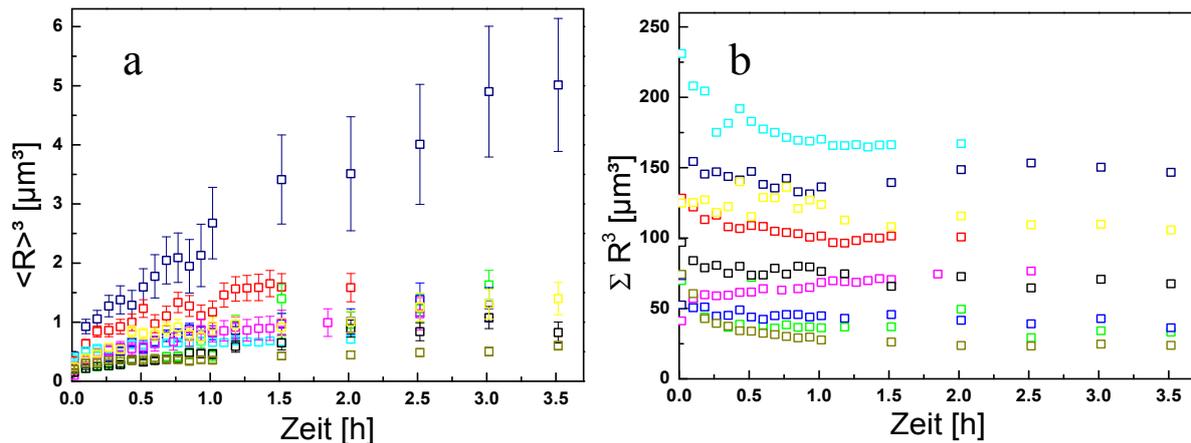


Abbildung 6.2-2: (a) Mittlerer Tropfenradius zur dritten Potenz ($\langle R \rangle^3$) und (b) Gesamtvolumen der Tropfen pro Beobachtungsfeld ($\sum R^3$) als Funktion der Zeit für die $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas bei einem Ölteil von 0,2 Gew.-%. Zur Bestimmung von R aus den TIRF-M-Bildern wurde eine Kreisform der Öldomänen angenommen. Diese Abbildung enthält neben den in Abbildung 4.7-10 gezeigten Daten auch die Ergebnisse aller weiteren Messungen des Systems.

Tabelle 6.2-2: Anfangsradien, Tropfenzahl und Reifungsraten der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas bei einem Ölteil von 0,2 Gew.-%.

Anfangsradius [μm]	Tropfenzahl	Reifungsraten [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]
0,53	409	$6,5 \cdot 10^{-23}$
0,75	189	$2,7 \cdot 10^{-22}$
0,71	223	$1,4 \cdot 10^{-22}$
0,53	322	$1,1 \cdot 10^{-22}$
0,58	259	$6,3 \cdot 10^{-23}$
0,74	357	$1,7 \cdot 10^{-23}$
0,46	198	$1,0 \cdot 10^{-22}$
0,62	355	$5,2 \cdot 10^{-23}$
0,58	263	$2,0 \cdot 10^{-23}$

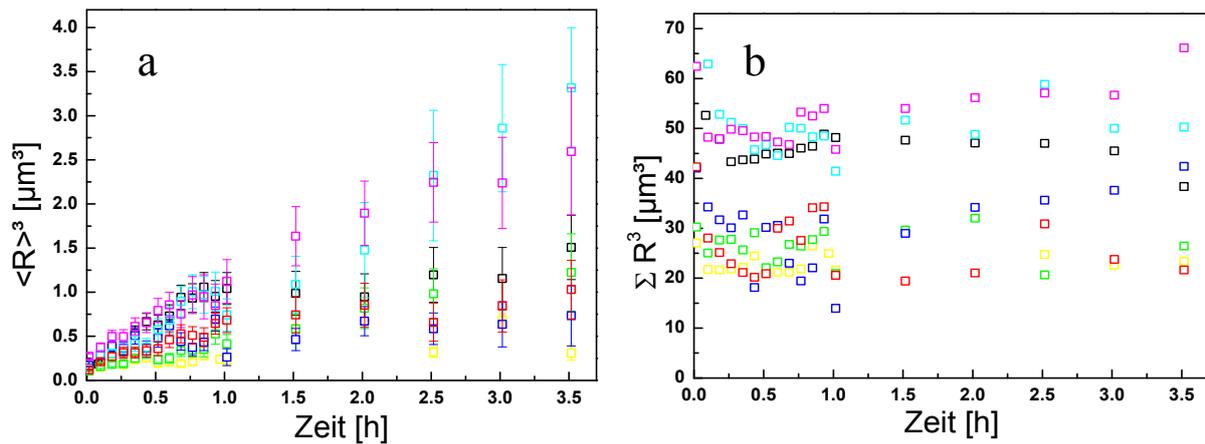


Abbildung 6.2-3: (a) Mittlerer Tropfenradius zur dritten Potenz ($\langle R \rangle^3$) und (b) Gesamtvolumen der Tropfen pro Beobachtungsfeld ($\sum R^3$) als Funktion der Zeit für die $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas bei einem Ölanteil von 2 Gew.-%. Zur Bestimmung von R aus den TIRF-M-Bildern wurde eine Kreisform der Öldomänen angenommen. Diese Abbildung enthält neben den in Abbildung 4.7-10 gezeigten Daten auch die Ergebnisse aller weiteren Messungen des Systems.

Tabelle 6.2-3: Anfangsradien, Tropfenzahl und Reifungsraten der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion an Glas bei einem Ölanteil von 2 Gew.-%.

Anfangsradius [μm]	Tropfenzahl	Reifungsraten [$m^3 s^{-1}$]
0,49	238	$5,3 \cdot 10^{-23}$
0,57	182	$8,9 \cdot 10^{-23}$
0,47	157	$1,6 \cdot 10^{-23}$
0,48	176	$9,6 \cdot 10^{-23}$
0,55	159	$3,2 \cdot 10^{-23}$
0,67	127	$2,4 \cdot 10^{-22}$
0,65	151	$1,8 \cdot 10^{-22}$

6.3 TIRF-M Bilder des Tropfenwachstums bei 0,5 und 2 Gew.-% CTAB

Der optimale Konzentrationsbereich von CTAB in der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion für die Bildung von Öltropfen und deren Wachstum lag zwischen 1 und 1,5 Gew.-% bezogen auf den Gesamtemulgatoranteil (siehe Kapitel 4.7.5). Bei 0,5 und 2 Gew.-% trat die Reifung der Tropfen lediglich bei einer von 6 (0,5 Gew.-%) bzw. 5 (2 Gew.-%) Messungen auf. TIRF-M-Bilder dieser Messungen sind in Abbildung 6.3-1 und Abbildung 6.3-2 dargestellt.

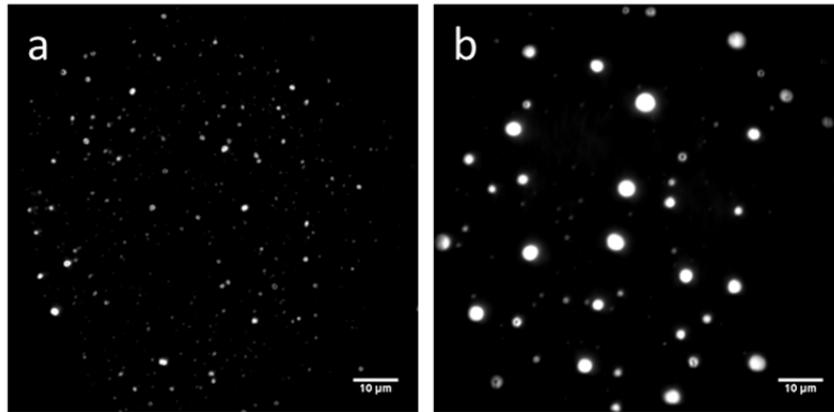


Abbildung 6.3-1: TIRF-M-Bilder der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion mit einem CTAB-Anteil von 0,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtemulgatorkonzentration und einem Ölteil von 0,02 Gew.-% an Glas. Gezeigt ist die Oberfläche zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Zugabe der Emulsion: (a) innerhalb 1 Minute und (b) nach 60 Minuten. Die Bilder wurden nach Anregung von Nilrot ($c = 10$ nM) bei 487 nm im grünen Spektralbereich aufgenommen.

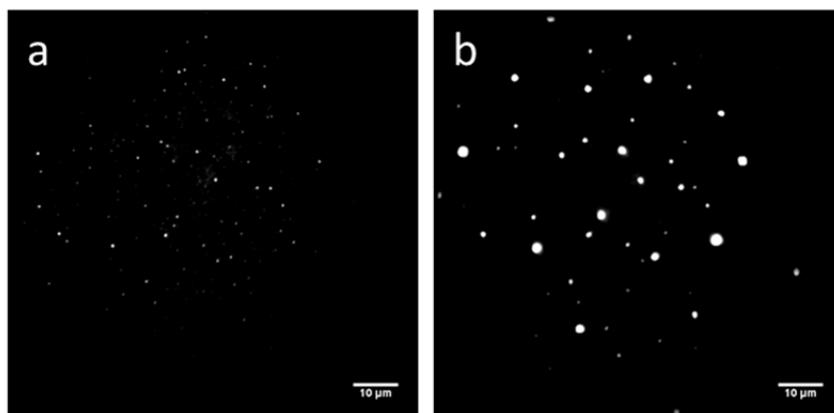


Abbildung 6.3-2: TIRF-M-Bilder der $C_{12}EO_4$ ($C_{16}H_{33}OH$, CTAB)-Nanoemulsion mit einem CTAB-Anteil von 2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtemulgatorkonzentration und einem Ölteil von 0,02 Gew.-% an Glas. Gezeigt ist die Oberfläche zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Zugabe der Emulsion: (a) nach 10 Minuten und (b) nach 60 Minuten. Die Bilder wurden nach Anregung von Nilrot ($c = 10$ nM) bei 487 nm im grünen Spektralbereich aufgenommen.

Präsentationen auf Konferenzen und Manuskripte

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits auf wissenschaftlichen Konferenzen veröffentlicht und fanden Eingang in Manuskripte geplanter Publikationen.

Posterbeitrag:

J. van Megen, A. Willmes, C. A. M. Seidel, W. von Rybinski, *High resolution imaging to study PIT-emulsions at the solid/liquid interface*, ECIS, Bordeaux/Frankreich, **2015**

Vortrag:

J. van Megen, R. Kühnemuth, C. A. M. Seidel, W. von Rybinski, *New insights into the stability of nanoemulsions and their interaction with solid surfaces: A combined fluorescence approach*, ACS Colloid and Surface Science Symposium, Boston/USA, **2016**

Manuskripte geplanter Publikationen:

Geplante Publikation 1:

Interaction of PIT-emulsions with solid surfaces: droplet nucleation and Ostwald ripening

J. van Megen, R. Kühnemuth, C. A. M. Seidel, W. von Rybinski

Abstract (basierend auf Kapitel 4.6-4.7):

The interaction of emulsions with macroscopic solid surfaces is of interest in many practical applications including pharmaceuticals, cosmetics, foods and lubricating processes. In all these applications the adsorption of the oil phase at the surface is needed. To optimize emulsion functionality in terms of the transport of active ingredients or lubricating properties it is necessary to control the adsorption structure at the solid/liquid interface by the use of appropriate emulsifier compositions.

In addition, for an emulsion to be applicable, it needs to be stable against phase separation. In this regard nanoemulsions are superior to conventional macroemulsions due to the smaller droplet sizes and thus a reduced rate of creaming or sedimentation especially for low-viscous systems. A common process for the preparation of nanoemulsions is the phase inversion

temperature (PIT) method, which utilizes the temperature dependent phase behavior of ternary systems of water (W), oil (O) and nonionic amphiphiles to produce O/W-emulsions with droplet radii below 100 nm. Besides oil droplets PIT-emulsions with alkyl polyglycoethers often contain liquid crystals. Thus interaction mechanisms must consider the presence of different colloidal structures within the emulsions.

In this study we addressed the structure of PIT-emulsions containing a lamellar liquid crystalline phase based on the nonionic surfactant C₁₂EO₄ at polar glass surfaces using total internal fluorescence microscopy (TIRF-M) and the fluorophore Nile red as fluorescent probe. Specific attention is given to the influence of the addition of ionic emulsifiers on the structure at the solid/liquid interface.

Nonionic nanoemulsions formed an extended adsorption layer at hydrophilic glass surfaces due to the adsorption of lamellar fragments. No adsorption of oil droplets could be detected. Those surface structures were supersaturated with oil as a result of the formation process according to the PIT method. The adsorptive mechanism is further supported by the use of small amounts of anionic SDS within the emulsifier mixture. TIRF-M-measurements of the nanoemulsion with SDS showed only a low affinity of hydrophobic Nile red towards the surface. Thus a lower density of surfactants due to the electrostatic repulsion between the negative charge of SDS and the glass surface can be concluded, which prevents the formation of an extended hydrophobic film. In the presence of small amounts of cationic CTAB within the emulsifier mixture a spontaneous phase separation at the surface occurred. During the separation process oil droplets were formed, which increased in size but decreased in amount as a function of time due to Ostwald ripening with a rate of $1.8 \pm 0.2 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ for the lowest and $1.0 \pm 0.3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ for the highest emulsion concentration. This is 5-6 orders of magnitude higher in comparison to the bulk phase ($4.3 \pm 2.6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), as determined by fluorescence correlation spectroscopy (FCS), and thus indicating diffusion of oil through the surface layer rather than the aqueous phase.

Phase separation at the surface could also be induced by subsequent addition of anionic SDS or CTAB to a previously formed purely nonionic adsorption layer. Thus, a mechanism of phase separation can be proposed in which a reduction in the energy barrier of droplet formation from lamellar structures due to the high spontaneous curvature of the ionic surfactants is involved. T

The results show that the structure of PIT-emulsions and the size of oil domains at solid surfaces can be controlled by the addition of suitable ionic surfactants.

Beiträge der Autoren:

- Planung der Forschung: JvM, WvR
- Durchführung der Experimente: JvM, RK
- Analyse und Interpretation der Daten: JvM, RK, WvR
- Erstellung und Überarbeitung des Manuskripts: alle Autoren

JvM	RK	CAMS	WvR
50%	20%	10%	20%

Detaillierter Beitrag von JvM:

- a) Herstellung der Emulsionen
- b) Durchführung der TIRF-M-Messungen
- c) Analyse der FCS- und TIRF-M-Daten
- d) Anwendung eines theoretischen Modells zur Beschreibung des Tropfenwachstums
- e) Schreiben des Manuskripts und Erstellung der Abbildungen

Geplante Publikation 2:

Study of the adsorption of surfactants from aqueous systems in mixtures with an oil phase on solid surfaces

J. van Megen, M. Bous, R. Kühnemuth, C. A. M. Seidel, W. von Rybinski

Abstract (basierend auf Kapitel 4.4.2-4.5):

The behavior of aqueous surfactant systems at solid surfaces in the presence of an oil phase is an important factor for the removal of liquid soil in washing and cleaning processes as well as for the ability of emulsions in cosmetics or pharmaceuticals to release active ingredients. As every metastable emulsion contains surfactants to prevent coalescence and aggregation of the droplets, interaction mechanisms of emulsions at solids must consider the adsorption of surfactants at the surface. To understand the mechanism of interaction of such systems information about the adsorption structure is needed.

In this study we applied atomic force microscopy (AFM) and total internal reflection fluorescence microscopy (TIRF-M) to examine the role of surfactants and the polarity of the solid surface on the adsorption structure of oil containing systems.

Nonionic surfactant $C_{12}EO_7$ forms half-cylindrical aggregates at the surface of nonpolar graphite. The cross sectional diameter of these aggregates is determined by two surfactant tail-to-tail oriented molecules, which are arranged parallel to the surface due to specific interaction of the alkyl chains with the graphite lattice. No change in adsorption structure was

observed upon the addition of a saturating amount of hexadecane to a micellar solution of the surfactant. This indicates that the adsorption structure is primarily determined by the interaction of the surfactants with the surface and solubilization of oil within the aggregates might only take place to such extent that the curvature of surface aggregates is not changed. Measurements of a nanoemulsion stabilized by a mixture of C_{13,15}EO₃ and C_{13,15}EO₇ yielded analogous half-cylindrical aggregates at graphite, an adsorption of oil droplets was not observed. This suggests a competitive adsorption mechanism between surfactant molecules and oil droplets. If the surface is completely covered by surfactants due to specific interactions, the adsorption of oil droplets is prevented by repulsive entropic interactions between the ethylene oxide units of the emulsifiers at the oil/water interface of the droplets and the surface.

AFM-measurements of the C_{13,15}EO₇/C_{13,15}EO₃-nanoemulsion at polar mica showed only a low adsorption density of surfactant aggregates with a surface excess close to 0. The number of surfactant aggregates in the bulk phase of the emulsion exceeded the number of oil droplets by about 2 orders of magnitude so that no oil domains were observed. Comparable results were obtained from the TIRF-M measurements of a conventional nonionic macroemulsion at glass. Only the use of small amounts of strongly adsorbing cationic CTAB in the emulsifier mixture resulted in the adsorption of individual oil droplets from the macroemulsion. It can be postulated that a CTAB monolayer renders the surface locally hydrophobic. At these hydrophobic domains, an attachment of oil droplets can occur, due to attractive hydrophobic interactions and a reduction in repulsive electrostatic interactions between the polar surface and the oil droplets.

The results show that the structure of surfactant systems at solid/liquid interfaces in the presence of an oil phase is strongly determined by the interaction of the surfactants with the surface and the polarity of the solid substrate. Oil droplets from emulsions only adsorb if repulsive interactions are suppressed. Modification of surface polarity by the use of strong adsorbing surfactants thus offers the possibility to control the attachment of oil rich domains.

Beiträge der Autoren:

- Planung der Forschung: JvM, WvR
- Durchführung der Experimente: JvM, MB
- Analyse und Interpretation der Daten: JvM, MB, RK, WvR
- Erstellung und Überarbeitung des Manuskripts: alle Autoren

JvM	MB	RK	CAMS	WvR
-----	----	----	------	-----

45%	15%	10%	10%	20%
-----	-----	-----	-----	-----

Detaillierter Beitrag von JvM:

- a) Herstellung der Proben
- b) Durchführung der AFM- und TIRF-M-Messungen
- c) Analyse der Mikroskopiebilder
- d) Schreiben des Manuskripts und Erstellung der Abbildungen

Geplante Publikation 3:

In situ study of the adsorption and aggregation of surface-active substances on solid surfaces by fluorescence microscopy

M. Bous, J. van Megen, R. Kühnemuth, S. Felekyan, C. A. M. Seidel, W. von Rybinski

Abstract: (basierend auf Kapitel 4.4-1):

In many studies on adsorption processes of surfactants on solid particles the issue of dispersion stability is only addressed by determining adsorbed amounts. Besides this the structure and nature of this adsorption layer have a high impact on dispersion stability. Herein, a method for direct visualization of hydrophobic domains of surfactant aggregates on solids is introduced. Using a polarity sensitive fluorophore surfactant aggregates attaching to surfaces of different polarity were studied via fluorescence microscopy. In the case of separate and long-time surfactant aggregate signals microscopy images were further analyzed using a super resolution approach in order to gain information about dye kinetics and localizations. Results are supplemented with observations from atomic force microscopy and adsorption isotherms. Thus, different surfactant adsorption types like homogenous bilayers and separate surfactant aggregates could be visualized for nonionic EO-PO-EO blockpolymers and low-molecular weight surfactants. Moreover, the hydrophobic domains of those adsorption layers in the nanometer scale could be further characterized.

Beiträge der Autoren:

- Planung der Forschung: MB, CAMS, WvR
- Durchführung der Experimente: MB, JvM
- Analyse und Interpretation der Daten: alle Autoren
- Erstellung und Überarbeitung des Manuskripts: alle Autoren

MB	JvM	RK	SF	CAMS	WvR
40%	15%	10%	10%	10%	15%

Detaillierter Beitrag von JvM:

- a) Durchführung der AFM-Messungen
- b) Analyse der AFM-Bilder

Danksagung

Die in dieser Arbeit vorgestellte Forschung wurde in der Zeit von Dezember 2013 bis Februar 2017 am Lehrstuhl für Molekulare Physikalische Chemie in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie der Kolloide und Grenzflächen der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Wolfgang von Rybinski für die ausgezeichnete Betreuung in den letzten Jahren bedanken. Zahlreiche Diskussionen über die Kolloid- und Grenzflächenchemie im Allgemeinen und Emulsions- und Tensidsysteme im Speziellen haben entscheidend zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen.

Besonderer Dank gilt auch Prof. Claus A. M. Seidel für die Möglichkeit, die experimentellen Untersuchungen an seinem Institut durchführen zu können und für die Übernahme des Koreferats. Hierdurch konnte ich von seiner großen Expertise vor allem auf dem Gebiet der Fluoreszenz profitieren.

Dr. Ralf Kühnemuth danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit bei den FCS-Messungen der Nanoemulsionen sowie seine unkomplizierte Hilfe bei Problemen und Fragestellungen jeglicher Art.

Ich möchte mich bei Maria Bous für die Einführung in die TIRF-Mikroskopie und Oberflächenpräparation sowie für viele hilfreiche Diskussionen bedanken.

Vor allem für die kurzfristige Anpassung von Analysesoftware an die Anforderungen in dieser Arbeit danke ich Dr. Suren Felekyan.

Bei Prof. Dr. Dieter Willbold möchte ich mich für die Bereitstellung des AFM bedanken.

Teilergebnisse zweier von mir betreuter Bachelorarbeiten fanden Eingang in diese Arbeit. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank Alexandra Willmes für die Durchführung und Auswertung von Lichtstreuungsmessungen sowie Untersuchungen zum Phasenverhalten von Emulsionen. Jasmin Koenzgen danke ich für Phasenuntersuchungen und FCS-Messungen wässriger Tensidlösungen. Die betreffenden Arbeiten sind an den entsprechenden Stellen gekennzeichnet.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die Dissertation mit dem Thema

„Untersuchung der Struktur und Dynamik feinteiliger Emulsionen an
fest/flüssig-Grenzflächen mittels hochauflösender Mikroskopie“

von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist sowie von mir in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht wurde.

Es existieren keine vorherigen Promotionsversuche.

Düsseldorf, den 02.08.2017

Julian van Megen